



**В.В. Гончаров, И.В. Москаленко, А.О. Пивень,
Е.А. Смирнов**

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО
ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ ДЛЯ СТУДЕНТОВ
БАКАЛАВРИАТА**

**Санкт-Петербург
2025**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**В.В. Гончаров, И.В. Москаленко, А.О. Пивень,
Е.А. Смирнов**
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО
ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ ДЛЯ СТУДЕНТОВ
БАКАЛАВРИАТА

ПРАКТИКУМ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО
по направлению подготовки 04.03.01, 18.03.01
в качестве практикума для реализации основных профессиональных
образовательных программ высшего образования бакалавриата

ИТМО

Санкт-Петербург
2025

Гончаров В.В., Москаленко И.В., Пивень А.О., Смирнов Е.А.,
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ ДЛЯ
СТУДЕНТОВ БАКАЛАВРИАТА– СПб: Университет ИТМО, 2025. – 26 с.

Рецензент(ы):

Елена Александровна Назарова, к.х.н., доцент, (квалификация «ординарный доцент»),
директор центра молекулярных и биологических систем Университета ИТМО.

В данном пособии описаны лабораторные работы по курсу химической кинетики. Целью пособия является приобретение междисциплинарных навыков в работе с базовыми физико-химическими методами, а также закрепление знаний, полученных в рамках курса «Химическая кинетика» и Физическая химия. Результатом изучения данного пособия будет ознакомление с техникой работ в лаборатории, а также оборудованием для анализа физико-химических свойств веществ и материалов, в том числе используемых при изучении кинетики химических процессов. Пособие предназначено для студентов химико-биологического кластера университета ИТМО, в том числе НОЦ Инфохимии, в рамках курса «Физическая химия» и «Химическая кинетика», а также может быть рекомендован студентам со специализацией в области естественных наук.

ИТМО

ИТМО (Санкт-Петербург) — национальный исследовательский университет, научно-образовательная корпорация. Альма-матер победителей международных соревнований по программированию. Приоритетные направления: ИТ и искусственный интеллект, фотоника, робототехника, квантовые коммуникации, трансляционная медицина, Life Sciences, Art&Science, Science Communication.

Лидер федеральной программы «Приоритет-2030», в рамках которой реализуется программа «Университет открытого кода». С 2022 ИТМО работает в рамках новой модели развития — научно-образовательной корпорации. В ее основе академическая свобода, поддержка начинаний студентов и сотрудников, распределенная система управления, приверженность открытому коду, бизнес-подходы к организации работы. Образование в университете основано на выборе индивидуальной траектории для каждого студента.

ИТМО пять лет подряд — в сотне лучших в области Automation & Control (кибернетика) Шанхайского рейтинга. По версии SuperJob занимает первое место в Петербурге и второе в России по уровню зарплат выпускников в сфере ИТ. Университет в топе международных рейтингов среди российских вузов. Входит в топ-5 российских университетов по качеству приема на бюджетные места. Рекордсмен по поступлению олимпиадников в Петербурге. С 2019 года ИТМО самостоятельно присуждает ученые степени кандидата и доктора наук.

© Университет ИТМО, 2025

© Гончаров В.В., Москаленко И.В., Пивень А.О., Смирнов Е.А., 2025

Содержание

Лабораторная работа №1. Определение концентрации синглетного кислорода при фотокаталитических процессах.....	4
Лабораторная работа №2. Вычисление переходного состояния химической реакции в квантовохимической программе ORCA	9
Лабораторная работа №3. Расчет кинетического изотопного эффекта для реакции отрыва атома водорода.....	15
Лабораторная работа №4. Вычисление кинетических параметров изоконверсионными методами	18

Лабораторная работа №1.

Определение концентрации синглетного кислорода при фотокаталитических процессах

Цель работы: определить стационарную концентрацию синглетного кислорода, образующегося при фотокатализе.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Фотокатализ был впервые обнаружен в 1972 году японскими учеными Фудзишимой и Хондой, которые показали, что диоксид титана (TiO_2) под действием ультрафиолетового света может разлагать воду на водород и кислород. Это открытие положило начало исследованиям в области фотокатализа. В 1990-х годах интерес к фотокаталитическим процессам резко возрос благодаря их потенциальному применению в экологических технологиях. Сегодня фотокатализ активно изучается и применяется в различных областях, включая энергетику, медицину и охрану окружающей среды.

Эти процессы широко используются для очистки воды и воздуха, уничтожения микроорганизмов и разложения органических загрязнителей. Одним из ключевых аспектов фотокатализа является образование активных форм кислорода (АФК), которые играют критическую роль в окислительных процессах.

Активные формы кислорода — это высокореакционные молекулы или радикалы, которые обладают сильными окислительными свойствами. Основные АФК, образующиеся в фотокаталитических процессах: гидроксильные радикалы ($\bullet\text{OH}$), супероксидные радикалы ($\bullet\text{O}_2^-$), пероксид водорода (H_2O_2), синглетный кислород ($^1\text{O}_2$).

Механизм фотокатализа начинается с поглощения света, когда фотон с энергией, равной или превышающей ширину запрещенной зоны полупроводника, поглощается, электрон из валентной зоны переходит в зону проводимости. Это создает электронно-дырочную пару (e^- и h^+). В результате этого на дырке (h^+) окисляется вода или гидроксильные группы (OH^-) на поверхности катализатора, образуя гидроксильные радикалы. Электрон (e^-) может восстанавливать молекулярный кислород (O_2), образуя супероксидный радикал. Супероксидный радикал может далее реагировать с протонами, образуя пероксид водорода, который также является активной формой кислорода. Под действием света или в

присутствии ионов металлов пероксид водорода может распадаться на гидроксильные радикалы.

Для определения синглетного кислорода обычно используется или метод флюоресценции, или метод спиновых меток. В первом случае определяется наличие синглетного кислорода по эмиссионному спектру испускания на длине волны 1280 нм, во втором случае в реакционную систему добавляется вещество, которое реагирует с синглетным кислородом с образованием стабильных радикалов. Последние можно относительно легко зафиксировать с помощью спектрометра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В качестве зондов чаще всего используется ТЕМП, при реакции которого с синглетным кислородом образуется нитроксильный радикал ТЕМПО (рис. 1.1).

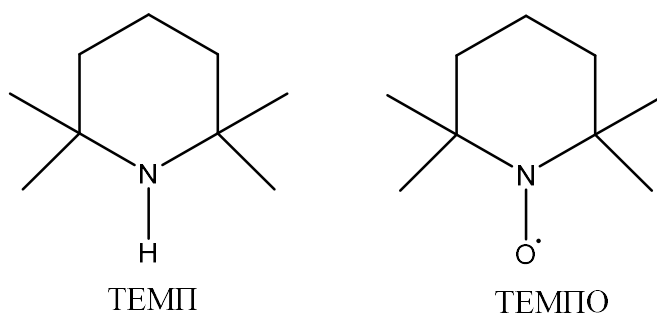
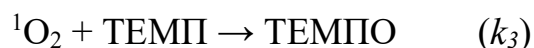
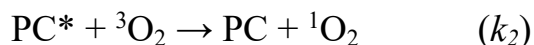


Рис. 1.1 Структуры ТЕМП и ТЕМПО

Для количественной оценки количества образовавшегося кислорода представим схему реакции фотокатализа с последующей реакцией ТЕМП с синглетным кислородом:



Поскольку в данном случае достигается квазистационарный режим по $[PC^*]$ и $[{}^1O_2]$, скорости по этим компонентам равны нулю, и их можно записать следующим образом:

$$\frac{d[PC^*]}{dt} = k_1[PC] - k_2[PC^*][{}^3O_2] = 0$$

$$\frac{d[{}^1O_2]}{dt} = k_2[PC^*][{}^3O_2] - k_3[\text{ТЕМП}][{}^1O_2] = 0$$

Откуда получаем значения $[{}^1O_2]$:

$$[{}^1O_2] = \frac{k_1[{}^3O_2]}{k_3[ТЕМП]} \quad (1.1)$$

Скорость суммарной реакции равна скорости образования ТЕМРО:

$$\frac{d[ТЕМРО]}{dt} = k_3[ТЕМП][{}^1O_2] \quad (1.2)$$

После подстановки $[{}^1O_2]$ в уравнение получается:

$$\frac{d[ТЕМРО]}{dt} = k_1[PC] \quad (1.3)$$

Таким образом, для оценки образовавшегося 1O_2 нам необходима скорость образования ТЕМРО, k_3 из литературных данных можно оценить в $10^5 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перечень используемого оборудования и средств измерений

Необходимое оборудование:

- ЭПР спектрометр;
- Весы
- Пипетка на 1 мл и 200 мкл
- Источник света на 360 нм и 405 нм.

Необходимые реактивы:

- Толуол
- Фотокатализатор: оксид титана (рутил), g-C₃N₄, оксид цинка.
- ТЕМП.

Указание по технике безопасности

- 1) Необходимо быть осторожным при использовании источников света, не подвергать органы зрения длительному воздействию данными источниками света.
- 2) Работа с органическими веществами и растворителями требует соблюдения правил ТБ и ПБ, в частности, работу необходимо проводить под тягой.
- 3) Остатки органических веществ следует утилизировать в специальные ёмкости с пометкой «Орг. слив»

Порядок выполнения работы

- 1) Необходимо взвесить около 20-25 мг изучаемого фотокатализатора в кварцевые кюветы для ЭПР-спектрометра. С кюветами необходимо обращаться с осторожностью: держать только за верхнюю часть и не допускать ударов.

- 2) Приготовить 500 мкл раствора ТЕМП в толуоле (соотношение 1:9).
- 3) Передать раствор и ампулу преподавателю.
- 4) Первоначально снимается спектр фотокатализатора.
- 5) Добавляется раствор ТЕМП объемом 100 мкл. Снимается спектр для оценки примесной концентрации ТЕМПО.
- 6) На ЭПР спектрометре выбирается режим “Field-Delay” и проводится съемка с шагом 1-2 минуты на протяжении 15-20 мин. При этом образец облучается через смотровое окно спектрометра одним из источников света (405 нм или 360 нм).
- 7) По окончании эксперимента необходимо выключить источник света.

Обработка результатов измерений

Для решения задачи по определению концентрации синглетного кислорода необходимо выполнить следующие шаги:

- 1) Определение концентрации нитроксильных радикалов. В процессе фотокатализа образуются нитроксильные радикалы, концентрация которых может быть определена с использованием данных спектроскопии. Интенсивность сигналов нитроксильных радикалов пропорциональна их концентрации. Используя калибровочную кривую, можно перевести значения интенсивности в соответствующие концентрации.
- 2) Построение графика зависимости концентрации нитроксильных радикалов от времени. На основе полученных данных строится график, зависимости изменение концентрации нитроксильных радикалов во времени.
- 3) Определение скорости образования нитроксильных радикалов. Первая производная от зависимости концентрации нитроксильных радикалов по времени даёт скорость их образования.
- 4) Расчёт стационарной концентрации синглетного кислорода. Подставив значение скорости образования нитроксильных радикалов (например, для ТЕМПО) в соответствующее уравнение (уравнение 1.1), можно вычислить стационарную концентрацию синглетного кислорода.

Результаты работы

- 1) В отчете необходимо привести расчеты квазистационарную концентрацию синглетного кислорода.

Контрольные вопросы

- 1) Каковы условия квазистационарности и квазиравновесия?
- 2) Опишите механизмы фотокатализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еремин В. В. и др. Основы физической химии. Учебник в 2-х частях. –М.: Лаборатория знаний – 2019
2. Эмануэль Н. М., Кузьмин М. Г. (ред.). Экспериментальные методы химической кинетики. – МГУ, 1985.

Лабораторная работа №2.

Вычисление переходного состояния химической реакции в квантовохимической программе ORCA

Цель работы: рассчитать переходное состояние для реакции отрыва атома водорода от углеводорода.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Скорость химической реакции определяется энергией активации (E_a) – минимальной энергией, которой должны обладать частицы реагентов для протекания реакции (рис. 2.1). Первой теорией, количественно связавшей скорость реакции с E_a , стала теория активных соударений (ТАС). Согласно ТАС, реакция происходит только в случае, когда сталкивающиеся молекулы не только обладают достаточной энергией, превышающей E_a , но и правильно ориентированы в пространстве относительно друг друга. Хотя ТАС успешно объясняет зависимость скорости реакции от температуры, описываемую уравнением Аррениуса, эта модель является существенным упрощением. Она рассматривает частицы как твердые сферы и не учитывает сложные процессы перераспределения электронной плотности и изменения геометрии ядер, происходящие во время столкновения.

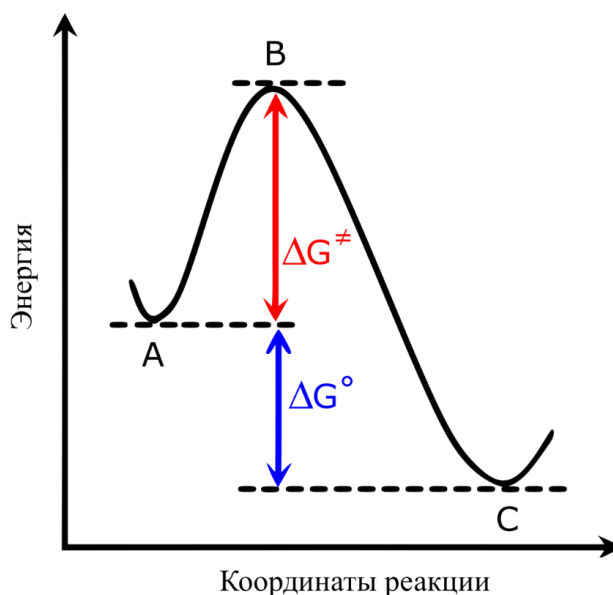


Рис. 2.1 Энергия активации для реакции $A \rightarrow C$, вещество В является переходным состоянием (ПС).

Более глубокое понимание механизма реакции предоставляет теория переходного состояния (ТПС), или теория активированного комплекса. ТПС рассматривает реакционный путь как непрерывное изменение геометрии системы на многомерной поверхности потенциальной энергии (ППЭ), где реагенты и продукты соответствуют минимумам энергии. Согласно ТПС, на пути между реагентами и продуктами существует особое состояние системы – переходное состояние (ПС). Это состояние соответствует седловой точке первого порядка на ППЭ. Принципиальное отличие ТПС от ТАС заключается в рассмотрении не просто столкновения частиц, а формирования нестабильного активированного комплекса, существующего вблизи седловой точки и способного эволюционировать как в продукты, так и обратно в реагенты.

Критерием идентификации переходного состояния является наличие мнимой частоты. Это фундаментальное свойство вытекает из математического описания седловой точки. В то время как для стабильной молекулы в минимуме ППЭ все колебательные степени свободы характеризуются положительной кривизной, что проявляется в виде положительных колебательных частот, переходное состояние представляет собой точку, являющуюся минимумом по всем координатам, кроме одной. Эта единственная координата, называемая координатой реакции, соответствует максимуму энергии. Вдоль нее система неустойчива: малейшее смещение приводит к «спуску» в минимум реагентов или продуктов. Математически отрицательная кривизна ППЭ вдоль этого направления приводит к появлению мнимой частоты при решении уравнения колебаний. Таким образом, наличие ровно одной мнимой (отрицательной) частоты служит строгим критерием, подтверждающим, что найденная структура является переходным состоянием. Визуализация колебания, соответствующего этой мнимой частоте, демонстрирует движение атомов, точно совпадающее с предполагаемым механизмом реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перечень используемого оборудования и средств измерений

Необходимое оборудование:

- Компьютер с установленными программами ORCA и Avogadro.

Порядок выполнения работы

Для моделирования переходного состояния реакции отрыва атома водорода гидроксильным радикалом от углеводорода ($\bullet\text{OH} + \text{C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \bullet\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) необходимо выполнить следующую последовательность расчетных этапов.

Первым этапом является оптимизация геометрии реагентов и продуктов. Данная процедура необходима для нахождения равновесной конфигурации ядер,

соответствующей минимуму на поверхности потенциальной энергии. Полученные точные геометрии и значения энергий стабильных соединений служат референсными точками для последующего расчета энергетического профиля реакции.

После этого выполняется прямой поиск переходного состояния. Этот расчет нацелен на нахождение геометрии, соответствующей седловой точке первого порядка на поверхности потенциальной энергии. Для успешного проведения расчета требуется задать начальное предположение о структуре переходного состояния, в котором расстояния между атомами углерода, водорода и кислорода, участвующими в реакции, являются промежуточными между их значениями в реагентах и продуктах.

Критически важным этапом верификации найденной структуры является расчет колебательных частот (Frequency Analysis). Целью этого расчета является проверка характера стационарной точки. Для реагентов и продуктов, находящихся в минимуме энергии, результатом расчета должны быть исключительно положительные колебательные частоты. Ключевым критерием для идентификации переходного состояния является наличие ровно одной мнимой (отрицательной) частоты. Наличие такой частоты свидетельствует об отрицательной кривизне поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции. Визуализация соответствующей этой частоте нормальной моды должна демонстрировать атомные смещения, соответствующие элементарному акту реакции – одновременному разрыву связи C-H и образованию связи O-H.

Для окончательного подтверждения того, что найденное переходное состояние корректно соединяет предполагаемые реагенты и продукты, проводится расчет внутренней координаты реакции (IRC – Intrinsic Reaction Coordinate). Этот расчет трассирует путь наименьшей энергии от седловой точки в обоих направлениях, "спускаясь" к минимумам, соответствующим реагентам и продуктам. Успешное завершение IRC-расчета, где конечные точки пути соответствуют оптимизированным геометриям реагентов и продуктов, является окончательным доказательством корректности локализации переходного состояния.

В данном методическом пособии мы не будем обсуждать работу (установка и запуск файлов) в программе Orca и Avogadro, отметим лишь частные особенности составления нужных входных файлов. За подробными инструкциями в вопросах установки данных программ читатель может обратиться к методичке [1].

Теперь напишем входные файлы для постановки расчета.

1) Для оптимизации геометрии исходных веществ необходимо создать следующие входные файлы для углеводорода и радикала. Пример входного файла для углеводорода показан на рисунке 2.2.

```

! B3LYP def2-SVP C
* xyz 0 1
C  0.0000000  0.0000000
H  0.0000000  0.0000000

```

Рис. 2.2 Пример входного файла для расчета оптимизации структуры и частот на примере метана.

Давайте разберем представленный на рис. 2.2 пример. В верхней части мы видим символ «!» с которого должна начинаться строка с основными директивами расчета. Далее идет метод расчета (B3LYP) и базисный набор (def2-SVP). Следующие две команды запускают оптимизацию структуры (OPT) и частотный анализ (FREQ). Строчкой ниже начинается блок заданными координатами, он начинается и заканчивается с символа «*» (это не всегда так, если вы задаете структуру через файл, то вы не должны закрывать этот блок спецсимволом). Для задания координат с помощью декартовых координат необходимо привести ключевое слово xyz (или xyzfile, если вы хотите загрузить координаты из файла). После ключевого слова мы должны задать заряд (в данном случае 0) и мультиплетность (вычисляется по формуле $(2S+1)$, где S – это спин системы, для данной системы мультиплетность равна 1, для радикала она равна 2). Теперь вы можете создать аналогичные файлы для остальных частиц, наиболее удобно создать структуры в программе Avogadro.

2) Необходимо создать входной файл с предположительной геометрией переходного состояния. Это самая сложная часть. Геометрию можно приблизительно построить в визуализаторе (например, Avogadro), «приблизив» радикал •ОН к атому Н в CH₄. Связь С-Н должна быть удлинена, а связь О-Н – почти сформирована. Примерный вариант подобного входного файла представлен на рисунке 2.3.

```
! B3LYP def2-SVP OPTTS FREQ
* xyz 0 2
C 0.000000 0.000000 0.000000
H 0.000000 0.000000 1.100000
H 1.026719 0.000000 -0.363333
```

Рис. 2.3 Пример входного файла для расчета переходного состояния.

3) Для проведения IRC-расчета необходимо создать входной файл, в первой строке которого указана директива IRC, а в блоке координат — геометрия, полученная в результате успешного расчета переходного состояния (файл с расширением, например, .xyz).

4) Запустите расчеты на компьютере. Убедитесь, что в настройках расчета указано сохранение результатов в выходной файл (логи) с соответствующим расширением (например, .out или .log)

5) Для анализа результатов необходимо открыть выходной файл (обычно *.log или *.out) и проверить следующие параметры: а) Убедитесь, что в конце есть надпись *****ORCA TERMINATED NORMALLY*****; б) Анализ файлов частот: для реагентов/продуктов убедитесь, что в файле .out в разделе VIBRATIONAL FREQUENCIES все частоты положительны, а для ПС есть только одна мнимая частота (обозначается как *****imaginary mode***** или с отрицательным числом, например, -1500.56 cm^{-1}). Визуализация этой моды должна показывать движение, соответствующее разрыву связи С-Н и образованию связи О-Н.

6) Теперь мы должны рассчитать энергию активации, для этого в файле .out найдите строку FINAL SINGLE POINT ENERGY. Это полная электронная энергия молекулы в атомных единицах (Хартри). Запишите энергии для всех видов: $E(\text{CH}_4)$, $E(\bullet\text{OH})$, $E(\text{ПС})$, $E(\text{H}_2\text{O})$, $E(\bullet\text{CH}_3)$. Энергия активации равна разности энергии переходного состояния и энергии реагентов:

$$E_a = E(\text{ПС}) - [E(\bullet\text{OH}) + E(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})]$$

Значения энергии приведены в единицах Хартри. Переведите результат в кДж/моль ($1 \text{ Ха} = 2625,5 \text{ кДж/моль}$).

7) Расчет теплового эффекта проводится согласно закону Гесса.

Результаты работы

1) Таблицы с найденными энергиями (в Хартри и кДж/моль).

- 2) Рисунок с оптимизированной геометрией переходного состояния (укажите ключевые длины связей, С-Н и О-Н).
- 3) Изображения мнимой частоты ПС.
- 4) Значения E_a и ΔH . Сравните полученное значение E_a с литературными данными.

Контрольные вопросы

- 1) Почему расчет колебательных частот является обязательным шагом при характеристике переходного состояния?
- 2) Что такое мнимая частота и какой физический смысл она имеет?
- 3) Как можно улучшить точность расчета энергии активации (какие методы и базисные наборы использовать далее)?
- 4) Для чего проводится расчет IRC (Intrinsic Reaction Coordinate)?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков А.С., Ботнар А.А., Ермолин Д.В., Скорб Е.В. Применение программных пакетов Avogadro, ORCA, Putty, WinSCP и CREST для выполнения квантово-химических расчётов: учебное пособие. - Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2024. - 36 с. - экз.
2. Еремин В. В. и др. Основы физической химии. Учебник в 2-х частях. –М.: Лаборатория знаний – 2019

Лабораторная работа №3.

Расчет кинетического изотопного эффекта для реакции отрыва атома водорода

Цель работы: рассчитать первичный изотопный эффект для реакции отрыва атома водорода от углеводорода.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Кинетические изотопные эффекты (КИЭ) – это изменения скорости химической реакции, вызванные замещением атома в молекуле на его изотоп. Данное явление обусловлено влиянием массы ядра на колебательные частоты молекулы и вероятность туннельного эффекта через энергетический барьер.

КИЭ находят широкое применение для установления механизмов реакций, особенно в случаях, когда происходит разрыв или образование связи с участием замещаемого атома. Наибольший эффект наблюдается для легких элементов, относительное изменение массы изотопов у которых значительно. Наиболее ярким примером является первичный кинетический изотопный эффект водорода/дейтерия (k_H/k_D), где различие в массе в два раза приводит к величине эффекта от 2 до 10 при комнатной температуре, что легко поддается экспериментальному измерению.

Физической основой КИЭ является разница в нулевых колебательных энергиях (ZPE) связей, включающих легкий и тяжелый изотопы. Эта разница по-разному изменяется при переходе от реагентов к переходному состоянию, что и приводит к различию в эффективных энергиях активации. Количественное описание КИЭ дается в рамках статистической термодинамики и теории переходного состояния, где изменение массы изотопа влияет на колебательные частоты и, соответственно, на колебательные статистические суммы реагентов и активированного комплекса. Подробное теоретическое обоснование можно найти в учебнике [1].

Саму величину КИЭ можно вычислить, используя для этого значение энергии Гиббса переходного состояния. Формула будет выглядеть следующим образом:

$$KIE = \frac{k_H}{k_D} = e^{-(\Delta G_H^\ddagger - \Delta G_D^\ddagger)/RT}$$

В предыдущей лабораторной работе мы уже получили переходное состояние для реакции отрыва атома водорода от углеводорода, теперь мы можем использовать ORCA для квантово-механического прогнозирования КИЭ и использовать эти данные для дальнейшего исследования химической реактивности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

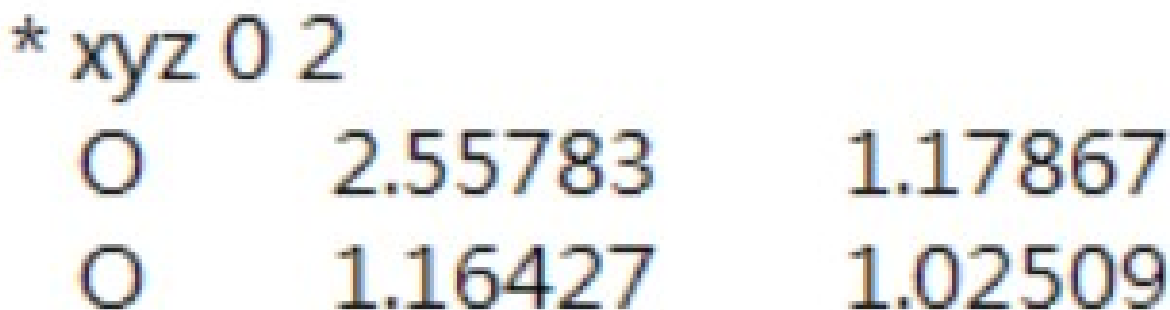
Перечень используемого оборудования и средств измерений

Необходимое оборудование:

- Компьютер с установленными программами ORCA и Avogadro.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1) Возьмем входные файлы из предыдущей лабораторной работы и добавим после координат атомов, которые нам необходимо заменить на изотоп, латинскую букву М и значение атомарной массы изотопа (рис. 3.1). Какие именно изотопы необходимо поменять, укажет преподаватель. Таким образом вы должны будете посчитать оптимизацию и частотный анализ (ключевые слова OPT FREQ) для продуктов и реагентов и частотный анализ для переходного состояния (FREQ).



```
* xyz 0 2
O      2.55783      1.17867
O      1.16427      1.02509
```

Рис. 3.1 Пример указания изотопа дейтерия (масса 2) для атома водорода во входном файле ORCA.

- 2) Запустите полученные файлы в программе Orca.
- 3) Для анализа результатов необходимо открыть выходной файл (обычно *.log или *.out) и проверить следующие параметры: а) Убедитесь, что в конце есть надпись ******ORCA TERMINATED NORMALLY******; б) Анализ файлов частот: для реагентов/продуктов убедитесь, что в файле .out в разделе VIBRATIONAL FREQUENCIES все частоты положительны, а для ПС есть только одна мнимая частота; в) выпишите значения полученных энергий Гиббса (раздел GIBBS FREE ENERGY).
- 4) Рассчитать разности энергий Гиббса активации для реакций с водородом и дейтерием ($\Delta G_H^\ddagger$ и $\Delta G_D^\ddagger$) и по приведенной формуле вычислить величину КИЭ.

Контрольные вопросы

- 1) Объясните, почему величина k_H/k_D обычно больше 1 для реакции отрыва водорода?
- 2) Как может повлиять энтропийная составляющая на величину изотопного эффекта в реакциях отрыва водорода?
- 3) В каких случаях энтропийный вклад в КИЭ может стать определяющим?

4) Предложите, как изменится величина КИЭ при учете эффекта туннелирования, и можно ли оценить этот эффект методами DFT?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа. – 1982.
2. Еремин В. В. и др. Основы физической химии учебник в 2-х частях. –М.: Лаборатория знаний – 2019

Лабораторная работа №4.

Вычисление кинетических параметров изоконверсионными методами

Цель работы: с помощью изоконверсионных методов определить механизм и рассчитать энергию активации и предэкспоненциальный множитель для реакции разложения.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В некоторых промышленных и исследовательских задачах (особенно часто такие задачи возникают при изучении полимеров и нефтематеринских пород) необходимо определять кинетические параметры процессов при различных температурах. Определять энергии активации для большого количества температур может оказаться утомительным и малопродуктивным. Поэтому применяют неизотермические методы. Для получения первичных данных чаще всего используются приборы термического анализа, такие как ДСК и ТГА. Они способны нагревать образец с одинаковой скоростью, что позволяет за сравнительно короткое время изучить процессы в интересующих диапазонах температур. В данной работе студентам предлагается ознакомиться с так называемыми изоконверсионными методами химической кинетики.

Как известно, скорость какого-нибудь процесса (R) будет описываться следующим уравнением:

$$R = \frac{dx}{dt} = k \cdot f(x) \quad (4.1)$$

Здесь x – доля (конверсия) прореагировавшего вещества (безразмерная величина), t – время (сек), k – константа скорости (размерность зависит от механизма реакции, для первого порядка сек^{-1}), $f(x)$ – функция, зависящая от механизма реакции. Как видно, уравнение (4.1) является простейшим дифференциальным уравнением, при этом решить данное уравнение можно при помощи метода разделяющихся переменных:

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{f(x)} = \int_0^t k \cdot dt \quad (4.2)$$

Принято обозначать функцию $\int \frac{dx}{f(x)}$ как $g(x)$. Для самых распространенных механизмов [1] известны $f(x)$ и $g(x)$ (таб. 4.1).

Таблица 4.1 Основные кинетические модели неизотермической кинетики.

Механизм	Обозначение	$f(x)$	$g(x)$
Первый порядок	F1	$(1-x)$	$-\ln(1-x)$
Второй порядок	F2	$(1-x)^2$	$\frac{1}{1-x} - 1$
Третий порядок	F3	$(1-x)^3$	$(\frac{1}{(1-x)^2} - 1) \cdot 0.5$
Одномерная диффузия	D1	$0.5x$	x^2
Двухмерная диффузия	D2	$[-\ln(1-x)]^{-1}$	$[(1-x)\ln(1-x)] + x$
Трехмерная диффузия	D3	$\frac{3(1-x)^{2/3}}{2(1-(1-x)^{1/3})}$	$-[1-(1-x)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein	D4	$\frac{3}{2}(1-x)^{-2} - 1$	$1 - \frac{2x}{3} - (1-x)^{2/3}$
Контакт на поверхности	R2	$2(1-x)^{1/2}$	$1 - (1-x)^{1/2}$
Контакт в объеме	R3	$3(1-x)^{2/3}$	$1 - (1-x)^{2/3}$
Power law	P2	$2x^{1/2}$	$x^{1/2}$
Power law	P3	$3x^{2/3}$	$x^{1/3}$
Power law	P4	$4x^{3/4}$	$x^{1/4}$
Avarami-Erofe'ye	A2	$2(1-x)[- \ln(1-x)]^{1/2}$	$[- \ln(1-x)]^{1/2}$
Avarami-Erofe'ye	A3	$3(1-x)[- \ln(1-x)]^{2/3}$	$[- \ln(1-x)]^{1/3}$
Avarami-Erofe'ye	A4	$4(1-x)[- \ln(1-x)]^{3/4}$	$[- \ln(1-x)]^{1/4}$

Константа скорости будет зависеть от температуры по закону Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.3)$$

Здесь A – предэкспоненциальный множитель (имеет размерность константы скорости), E_a – энергия активации (либо Дж или ккал), R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К) или $1,987 \cdot 10^{-3}$ ккал/(моль·К)), T – температура в кельвинах.

Расчет кинетических параметров описан в рекомендациях Международной конфедерации термического анализа и калориметрии. Основная задача данных методов заключается в нахождении энергии активации и предэкспоненциального множителя при закреплённом значении конверсии. Наиболее часто применяются методы Фридмана (Friedman method), KAS (Kissinger, Akahira, and Sunose), OFW (Ozawa, Flynn, Wall) (таб. 4.2). Эти методы подразумевают изучение образцов на 3-5 скоростях нагрева (D , °C/мин) и дальнейшую их обработку при фиксированных конверсиях. Для определения энергий активации строятся графики в координатах, указанных в таблице 4.2. Производная будет равна отношению $\frac{E_a}{R}$, а из отсечения на оси Y можно вычислить предэкспоненциальный множитель. Для установления механизма необходимо использовать метод Criado (механизм определяется по сходству экспериментальной кривой, построенной в координатах, указанных в таб. 4.2, с теоретическими кривыми, рассчитанными с использованием данных таб. 4.1).

Таблица 4.2 Основные изоконверсионные методы.

Метод	Уравнение	Y	X
Friedman	$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln\left(D \cdot \frac{dx}{dT}\right) = \ln[Af(x)] - \frac{E}{RT}$	$\ln\left(D \cdot \frac{dx}{dT}\right)$	$\frac{1}{T}$
KAS	$\ln\left(\frac{D}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{g(x)E}\right] - \frac{E}{RT}$	$\ln\left(\frac{D}{T^2}\right)$	$\frac{1}{T}$
OFW	$\ln(D) = \ln\left[\frac{AR}{g(x)E}\right] - \frac{E}{RT}$	$\ln(D)$	$\frac{1}{T}$
Criado	$y(x) = \frac{f(x)g(x)}{f(0.5)g(0.5)} = \left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2 \left(\frac{dx/dt}{(dx/dt)_{0.5}}\right)$	$y(x)$	x

ХОД РАБОТЫ

- 1) Необходимо скачать данные, <https://disk.yandex.ru/d/dzfbXcGnUMDTxw>.
- 2) Для изучения предлагается взять пик S_2 (рис. 4.1). Ориентировочные температуры данного процесса 300-500 °C.

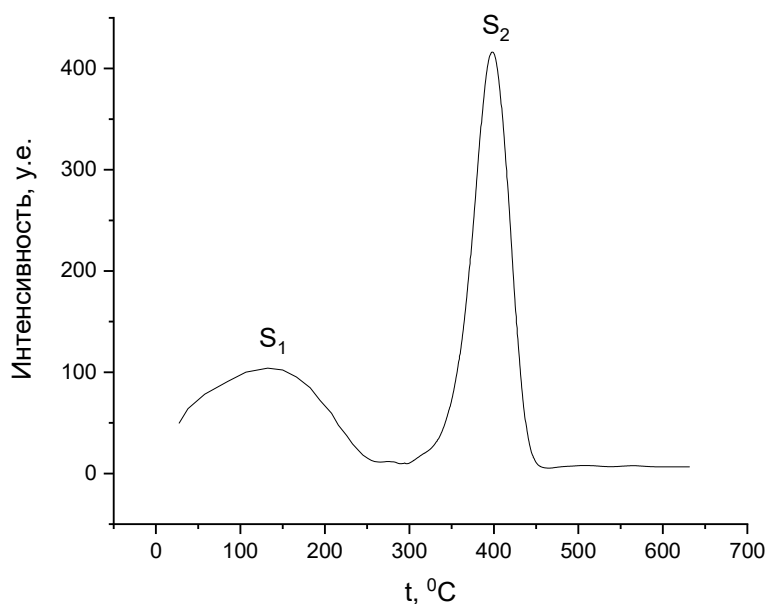


Рис. 4.1 Пример термограммы.

- 3) Необходимо выбрать данные для пика S_2 для каждой из скоростей нагрева. Рекомендуется первоначально построить график экспериментальных данных.
- 4) Для нахождения конверсии (x) необходимо проинтегрировать и нормализовать (разделить на максимальное значение) пик S_2 . Пример графика конверсии от температуры приведен на рис. 4.2.

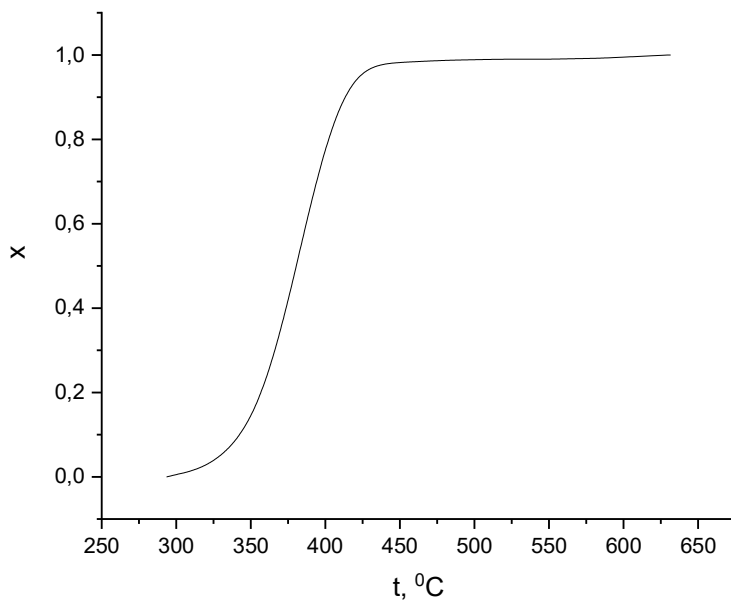


Рис. 4.2 Зависимость конверсии от температуры.

- 5) Необходимо выписать значения температур для выбранных конверсии (обычно выбирают конверсии от 0,1 до 0,9 с шагом в 0,1).
- 6) Продифференцировав полученный в п. 4 график, мы получим зависимость $\frac{dx}{dT}$ от температуры. Теперь мы можем определить скорость при закрепленных конверсиях (соответственно это значение оси ординат при выявленных в п. 5 температурах). Выпишем и эти значения.
- 7) Повторяем п. 3-6 для каждой скорости нагрева.
- 8) Обработать данные в координатах для каждой конверсии, указанных в таблице 4.2. Вычислить энергию активации для каждой из конверсий.
- 9) Для определения механизма строится график по методу Criado (таб. 4.2) и сравнить их с теоретическими моделями (для этого берутся функции из таб. 4.1).
- 10) С учетом механизма определить значения предэкспоненциальных множителей.

Результаты работы

- 1) В отчете необходимо привести расчеты, механизм, энергии активации и предэкспоненциальные множители.

Контрольные вопросы

- 1) Будет ли отличаться результат измерений, если начальная температура для разных скоростей нагрева будет различной?
- 2) Оцените величину ошибки при неправильном определении температуры.
- 3) Оцените величину ошибок при определении предэкспоненциального множителя при ошибочном определении механизма реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Thermochim. Acta. 2011. V. 520, № 1–2. P. 1–19.
2. Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo Maria Laura, Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., Sunol J. J. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations // Thermochim. Acta. 2014. T. 590. C. 1–23.
3. Vyazovkin S., Burnham A. K., Favergeon L., Koga N., Moukhina E., Pérez-Maqueda L. A., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics // Thermochim. Acta. 2020. V. 689. P. 178597.

Гончаров Вячеслав Вячеславович

Москаленко Иван Владимирович

Пивень Анастасия Олеговна

Смирнов Евгений Алексеевич

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ ДЛЯ СТУДЕНТОВ БАКАЛАВРИАТА

Практикум

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, литер А