

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

факультет здоров'я людини

Лекції з дисципліни

ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Розділ: ПРИНЦИПИ ОБЧИСЛЮВАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА

МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

(електронне видання)

ЗАТВЕРДЖЕНО:

на засіданні кафедри

фармації, виробництва та технологій

протокол № 12 від 27.05.2025 р.

Київ 2025

УДК 546

Лекції з дисципліни «Загальна неорганічна хімія (Розділ: Принципи обчислювальної хімії та молекулярного моделювання)» спеціальності 226 Фармація, промислова фармація (електронне видання) / Укл. Кондратов С.О.— Київ: Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2025. – 111 с.

Лекції призначені для поглибленого вивчення розділів Загальної хімії.

Розглянуті питання будови речовини, основ хімічної термодинаміки, рівноважних процесів та основ хімічної кінетики на основі сучасних принципів обчислювальної хімії та молекулярного моделювання; наведені приклади розв'язання задач та методами з використанням комп'ютерних технологій.

Укладач:

д.х.н., проф. Кондратов С.О.

Рецензент:

д.т.н., проф. Тарасов В.Ю.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
ЛЕКЦІЯ №1. БУДОВА РЕЧОВИНИ ТА МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ	7
1.1 Основні поняття квантової механіки. Квантової хімії.....	8
1.2 Будова атому. Атомні орбіталі. Квантові числа	14
1.3. Перекриття орбіталей. Хімічний зв'язок.	19
1.4. Метод молекулярних орбіталей	21
1.4.1. Базові поняття.....	21
1.4.2. Матричне уявлення молекул	28
1.5 Метод молекулярних орбіталей Хюккеля (метод МОХ)	33
1.5.1 Варіаційний принцип.....	33
1.5.2 Розрахунки за методом Хюккеля	36
1.6 Електронні характеристики молекул, що можна розрахувати методом МОХ	38
1.7 ІНТЕРПРЕТАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОЗРАХУНКІВ	40
1.7.1 Графічне зображення молекулярних орбіталей	41
1.7.2. Ефекти кон'югації.....	42
1.7.3 Альтернантні системи	45
1.7.4. Ароматичність. Правило Хюккеля.....	48
1.7.5 МО і реакційна здатність.....	50
КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ.....	52
ЛІТЕРАТУРА.....	55
ЛЕКЦІЯ №2. ТЕРМОДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІ ХІМІЧНА РІВНОВАГА ТА ЇЇ	
РОЗРАХУНКИ	56
2.1 Поняття швидкості та рівноваги хімічних реакцій.....	56
2.2 Укладання рівнянь рівноваги	59
2.3 ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ І МЕТОДІВ РОЗВ'ЯЗАННЯ НЕЛІНІЙНИХ РІВНЯНЬ	61
2.3.1. Відокремлення коренів.....	61
2.3.2. Особливості й методи розв'язанні нелінійних рівнянь.....	66
2.3.3 Алгоритм Ньютона-Рафсона.....	67
2.3.4 Системи нелінійних рівнянь. Метод найменших квадратів	68
2.4 РОЗРАХУНОК РІВНОВАЖНИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ КОМПОНЕНТІВ ПРОСТИХ РЕАКЦІЙ ЗА ДОПОМОГОЮ КОНСТАНТ РІВНОВАГИ	72
2.5 РОЗРАХУНОК СИСТЕМ РІВНОВАГ.....	78
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ	81
ЛІТЕРАТУРА.....	82

ЛЕКЦІЯ №3. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ	83
3.1 Поняття динамічної моделі. Мікро і макрокінетика	83
3.2 Швидкість хімічної реакції.....	86
3.2.1 Кінетичні криві	86
3.2.2 Поняття швидкості хімічної реакції	87
3.2.3 Типи хімічних реакцій	88
3.2.4 Залежність швидкості від концентрацій реагентів. Константи швидкості і порядок реакції.	90
3.2.5 Залежність констант швидкості від температури. Енергія активації	94
3.3 Моделювання мікрокінетики складних хімічних реакцій.	99
3.3.1 Прямі й зворотні задачі	99
3.3.2 Побудова кінетичних рівнянь, виходячи з механізму реакції	99
3.3.3 Метод стаціонарних концентрацій	102
3.4. ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНИХ РІВНЯНЬ	105
3.4.1 Основні визначення. Задача Коші	105
3.4.2 МЕТОД ЕЙЛЕРА	106
3.5 ЗАКЛЮЧНІ ЗАУВАЖЕННЯ	107
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ	108
ЛІТЕРАТУРИ.....	110

ВСТУП

Сучасною тенденцією в розвитку природничих наук є їх “математизація” - широке проникнення методів математики, інформатики і обчислювальної техніки у дослідження у різноманітних галузях хімічних наук. На теперішній час без широкого використання методів математичного моделювання, прикладної статистики неможливо уявити собі розробки нових ліків і фармацевтичних препаратів, доказу їх дії на організм (доказова медицина і фармакологія), розробки нових хімічних матеріалів, розробка ефективних технологій хімічних речовин. За останні 50 років на стику хімії, математики та інформатики з’явилися такі сучасні наукові напрямки, як:

комп’ютерна хімія — наука, що вивчає методами квантової механіки і молекулярного моделювання будову і реакційну здатність органічних і неорганічних сполук. Вона, наприклад, дозволяє дослідити взаємодію складних органічних речовин з активними центрами різних білків і обрати перспективні структури нових потенційних ліків. Це дозволяє економити час і витрати матеріальних ресурсів на експериментальні дослідження;

хімічна кібернетика, загальний напрямок якої - отримання та перероблення інформації про хіміко-технологічні процеси для цілей управління ними. Вона є основою сучасного моделювання та розрахунків процесів та апаратів хімічної технології, хімічних реакторів, комп’ютерного проектування технологічних схем;

комп’ютерне матеріалознавство - наука про зв’язки між складом, будовою та властивостями матеріалів і закономірності їхніх змін під час зовнішніх фізико-хімічних впливів, що виражаються у формі різноматіних математичних і комп’ютерних моделей,

теорія планування екстремальних експериментів — наука об ефективних методах організації експериментів з позиції розробки ефективних комп’ютерних

моделей, спрямованих на отримання оптимальних результатів досліджень. Вона широко використовується для ефективного підбору оптимальних умов хіміко-технологічних та інших процесів з позицій виходу, якості продукції, їх технічних показників

Сучасний інженер-технолог в галузі хімічної і фармацевтичної промисловості повинен володіти не тільки знаннями у своєї вузької галузі, але й сучасними методами, пов'язаними з використанням комп'ютерних технологій, основами побудови комп'ютерних моделей та їх досліджень.

Метою цього посібника є первісне ознайомлення студентів з деякими сучасними задачами та методами, пов'язаними з використанням комп'ютерних технологій в хімії та суміжних галузях.

ЛЕКЦІЯ №1. БУДОВА РЕЧОВИНИ ТА МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ

Мета – ознайомлення студентів з базовими принципами теорії будови органічних речовин і молекулярного моделювання на прикладі методу Хюккеля.

План лекції

- 1.1. Основні поняття квантової механіки. Квантова хімія
- 1.2. Будова атому. Атомні орбіталі. Квантові числа
- 1.3. Перекриття орбіталей. Хімічний зв'язок
- 1.4. Метод молекулярних орбіталей
 - 1.4.1. Базові поняття
 - 1.4.2. Матричне уявлення молекул
- 1.5. Метод молекулярних орбіталей Хюккеля (МОХ)
 - 1.5.1. Варіаційний принцип
 - 1.5.2. Матричні елементи у методі Хюккеля
 - 1.5.3. Розрахунки за методом Хюккеля
 - 1.5.4. Електронні характеристики молекул, що можна розрахувати
- 1.6. Практика комп'ютерних розрахунків за методом Хюккеля
 - 1.6.1. Побудова структурної матриці для комп'ютерних розрахунків
- 1.7. Інтерпретація Результатів розрахунків
 - 1.7.1. Графічне зображення молекулярних орбіталей
 - 1.7.2. Ефекти кон'югації
 - 1.7.3. Альтернантні системи
 - 1.7.4. Ароматичність. Правила Хюккеля
 - 1.7.5. МО і реакційна здатність
- 1.8. Сучасні методи і досягнення у розрахунках молекул.

Ключові слова: КВАНТОВА ХІМІЯ. МОЛЕКУЛЯРНІ ОРБІТАЛІ. МЕТОД ХЮККЕЛЯ. КОМП'ЮТЕРНІ РОЗРАХУНКИ. КОН'ЮГАЦІЯ. АЛЬТЕРНАТІВНІ СИСТЕМИ. АРОМАТИЧНІСТЬ

1.1 Основні поняття квантової механіки. Квантової хімії

Ще у 19 віці у хімії з'явилися перші уявлення про будову органічних сполук, зокрема уявлення про валентність, про просторову будову деяких сполук. Але справжніх успіхів теорія будови досягла у 20-21 сторіччі внаслідок появи та розвитку *квантової механіки* та її гілки – *квантової хімії*.

Квантова механіка вивчає поведінку мікрооб'єктів з розмірами до 10^{-8} . Наприкінці 19 в. було встановлено, що класична механіка та електродинаміка не у змозі пояснити ряд явищ мікроміру, і це стимулювало створення нових уявлень, що були покладені до основи квантової механіки.

У основі квантової механіки лежать наступні фундаментальні фізичні принципи, що засновані на результатах багато чисельних експериментальних досліджень:

1. *Принцип квантування енергії Макса Планка:* у мікросистемах енергія виділяється або поглинається не безперервно, а *дискретно*, окремими порціями – *квантами*. З цим принципом пов'язана найважливіша фундаментальна фізична стала – *стала Планка*: $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Вона пов'язує енергію кванта з його частотою. Часто разом з нею використовується інша форма постійної Планка:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,055 \text{ Дж}\cdot\text{с} \quad (1.1)$$

(читається «Аш з рисочкою»).

2. *Принцип невизначеності В. Гайзенберга:* неможливо одночасно точно визначити координату та імпульс мікрочастинки. Математично це записується виразом:

$$\Delta x \cdot \Delta p \sim \hbar, \quad (1.2)$$

де Δx - невизначеність координати частинки, м,

Δp - невизначеність імпульсу частинки, м·с.

Наслідок з цього принципу: положення частинки у просторі описується у термінах ймовірності, за допомогою так званої ψ -функції. В загальному випадку ψ -функція – це функція від комплексної змінної, квадрат модуля якої є густина ймовірності знаходження мікрочастинки у даній точці простору.

3. *Корпускулярно-хвильовий дуалізм. Рівняння Шредінгера.* Було експериментально встановлено, що мікрооб'єкти: атоми, електрони, елементарні частинки у певних умовах проявляють властивості класичних частинок або класичних хвиль. Лауреат нобелівської премії акад. В. А. Фок писав: «Можна сказати, що для атомного об'єкта існує потенційна можливість проявляти себе, в залежності від зовнішніх умов, або як хвиля, або як частка, або проміжним чином. Саме в цій потенційній можливості різних проявів властивостей, властивих мікрооб'єктів, і складається дуалізм хвиля - частинка. Будь-яка інша, більш буквально, розуміння цього дуалізму у вигляді якоїсь моделі неправильно»¹⁾.

Поведінка мікрочасток в просторі описується хвильовим рівнянням Е. Шредінгера:

$$-\hbar^2 \cdot \psi - \frac{1}{2m} \cdot \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + V \cdot \psi = E \cdot \psi \quad (1.3)$$

де E – загальна енергія мікрочастинки, що є константою,

V – потенціальна енергія, що функцією координат x, y, z

Рівняння Шредінгера є базовим рівнянням квантової механіки, але, на жаль, його загального розв'язку не існує. Для його розв'язання, крім окремих часткових випадків, використовують введення певних припущень і в основному використовують наближене чисельне розв'язання.

¹⁾ Фок, В. А. Об интерпретации квантовой механики / В. А. Фок // Успехи физических наук. — 1957. — Т. 62, № 8. — С. 466

Для компактного запису рівняння Шредінгера використовується поняття *оператора* – певної дії (відображення), що ставить у відповідність однієї функції іншу. До складу рівняння Шредінгера входить сума частинних похідних другого порядку, який можна виразити в операторній формі:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \nabla^2 \psi \Rightarrow \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.4)$$

Формально результат подвійного диференціювання компактно записується, як множення оператора ∇^2 на ψ , але при його використанні слід мати на увазі, що він означає саме виконання подвійного диференціювання. Оператор ∇^2 носить назву *оператору Лапласа*; а позначка ∇ носить назву «набла» (на честь давньофінікійській арфи, що мала таку форму).

В операторному виді вираз для рівняння Шредінгера може бути перетворений до виду:

$$\left(-\hbar^2 \cdot \frac{1}{2m} \cdot \nabla^2 + V\right) \psi = E \cdot \psi. \quad (1.5)$$

Вираз у дужках – це сума кінетичної й потенціальної енергії мікрочастинок в операторній формі. Він носить назву *оператора Гамільтона* або *гамільтоніан* і позначається літерою **H**:

$$\mathbf{H}\psi = E \cdot \psi. \quad (1.6)$$

Це звичайна форма запису рівняння Шредінгера. В рівняннях типу (1.6): **H** є *оператором*, константа E називається *власним значенням* оператору **H**, функція ψ називається *власною функцією* оператору **H**.

Гамільтоніан може бути записаний для будь якого конкретного випадку атому або молекули. Задача квантової механіки полягає у знаходженні власних функцій і власних значень даного оператора. Але кількість точних рішень обмежується лише самими простими випадками. На практиці знаходять наближені рішення за допомогою сучасних чисельних комп'ютерних методів.

Адіабатичне наближення Борна-Опенгеймера. У практиці розрахунків атомних та молекулярних систем доводиться мати справу з наявністю об'єкти

вдвох типів: ядер атомів та електронів. При цьому маса вже найпростішого ядра атому гідрогену приблизно у 2000 разів більше за масу електрона. К такому випадку можна нехтувати рухом більш важкого ядра і при утворенні хімічного зв'язку *брати до уваги лише рух електронів*. Це наближення (воно називається адіабатичним наближенням або наближенням Борна-Опенгеймера) суттєво полегшує розрахунки у квантовій механіці молекул.

Квантова хімія. У 60-80 р. 20 сторіччя утворилася самостійна гілка квантової фізики – *квантова хімія*, як наука, що вивчає з позицій квантової механіки будову і структуру різноманітних хімічних сполук, вивчає природу хімічного зв'язку і методи її опису.

Розвиток квантової хімії пов'язаний з прогресом у розвитку обчислювальної техніки і програмування. За складністю сучасні квантовохімічні програми не поступаються програмам керування космічними кораблями.

На теперішній час у квантової хімії існують наступні підходи і методи:

а) *методи ab initio* (“від початку»), або *неемпіричні методи*. Вони засновані на укладанні і розв'язанні рівняння Шредінгера, користуючись тільки фундаментальними методами теорії квантової механіки і спираючись на використання тільки світових фізичних констант, без використання інших експериментальних даних. Неемпіричні методи, в принципі, дають квантовомеханічний опис станів системи, виходячи тільки з *заданого числа електронів в ній, числа і зарядів ядер*.

В даний час неемпіричні методи дозволяють вивчати особливості будови і взаємного розташування атомів у молекулах, механізм реакцій, взаємодій молекули з електромагнітним випромінюванням і т.п. Найбільш поширене застосування неемпіричних методів для розрахунків *малих молекул*. Для них ці методи дозволяють отримати практично повний опис з точністю, що є близькою або навіть такою, що перевершує експериментальну. Методи вимагають виконання величезного обсягу розрахунків, що можливі лише з використанням сучасних суперкомп'ютерів

б) *напівемпіричні методи*. Це – методи розрахунку молекулярних характеристик або властивостей речовин із залученням експериментальних даних. За своєю суттю напівемпіричні методи *аналогічні* неемпіричним методам розв’язання рівняння Шредінгера для багатоатомних молекулярних систем. Для полегшення розрахунків в напівемпіричних методах вводяться додаткові спрощення, що засновані:

на описі *лише валентних електронів*;

на *зневазі* певними класами молекулярних інтегралів в точних рівняннях того неемпіричного методу, в рамках к-якого проводиться напівемпіричний розрахунок;

на заміні певних молекулярних інтегралів емпіричними параметрами, значення яких підбираються на модельних молекулах за умов збігу розрахункових і експериментальних фізичних характеристик.

Напівемпіричні методи нині широко використовуються для розрахунків структури складних органічних, неорганічних і металоорганічних молекул, полімерів і біополімерів, розрахунків механізмів складних реакцій, у тому числі – у біологічних об’єктах. Напівемпіричні методи, завдяки спрощенню розрахунків, дозволяють використовувати звичайні персональні комп’ютери або робочі станції. Але ним притаманні певні недоліки, зокрема пов’язані з тим, що при переході до інших об’єктів немає гарантії, що прийнята параметризація спрацює.

Молекулярна механіка. Разом з методами квантової хімії, для розрахунків структури молекул використовують методи *класичної механіки*, так звану молекулярну механіку. Це – один з підходів в молекулярному моделюванні, який використовує класичну механіку для опису фізичних основ моделі. В молекулярній механіці:

атоми (ядра з електронами) представляються *точковими масами з відповідними зарядами*.

взаємодії між сусідніми атомами включають пружні взаємодії (відповідні хімічним зв'язкам):

сили Ван-дер-Ваальса, що описуються *потенціалом Леннард-Джонса*:

$$U(r) = 4\varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.7)$$

де ε - глибина енергетичного мінімуму (глибина потенційної ями);

r – відстань між центрами частинок;

σ – відстань, на якому енергія взаємодії становиться такою, що дорівнює нулю;

електростатичні взаємодії, що обчислюються за законом *Кулона*:

$$F_{1,2} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}, \quad (1.8)$$

де $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – діелектрична стала.

Атомам в просторі присвоюються декартові або внутрішні координати; Узагальнююче математичний вираз відомо як потенційна функція (див. Рівняння) і відповідає внутрішній енергії системи (U) - термодинамічної величиною, яка дорівнює сумі потенційної і кінетичної енергії. Потенційна функція представляє потенційну енергію як суму енергетичних членів, що відповідають відхиленню від рівноважних значень в довжинах зв'язків, валентних і торсіонних кутах, і членів для не пов'язаних пар атомів, відповідних Ван дер Ваальсових і електростатичним взаємодіям.

Загальний алгоритм розрахунків методами молекулярної механіки у спрощеному вигляді наступний:

- ✓ На початку розрахунків задаються в 3-х вимірному просторі координати усіх атомів молекули, вважаючи положення одного з атомів за 0.
- ✓ Для даної структури розраховують її геометричні та енергетичні характеристики, користуючись значеннями ε і σ , що отримані експериментально для даних атомів або угруповань атомів.
- ✓ Розраховують енергетичні характеристики для даної структури, як суму складових (кулонівської, Ван-дер-Ваальсової та ін.).

- ✓ Проводячи зміни координат, підбирають за допомогою сучасних алгоритмів оптимізації таку конфігурацію, що приводить до мінімуму сумарної енергії.
- ✓ Для цієї оптимальної конфігурації методами комп'ютерної графіки створюють трьохвимірне зображення молекули, видають на друк її геометричні та енергетичні характеристики, що розраховані.
- ✓ Отримані результати часто використовують для подальших квантово-хімічних розрахунках, як початкове наближення.

1.2 Будова атому. Атомні орбіталі. Квантові числа

Як відомо з курсу фізики, атом складається з ядра, що має позитивний заряд, і електронної оболонки навколо нього, що складається з електронів, яке несуть негативний заряд. Основна маса атому зосереджена у ядрі, але розміри обумовлений розміром електронної оболонки З'ясуємо поняття «розмір» з точки зору квантової теорії

Властивості мікрочастинок, до яких належать і електрони, такі, що іноді вони ведуть себе як найменші частки, а іноді - як хвиля, яка може при русі обійти перешкоди, інтерферувати и т. п. Для того, щоб наочно представити таке абстрактне поняття, як електронне будова атому, використовують два граничних підходи.

У першому підході електрони розглядають як частинки з дуже малим розміром (менш 10^{-13} м, тобто порівняних за розміром з атомним ядром). Вони рухаються навколо ядра так, що *їх точне положення в певний момент часу визначити не можна*. Можна говорити тільки про *імовірність знаходження електрона у даній точці $W(x, y, z)$ простору*.

Якщо уявити, що траєкторія електрону світиться деякий час, то окажется, що деякі області простору навколо ядра є більш яскравою - там електрона буває частіше.

Інший підхід полягає у наступному. Його. Електрони в атомі розглядаються як майже обмежені в простір атому "стоячі хвилі" що не мають *точно обмежених границь* областей, в яких вони розподіляється *електронна щільність*, тобто маса і заряд електрона. У таких випадках говорять, що електронна щільність *делокалізована у просторі атому*.

У такій трактовці оказується, що в тих областях простору навколо ядра, де, згідно першого підходу електрон спостерігається частіше, у другому підході спостерігається область підвищеної електронної щільності. Другий підхід є більш зручним для хімії. Розглянутий розподіл електронної щільності визначається ψ -функцією (хвильовою функцією), яку отримують шляхом розв'язання рівняння Шредінгера (1.6). Квадрат цієї функції ψ^2 є пропорційним: *ймовірності спостереження електрона в точці (x, y, z) (у першому підході); електронній щільності (у другому підході)*.

Примітним є те, що *всі властивості електронів у атомі повністю визначаються набором із чотирьох чисел*, що називаються *квантовими числами*. З них три числа - цілі, а четверте – напівціле. Електрону в атомі можна приписати набір чотирьох чисел, який однозначно задає конкретний вираз для ψ -функції, яка, у свою чергу, визначає енергію, імпульс та інші фізичні параметри стану електрона в атомі. Таким чином, *набір можливих станів електрона в атомі є дискретним, їх можна перелічити!*

До цих чисел відносяться:

- головне квантове число
- орбітальне квантове число
- магнітне квантове число
- спінове квантове число

Головне квантове число n - ціле, позитивне, змінюється від 1 до нескінченності. Воно визначає енергію електрона в атомі.

Орбітальне (побічне, азимутальне) квантове число ℓ – ціле, невід’ємне. Приймає значення $0 \leq \ell \leq n-1$. Воно задає момент імпульсу електрона в атомі i , що особливо важливо для хімії, форму електронної області.

Магнітне квантове число m (або m_ℓ) – ціле, приймає значення: $-\ell \leq m \leq \ell$.

Пробігає $2n+1$ значінь:

1 – для $\ell = 0$;

3 – для $\ell = 1$;

5 – для $\ell = 2$.

Можливі значення наведені у таблиці 1.1.

Магнітне квантове число визначає орієнтацію моменту імпульсу електрона, пов'язаний з обертанням електрону навколо ядра та магнітними властивостями електрона.

Наявність трьох квантових чисел пов'язана з трьохвимірним простором. Крім них електрон має властивість, що не має аналогів для макрочастинок - *спин*.
Таблиця 1.1.

Значення магнітного квантового числа в залежності від орбітального квантового числа

ℓ	0	1			2					3						
m	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2	-3	-2	-1	0	1	2	3

Спин зв'язують з обертанням електрона навколо своєї осі, він не пов'язаний з його рухом у тримірному просторі, приймає значення $(\pm 1/2) \hbar$. *Спін*ове квантове число m_s дорівнює або $-1/2$, або $+1/2$.

Спин не може бути знищено, не буває електрона без *спина*.

Одноелектронні хвильові функції (тобто функції для одного електрона у складі атома), що характеризуються певними допустимими наборами квантових чисел називаються *атомними орбіталями*. Атомні орбіталі прийнято називати по літерному позначенню їх орбітального квантового числа (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 - Позначення атомних орбіталей в залежності від орбітального квантового числа.

Значення орбітального квантового числа ℓ	0	1	2	3	4	5
Літерна позначка	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>

Геометричним представлення атомної орбіталі є область простору, що обмежена *поверхнею рівної щільності (еквівалентної поверхні) вірогідності або заряду*. Щільність ймовірностей на граничній поверхні вибирають виходячи з задачі, що розв'язують але, як правило, в такий спосіб, щоб ймовірність виявлення електрона в обмеженій області лежала в діапазоні значень 0,9-0,99.

Оскільки енергія електрона визначається кулонівською взаємодією і відстанню від ядра, то головне квантове число *n* задає *розмір орбіталі*.

Форма і симетрія орбіталі задаються орбітальними квантовими числами ℓ і *m*:

s-орбіталі є сферично-симметричними,

p-орбіталі мають форму гантелі,

d і f-орбіталі мають більш складну форму (рис 1.1).

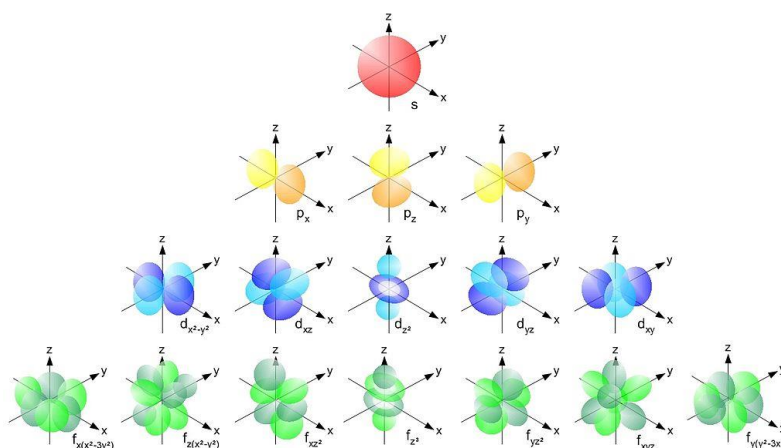


Рисунок 1.1 – Форми атомних орбіталей

Для орбіталей, що не є сферично-симетричними, зокрема для p-, d-, f-, g- орбіталей, необхідно в геометричному уявленні враховувати *знак хвильової функції*. При цьому знаки хвильової функції їхніх «пелюсток», що лежать по різні сторонам вузла площини, є протилежними. Приклад для p-орбіталі наведено на рис. 1.2.



Рисунок 1.2 – Розподіл знаку хвильової функції для p-орбіталі

Знак хвильової функції *не слід змішувати зі знаком заряду*: електрон завжди заряджений негативно.

Хвильові функції мають наступні властивості:

а) вони є *комплексними функціями*, тобто мають вид:

$$\psi = a + i \cdot b, \quad (1.9)$$

де a, b – дійсні величини,

$i = \sqrt{-1}$ – мнима одиниця;

б) *комплексно-спряженою* функцією до ψ є функція:

$$\psi^* = a - i \cdot b. \quad (1.10)$$

Квадратний корінь з добутку $\psi \cdot \psi^* = \psi^* \cdot \psi$ називається *модулем комплексної функції* ψ . Він дорівнює:

$$|\psi| = \sqrt{\psi \cdot \psi^*} = \sqrt{\psi^* \cdot \psi} = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (1.11)$$

Модуль комплексної функції завжди є *дійсною величиною*;

в) хвильова функція називається *нормованою*, якщо виконується умова:

$$\int_{\tau} \psi \cdot \psi^* d\tau = \int_{\tau} |\psi|^2 d\tau = 1, \quad (1.12)$$

де інтегрування проводиться по всьому об'єму простору від $-\infty$ до $+\infty$.

В квантово-хімічних розрахунках завжди використовують *нормовані функції*. Зміст виразу (1.12) полягає у тому, що квадрат модуля функції ψ є щільність імовірності, а інтеграл по всьому простору є ймовірністю достовірної події «електрон є у деякій точці або області простору».

1.3. Перекриття орбіталей. Хімічний зв'язок.

Простішим атомом є атом гідрогену H. Он містить ядро, що складається з одного протона і один електрон. При сполученні атома гідрогену з «голим» ядром – протоном виділяється енергія і утворюється найпростіша хімічна сполука – молекулярний іон гідрогену H_2^+ :



Розв'язання рівняння Шредінгера для цього іону показує, що хвильова функція основного стану показує концентрацію хвильової щільності в області між двома ядрами. Така ж сама картина спостерігається для інших двохатомних молекул.

Корисною концепцією у теорії хімічного зв'язку є уявлення *про перекриття двох атомних орбіталей атомів*, що створюють зв'язок. Цю концепцію можна виразити математично через *інтеграл перекриття*:

$$S = \int_{\tau} \psi_a^* \cdot \psi_b \cdot d\tau, \quad (1.14)$$

де ψ_a, ψ_b - нормовані атомні орбіталі атомів a і b , а інтегрування відбувається по усьому простору.

Інтеграл перекриття є функцією міжатомної відстані:

Якщо $a = b$ – вираз (1.14) перейде у (1.12) і $S = 1$.

Якщо атоми a і b видалені на велику відстань – хвильові функції будуть прагнути до 0 і $S = 0$.

Якщо відстань між a і b зменшується – спостерігаються дві протилежні тенденції:

а) за рахунок збільшення *перекриття* відбувається зменшення енергія системи із зменшенням відстані;

б) за рахунок *кулонівського відштовхування* між ядрами відбувається збільшення енергії системи з зменшенням відстані.

Внаслідок цього встановлюється рівноважна міжатомна відстань, де ці дві тенденції урівнюються (сума енергій притягнення і відштовхування становиться мінімальною).

Розглянемо можливі випадки перекриття.

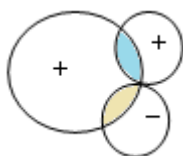


Рисунок 1.3 – Перекриття s - і p_z -орбіталей

А ргіогі можливе перекриття двох пелюсток той же самої p -орбіталі з s -орбіталлю іншого атому (рис. 1.3). Але при цьому позитивне значення перекриття з одною пелюсткою компенсується від'ємним перекриттям з другою пелюсткою, і сумарне перекриття дорівнює нулю, тобто *зв'язок не утворюється*.

Також є можливим інший тип перекриття, що зображений на рис. 1.4. У випадку а) (рис. 1.4) у перекритті з s -орбіталлю бере участь лише одна пелюстка p -орбіталі. При цьому утворюється зв'язок, що носить назву σ -зв'язку. Зв'язок такого типу в органічних сполуках утворюється між атомами карбону та гідрогену, нітрогену та гідрогену та ін.

Аналогічно є можливим перекриття окремих пелюсток двох p -орбіталей різних атомів (рис. 1.4 б), що також відноситься до типу σ -зв'язків. Такі зв'язки в органічних сполуках утворюються між атомами карбону

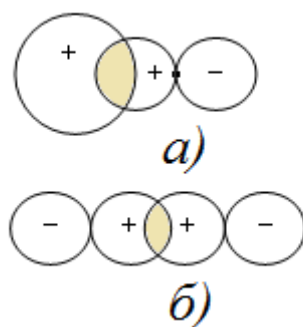


Рисунок 1.4 – Перекриття s,p – орбіталей (а) й p,p – орбіталей (б) з утворенням σ -зв'язків.

Між двома p -орбітальми сусідніх атомів можливий ще один тип перекриття, коли перекриваються пелюстки з однаковим знаком (рис. 1.5). Зв'язок, що утворений за таким типом, носить назву π -зв'язку

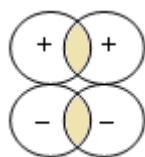


Рисунок 1.5 – Перекриття p -орбіталей за типом π -зв'язку

1.4. Метод молекулярних орбіталей

1.4.1. Базові поняття

Для описання систем и зв'язків у молекулі використовують підхід, що отримав назву методу молекулярних орбіталей (МО) (Р. Маллікен, Ф.Хунд).

У цьому підході квантові залежності для атома поширені на більш складну систему - молекулу. Молекула розглядається як ціле, а не як сукупність атомів, що зберегли свою індивідуальність. У молекулі (як і в атомі) є дискретні енергетичні стани окремих електронів - *молекулярні орбіталі*, що є аналогами атомних орбіталей у молекулах.

В методі МО передбачається, що всі електрони даної молекули (як і в атомі) розподіляються по відповідним *орбіталям*. Стан електрона в атомі

описується *одноелектронною хвильовою функцією* ψ , що є рішенням рівняння Шредінгера.

Хвильова функція ψ , що:

- залежить від чотирьох квантових чисел,
- має конкретний математичний вигляд,
- задовольняє умові нормування і однозначності

називається *молекулярною орбіталью* (МО) (за аналогією з атомної). Кожна орбіталь характеризується своїм набором квантових чисел, що відбивають властивості електронів в даному енергетичному стані. Кожній молекулярній орбіталі (МО) відповідає певний набір молекулярних квантових чисел: $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ $\ell = 0, 1, 2 \dots n-1$; $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \pm(n-1)$, $m_s = \pm 1/2$.

На відміну від одноцентрових орбіталей атомів, орбіталі молекул *багатоцентрові*, тобто молекули мають загальні орбіталі для двох або більше атомних ядер. Кожна молекулярна орбіталь характеризується певною енергією, що приблизно дорівнює відповідному *потенціалу іонізації*¹⁾.

За аналогією з атомними s-, p-, d-, f- орбіталями молекулярні орбіталі позначають грецькими буквами σ -, π -, δ -, γ -. Для органічної хімії виключну роль грають перші дві.

МО утворюються при комбінуванні атомних орбіталей при достатньому зближенні та перекритті, як розглянуто в 1.3. Сукупність МО молекули із зазначенням її типу і кількістю електронів на ній дає *електронну конфігурацію молекули*.

Існує 3 типи молекулярних орбіталей:

- зв'язуючи,
- розпушуючи,
- не зв'язуючи.

¹⁾ Потенціал іонізації молекули – це енергія, яку необхідно витратити для видалення з молекули одного електрона, тобто енергія процесу: $A \rightarrow A^+ + e^-$

Електрони, що розташовані на зв'язуючих молекулярних орбіталях упрочнюють зв'язок, на розпушуючих як би дестабілізують (розхитують) його. Молекула є *стійкою* лише в тому випадку, якщо число електронів на зв'язуючих орбіталях перевищує число електронів на розпушуючих орбіталях. Електрони, що знаходяться на незв'язуючих молекулярних орбіталях, участі в утворенні хімічного зв'язку не приймають.

Головним наближенням у методі МО є те, що молекулярні орбіталі утворюються, як *лінійна комбінація атомних орбіталей* (ЛКАО). Нагадаємо, що лінійною комбінацією називається вираз, що побудований на множині елементів шляхом *множення кожного елемента на коефіцієнти з подальшим складанням результатів*. Так, лінійною комбінацією x і y буде вираз $ax + by$, де a і b – коефіцієнти.

Відповідно до методу МО-ЛКАО лінійна комбінація атомних орбіталей здійснюється *двоєю*:

або додаванням (знаки функції однакові і додатні) хвильових функцій атомних орбіталей;

або відніманням (знаки функції різні) хвильових функцій атомних орбіталей:

$$\begin{cases} \psi_+ = a_1 \cdot \psi_1 + a_2 \cdot \psi_2 \\ \psi_- = a_3 \cdot \psi_1 - a_4 \cdot \psi_2 \end{cases} \quad (1.15)$$

де a_1, a_2, a_3, a_4 – коефіцієнти, які можуть мати різні значення. Вони *вказують на внесок відповідних атомних орбіталей у формування молекулярних орбіталей*.

При утворенні молекули з *двох однакових атомів*, зокрема молекули гідрогену H_2 внесок атомних орбіталей однаковий, тобто:

$$a_1 = a_2 = 1; a_3 = a_4 = 1 \quad (1.16)$$

Рівність 1 впливає з умов нормування. Отже:

$$\begin{cases} \psi_+ = \psi_1 + \psi_2 \\ \psi_- = \psi_1 - \psi_2 \end{cases} \quad (1.17)$$

Додавання ψ_1 і ψ_2 призводить до збільшення значення хвильової функції у просторі між ядрами взаємодіючих атомів. Внаслідок цього густина електронної хмари у між'ядерному просторі зростає, що зумовлює взаємне притягання атомних ядер, тобто утворення хімічного зв'язку. Тому орбіталь $\psi_+ = \psi_1 + \psi_2$ називається зв'язуючою, а електрони, що розташовані на цій орбіталі – зв'язуючими. Взаємодія хвильових функцій атомних орбіталей з утворенням зв'язуючої орбіталі відбувається екзотермічно – з виділенням енергії. Електрон, який перебуває на зв'язуючій МО, має меншу енергію, ніж вихідний атом Н.

Якщо хвильові функції ψ_1 і ψ_2 віднімаються, то абсолютне значення хвильової функції у просторі між ядрами зменшується. Це означає, що при утворенні молекулярної орбіталі ψ_- густина електронної хмари у між'ядерному просторі зменшується. Внаслідок цього молекулярні атомні ядра притягуються не до між'ядерної області, а до периферії молекули, тобто ніби відштовхуються одне від одного. В даному випадку хімічний зв'язок між атомами не виникає. Тому орбіталь ψ_- називається розпушуючою, а електрони на ній – розпушуючими. Утворення розпушуючої орбіталі відбувається ендотермічно, потребує затрати енергії, а тому електрон, який перебуває на ній, характеризується більшою енергією, ніж у вихідному атомі гідрогену. Оскільки s-орбіталі гідрогену утворюють лише σ -зв'язки, то молекулярні орбіталі позначаються: σ_{1s}^{3B} (сигма-зв'язуюча) і σ_{1s}^* (сигма-розпушуюча).

Таким чином, замість двох енергетично рівноцінних 1s-орбіталей у вихідних атомів гідрогену при утворенні молекули H_2 виникає дві енергетично нерівноцінні молекулярні орбіталі – зв'язуюча σ_{1s}^{3B} і розпушуюча σ_{1s}^* (рис. 1.6). Тобто, вихідний енергетичний рівень розщеплюється на два: один розміщений нижче, а другий – вище від вихідного.

Утворення молекулярних орбіталей з атомних зображують у вигляді енергетичної діаграми. В неї по вертикалі відкладають значення енергії (E). На рис. 1.7 наведена енергетична схема рівнів атомних і молекулярних орбіталей Н і H_2 .

Розподіл електронів по енергетичних рівнях молекули та її орбіталях дозволяє пояснити багато властивостей молекул.

Розглянемо за допомогою енергетичної діаграми можливість утворення сполук: H_2^+ , H_2 , He_2^+ , He_2 (рис. 1.7, 1.8).

Правила укладання енергетичних діаграм молекулярних орбіталей є такими:

а) Спочатку ліворуч и праворуч зображають у виді відрізків на енергетичні рівні атомних орбіталей, що утворюють зв'язок. Якщо обидва атоми однакові – їх енергетичні рівні також однакові. Для різних атомів вони відрізняються.

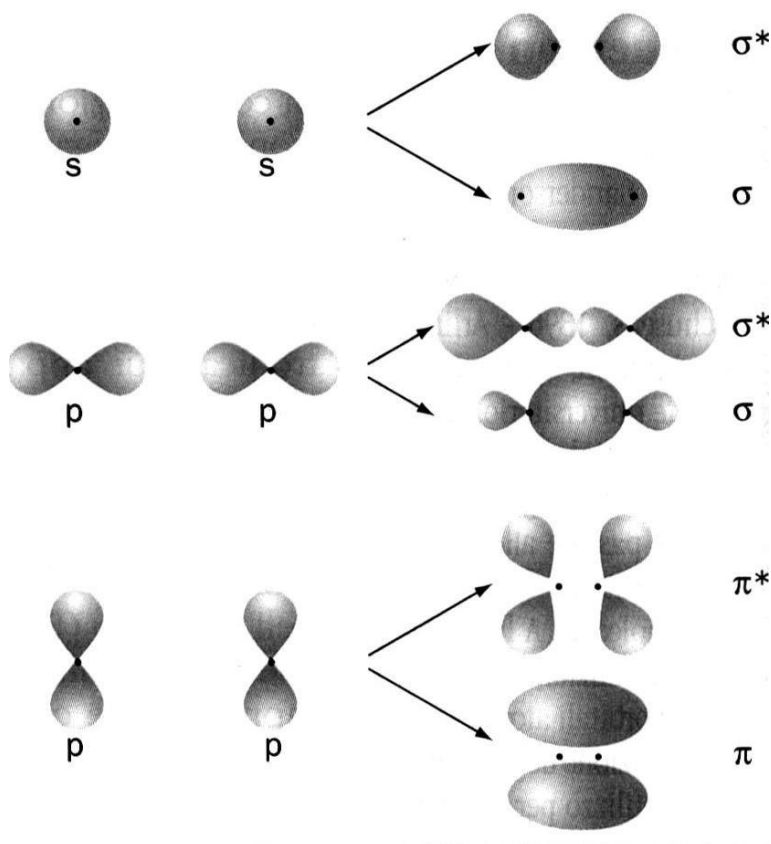


Рисунок 1.6 – Утворення зв'язуючих та розпушуючих орбіталей

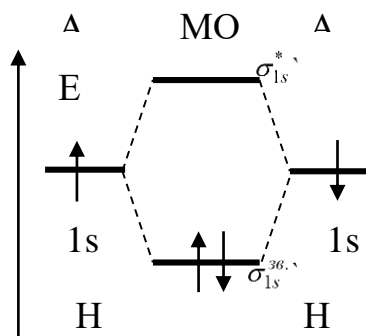


Рисунок 1.7 – Енергетична діаграма утворення молекули H_2

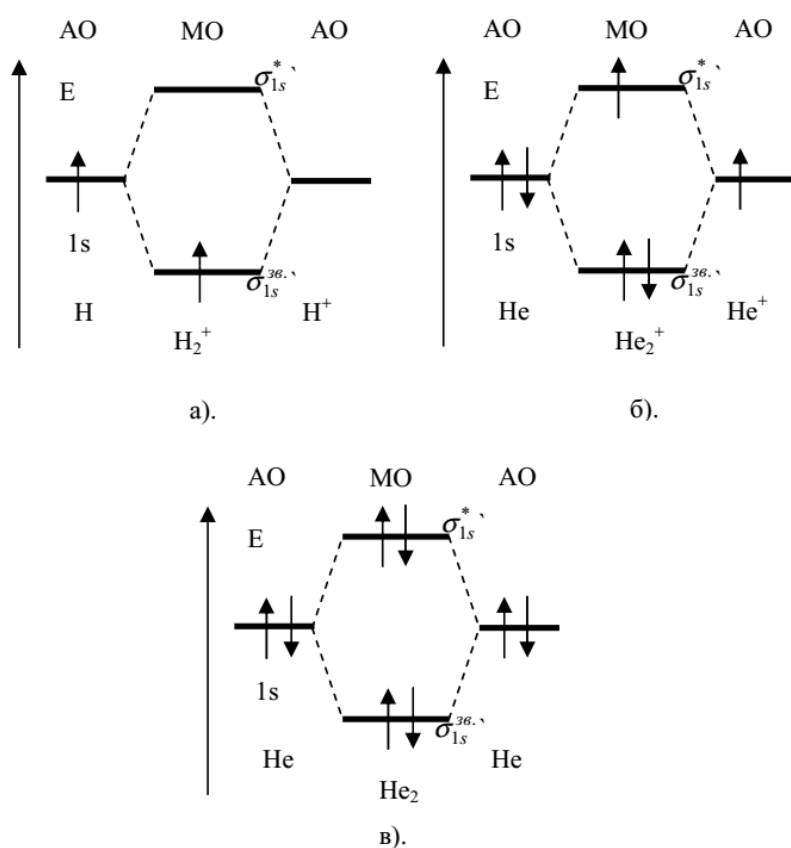


Рисунок 1.8 – Енергетичні діаграми молекул H_2^+ (а), He_2^+ (б), He_2 (в)

б) На відрізки наносимо кількість електронів на АО у вигляді 1 або 2 стрілок, що спрямовані протилежно. Це відображає принцип Паулі: на однієї АО можуть розміщуватися не більше 2-х електронів, спіни яких є протилежними. Підраховуємо загальну кількість електронів на АО.

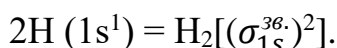
в) На енергетичній діаграмі зображаємо рівні молекулярних орбіталей: нижче атомних – зв’язуючу орбіталь, вище атомних – розпушуючу орбіталь (у вигляді відрізків). Для двохатомної молекули, що побудована з однакових атомів ці рівні розташовані симетрично відносно рівнів атомних орбіталей.

г) Далі заповнюємо енергетичні рівні МО електронами у вигляді стрілок, що спрямовані протилежно. На кожній молекулярній орбіта лі, аналогічно атомним, може бути розташовано не більше 2 електронів, спіни яких протилежні. Заповнення починаємо з нижнього рівня на верхній.

Розглянемо побудову МО для сполук на рис. 1.7 і 1.8.

Молекулярний йон H_2^+ (рис. 1.8 а) складається із двох протонів і одного електрона. Електрон буде займати зв’язуючу орбіталь σ_{1s}^{3B} , що є енергетично вигідна. Тому ця сполука може існувати. Отже, електронна формула іона H_2^+ в основному стані: $H_2^+[(\sigma_{1s}^{3B})^1]$.

Молекула водню H_2 (рис. 1.7) складається із двох протонів і двох електронів. Електрони, у відповідності до принципу Паулі, будуть займати зв’язуючу орбіталь σ_{1s}^{3B} , що є енергетично вигідна. Реакцію утворення молекули водню із атомів за методом МО можна записати так:



Перехід 1s-електронів на σ_{1s}^{3B} -орбіталь відповідає виділенню енергії ($E = -435$ кДж/моль).

Дігелій-катіон He_2^+ (рис. 1.8 б) складається з 2 протонів і трьох електронів. З них 2 електрони розташовані на зв’язуючій орбіталі, а 1 – на розпушувачій. Електронна формула: $He_2^+[(\sigma_{1s}^{3B})^2 (\sigma_{1s}^*)^1]$. Наявність 2 електронів на зв’язуючій орбіталі енергетично компенсує наявність одного електрону на розпушувачій орбіталі, тому така сполука може існувати.

Молекула дігелію He_2 (рис. 1.8 в) складається з 2 протонів і 4 електронів. З них 2 електрони розташовані на зв’язуючій орбіталі, а 2 – на розпушувачій. Електронна формула: $He_2[(\sigma_{1s}^{3B})^2 (\sigma_{1s}^*)^2]$. Наявність 2 електронів на зв’язуючій

орбіталі не може енергетично компенсувати наявність двох електронів на розпушуючій орбіталі, тому така сполука *не може існувати*.

1.4.2. Матричне уявлення молекул

Для проведення комп'ютерних розрахунків необхідно уявити молекулу, що розраховується, у виді, якій «зрозуміє» ЕОМ. Для цього використовується *матричний підхід*.

Матрицею розміром $m \times n$ називається таблиця чисел, що містить m рядків і n стовпчиків (табл. 1.4). Кожна комірка такої таблиці містить число, яке називається *елементом матриці*. Кожний елемент має свій унікальний номер, що дозволяє однозначно визначити його місце у таблиці. Нумерація починається з верхнього лівого кута, що має номер (1,1) і триває униз і праворуч. Координати елемента в матриці позначаються індексами i, j , де i – номер рядку (починаючи зверху), j – номер стовпчика (починаючи зліва). Наприклад елемент $b_{3,5}$ знаходиться на перетині 3 рядку зверху і 5 стовпчику зліва.

Таблиця 1.4 – Приклад матриці

$i \backslash j$	1	2	3	...	n
1	$b_{1,1}$	$b_{1,2}$	$b_{1,3}$...	$b_{1,n}$
2	$b_{2,1}$	$b_{2,2}$	$b_{2,3}$...	$b_{2,n}$
3	$b_{3,1}$	$b_{3,2}$	$b_{3,3}$...	$b_{3,n}$
...
m	$b_{m,1}$	$b_{m,2}$	$b_{m,3}$...	$b_{m,n}$

Матриця, у якої кількість рядків дорівнює кількості стовпчиків ($m = n$) називається *квадратною*. Елементи квадратної матриці з однаковими індексами (тобто $b_{i,i}$) називаються *діагональними елементами*. Місцеположення таких елементів називають *головною діагоналлю матриці*. Для прямокутних матриць, коли $m \neq n$, *поняття діагоналі не має сенсу*. Для цілей структурної хімії ми будемо користуватися тільки квадратними матрицями. У математиці матриці прийнято

зображати у вигляді таблиці чисел у дужках і позначати жирною прописною літерою, наприклад:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_{1,1} & b_{1,2} & \dots & b_{1,n} \\ b_{2,1} & b_{2,2} & \dots & b_{2,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{n,1} & b_{n,2} & \dots & b_{nn} \end{pmatrix}$$

Відмітимо, що окремі стовпчики або рядки матриці можна розглядати, як матриці. Матриця розміром $m \times 1$ називається *матрицею-стовпчиком* або *вектором-стовпчиком*. Матриця розміром $1 \times n$ називається *матрицею-рядком* або *вектором-рядком*.

Розглянемо деякі операції над матрицями, які знадобляться нам у подальшому.

а) Для матриць розміром $m \times n$ існує операція множення на число β . Результатом є матриця розміром $m \times n$, елементи якої будуються шляхом множення елементів вхідної матриці на β :

$$\mathbf{Z} = \beta \cdot \mathbf{B} = \begin{pmatrix} \beta \cdot b_{1,1} & \beta \cdot b_{1,2} & \dots & \beta \cdot b_{1,n} \\ \beta \cdot b_{2,1} & \beta \cdot b_{2,2} & \dots & \beta \cdot b_{2,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta \cdot b_{m,1} & \beta \cdot b_{m,2} & \dots & \beta \cdot b_{m,n} \end{pmatrix} \quad (1.18)$$

б) Дві матриці розміром $m \times n$ можна складувати або вчитати. Результатом є матриця розміром $m \times n$, елементи якої дорівнюють сумі відповідних елементів цих матриць:

$$\begin{aligned} \mathbf{C} = \mathbf{A} + \mathbf{B} &= \begin{pmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & \dots & a_{1,n} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & \dots & a_{2,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m,1} & a_{m,2} & \dots & a_{m,n} \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} b_{1,1} & b_{1,2} & \dots & b_{1,n} \\ b_{2,1} & b_{2,2} & \dots & b_{2,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{m,1} & b_{m,2} & \dots & b_{m,n} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} a_{1,1} \pm b_{1,1} & a_{1,2} \pm b_{1,2} & \dots & a_{1,n} \pm b_{1,n} \\ a_{2,1} \pm b_{2,1} & a_{2,2} \pm b_{2,2} & \dots & a_{2,n} \pm b_{2,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m,1} \pm b_{m,1} & a_{m,2} \pm b_{m,2} & \dots & a_{m,n} \pm b_{m,n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} & \dots & c_{1,n} \\ c_{2,1} & c_{2,2} & \dots & c_{2,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{m,1} & c_{m,2} & \dots & c_{m,n} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.19)$$

Тобто $c_{i,j} = a_{i,j} \pm b_{i,j}$.

в) Лінійною комбінацією матриць A і B розміром $m \times n$ з коефіцієнтами α і β називається матриця C розміром $m \times n$, елементи якої визначаються виразом:

$$c_{i,j} = \alpha \cdot a_{i,j} \pm \beta \cdot b_{i,j}, i = 1, 2, \dots, m; \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (1.20)$$

або скорочено:

$$C = \alpha \cdot A \pm \beta \cdot B \quad (1.21)$$

Ці властивості залишаються у випадку складання (вчитання) або лінійної комбінації декількох матриць однакового розміру.

г) Квадратна матриця характеризується спеціальним числом, що називається *визначником* або *детермінантом*. Воно позначається як $\det(B)$. Його математичне визначення є достатньо складним, а розрахунки вельми громіздкими. Але у сучасних комп'ютерних програмах прикладної математики вбудовані підпрограми, що розраховують визначники матриць. Визначники мають такі властивості:

1). якщо у квадратній матриці поміняти місцями 2 рядки, або 2 колонки, то за абсолютною величиною її визначник не зміниться, але змінить знак на протилежний;

2). Якщо у квадратній матриці є рядок або стовпчик, що складається з нулів, то визначник цієї матриці дорівнює нулю.

3). Якщо по крайній мірі один рядок (або стовпчик) квадратної матриці є лінійною комбінацією 2 або більшої кількості рядків (стовпчиків), то її визначник дорівнює 0. Математично умова лінійної комбінації:

- для рядків

$$b_{i,j} = \sum_{k \neq j}^n \alpha_k \cdot b_{i,k} \text{ для усіх } i=1, 2, \dots, n \quad (1.22)$$

- для стовпчиків:

$$b_{i,j} = \sum_{k \neq i}^n \beta_k \cdot b_{k,j} \text{ для усіх } j = 1, 2, \dots, n. \quad (1.23)$$

У (1.22) і (1.23) не усі коефіцієнти α і β одночасно дорівнюють нулю, тобто повинен бути хоча б один з цих коефіцієнтів, що відрізняється від 0.

4). Є справедливим і зворотне твердження: якщо визначник дорівнює нулю, причому, немає нульових рядків і стовпчиків, при то у матриці наявні лінійно залежні рядки і стовпчики.

У квантовій хімії матричне уявлення структури молекули формується за допомогою так званої *матриці зв'язків*. Для її побудови виконують наступні дії:

а). рисують структурну формулу і нумерують у неї усі атоми, що беруть участь в утворенні зв'язку.

б). Усі атоми нумерують (або за номенклатурою, або у виді, зручному для дослідника),

в). Рисують матрицю розміром $n \times n$ (n – сумарна кількість атомів у молекулі). Номери рядків і стовпців дорівнюють порядковим номерам атомів у молекулі.

г). Заповнюємо матрицю у відповідності до структурної формули:

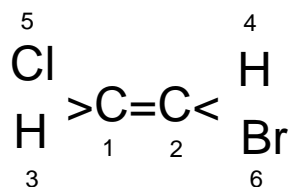
- якщо атоми i та j зв'язані *одинарним зв'язком* – елементи (i,j) та (j,i) прирівнюються до 1;
- якщо атоми i та j зв'язані *подвійним зв'язком* – елементи (i,j) та (j,i) прирівнюються до 2;
- якщо атоми i та j зв'язані *потрійним зв'язком* – елементи (i,j) та (j,i) прирівнюються до 3;
- після проходження усіх атомів усі елементи, що залишились, прирівнюємо до нуля (у тому числі – усі діагональні елементи).

Приклад 1.1. Побудувати матрицю зв'язків для транс-1,2 –хлорброметилену формули Br-CH=CH-Cl

Рішення.

Молекула містить 6 атомів, тому матриця зв'язків має розмірність 6×6 .

Рисуємо структурну формулу, нумеруємо атоми:



Починаючи з атома карбону (1), починаємо заповнювати матрицю (табл. 1.5). Враховуємо, що атоми вуглецю 1 і 2 утворюють подвійний зв'язок, а усі інші зв'язки одинарні.

Відмітимо, що матриця зв'язків вказує, які атоми пов'язані один з одним, але не вказує, як вони розташовані у просторі. Для цього використовують *молекулярну матрицю*, яка вказує відносні координати (відносно обраної точки відліку) у трьохвимірному просторі. Оскільки перед розрахунками ці величини невідомі, використовують наближені значення, наприклад, по аналогії з відомими сполуками або на підставі результатів рентгенографічної інформації про просторову структуру.

Таблиця 1.5 - Матриця зв'язків для 1,2-бромхлоретилену

	1(C)	2(C)	3(H)	4(H)	5(Cl)	6(Br)
1(C)	0	2	1	0	1	0
2(C)	2	0	0	1	0	1
3(H)	1	0	0	0	0	0
4(H)	0	1	0	0	0	0
5(Cl)	1	0	0	0	0	0
6(Br)	0	1	0	0	0	0

Відмітимо, що первісний процес підготовки даних для розрахунків молекул є вельми трудомістким і відповідальним: дослідник повинен вірно скласти необхідні матриці й вірно занести їх в файл, що використовується в розрахунках. Це непросто у випадку складних органічних сполук. У цьому сенсі

найбільш простий метод – метод Хюккеля, що буде розглянуто нижче, вимагає уведення найменшої кількості інформації.

1.5 Метод молекулярних орбіталей Хюккеля (метод МОХ)

1.5.1 Варіаційний принцип

Одним з способів приближеного рішення рівняння Шредингера є варіаційний принцип. У відповідності з ним енергія, яка обчислюється з будь-якою пробною функцією, завжди більшою істинної енергії $E > E_0$

Математично процедура розрахунку мінімальної енергії зводиться до обчислення похідної від енергії за параметрами, за допомогою якої пробна функція виражається.

Запишемо рівняння Шредингера в загальному вигляді: $H\psi = E\psi$

Помножимо це рівняння зліва і справа на ψ^* та проінтегруємо обидві частини, отримаємо:

$$E = \frac{\int_V \psi^* \cdot H\psi \cdot dV}{\int_V \psi^* \cdot \psi \cdot dV} \quad (1.24)$$

Представимо молекулярні орбіталі ψ_i у вигляді лінійної комбінації атомних орбіталей ϕ_μ усіх атомів, що створюють молекулу:

$$\psi_i = \sum_\mu C_{i\mu} \cdot \phi_\mu \quad (1.25)$$

Розрахуємо похідні за коефіцієнтами й прирівнюємо їх до 0:

$$\frac{\partial E}{\partial C_{i\mu}} = 0. \quad (1.26)$$

Отримуємо систему однорідних лінійних рівнянь:

$$\sum_\nu C_{i\nu} \cdot (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}) = 0. \quad (1.27)$$

Система (1.21) (її також називають системою вікових або секулярних рівнянь) має єдиний розв'язок, коли її детермінант дорівнює 0:

$$\text{Det}(H_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}) = 0. \quad (1.28)$$

Задача квантової хімії полягає у розрахунках гамільтоніанів та інтегралів перекриття й знаходження енергетичних рівнів шляхом розв'язання задач (1.27) і

(1.27). Як правило, для знаходження цих величин необхідно уводити певні наближення. Найпростішим для цього є наближення Хюккеля, що лежить у основі простішого метода квантової хімії – метода молекулярних орбіт Хюккеля (МОХ).

Головним у методі Хюккеля є *окремий розгляд σ – і π – орбіталей*. З точки зору хімії σ – орбіталі є нижчими за енергією, а π – орбіталі володіють більш високою енергією. Разом з тим у ряду ароматичних і гетероциклічних сполук, що складають більшість лікарських препаратів саме π – орбіталі грають найбільшу роль в їх реакційній здатності і властивостях. Тому цей розгляд має особливе значення в хімії ароматичних та гетероциклічних сполук.

1.5.2 Матричні елементи у методі Хюккеля

Наближення Хюккеля дозволяє замінити матричні елементи $H_{\mu\nu}$ на так звані кулонівські (α) та резонансні (β) інтеграли, значення яких обираються з даних спектральних досліджень.

Головний принцип заміни: *базовими вважаються атоми карбону*, що створює подвійний зв'язок. Для них:

елементи головної діагоналі:

$$H_{\mu\mu} = \alpha; \quad (1.29)$$

☑ недіагональні елементи:

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta, & \text{якщо } \mu \text{ і } \nu \text{ хімічно зв'язані} \\ 0, & \text{якщо між ат. } \mu \text{ і } \nu \text{ немає зв'язку} \end{cases} \quad (1.30)$$

інтеграл перекриття:

$$S_{\mu\nu} = \begin{cases} 1, & \text{якщо } \mu = \nu \\ 0, & \text{якщо } \mu \neq \nu \end{cases} \quad (1.31)$$

Символ $\delta_{\mu\nu}$ носить назву символу Кронекера.

Будь яки атома, крім карбону, що містять p -орбіталі, називаються *гетероатомами*. Приклади гетероатомів: O, N, S та інші.

π -Системи, що містять гетероатоми, можна розглядати в методі МОХ, якщо внести певні поправки в емпіричні поправки α і β за формулами:

$$\alpha_X = \alpha + h_X \cdot \beta, \quad (1.32)$$

$$\beta_{C-X} = k_{C-X} \cdot \beta. \quad (1.33)$$

Ці формули використовуються для гетероатомів замість (1.29) і (1.30). При цьому враховується тільки ті атоми карбон, що зв'язані з даним гетероатомом.

Гетероатом, що постачає у π -систему один електрон називають *гетероатомом 1 роду*. Гетероатом, що постачає у π -систему два електрони називають *гетероатомом 2 роду*.

Е. Стрейтвізер на основі порівняння багато чисельних експериментальних актів запропонував чисельні значення поправок h_X і k_{C-X} (табл. 1.3).

Таблиця 1.3 - Параметри Е. Стрейтвізера для гетероатомів

Елемент	h	K
Бор	$h(\dot{B}) = -1$	$k_{C-B} = 0,7$
Нітроген	$h(\dot{N}) = 0,5$	$k_{C-\dot{N}} = 1$
	$h(\ddot{N}) = 1,5$	$k_{C-\ddot{N}} = 0,8$
В групі NO ₂	$h(\overset{\bullet+}{N}) = 2$	$k_{C-\overset{\bullet+}{N}} = 0,7$
Оксиген	$h(\dot{O}) = 1$	$k_{C-\dot{O}} = 1,41$
	$h(\ddot{O}) = 2$	$k_{C-\ddot{O}} = 0,8$
Галогени	$h(F) = 3$	$k_{C-\dot{F}} = 0,7$
	$h(\dot{Cl}) = 2$	$k_{C-\dot{Cl}} = 0,4$
	$h(\dot{Br}) = 1,5$	$k_{C-\dot{Br}} = 0,3$
Карбон (спец. випадки)		
Надсполучення С (CH ₃ =X)	$h_X = 2$	$k_{C-X} = 0,7$
С, зв'язаний з CH ₃ =X	$h_C = -0,5$	$k_{C-\dot{C}H_3} = 0,7$

автоматично визначає такій же самий зв'язок між атомами j та i . Для молекул органічних сполук більша частина коефіцієнтів k і h дорівнює 0 або 1, (для атомів карбону) і лише для гетероатомів вони обираються з табл. 1.3

З умови(1.37) можна, шляхом розкриття визначника, отримати рівняння відносно x у вигляді багаточлена n -го порядку. З алгебраїчної теорії такі рівняння мають рівно n коренів. Далі для кожного значення x розраховують свій набір коефіцієнтів c_i . Наслідком цього є наступне. З рівняння (1.36) для кожного з коренів x_1, x_2, \dots, x_n отримаємо свої:

енергетичний рівень:

$$\varepsilon_i = \alpha + h_i \cdot \beta - \beta \cdot (x_i + h_i) \quad (i=1,2,\dots,n), \quad (1.38)$$

набір коефіцієнтів c_1, c_2, \dots, c_n

Тобто отримуємо набір з n молекулярних орбіталей з різною енергією.

У сучасних комп'ютерних програмах визначники (1.37) у рівняння не перетворюють, а використовують більш ефективні процедури знаходження власних векторів і власних значень. У сучасних програмах прикладної математики, зокрема, Scilab, містяться вбудовані функції, що легко дозволяють проводити розрахунки і отримувати необхідні характеристики.

Характерна риса методу Хюккеля полягає в тому, що енергія орбіталей виражається не в абсолютних одиницях, а в шкалі величин α і β . За фізичним змістом обидві величини є від'ємними, тому можна побудувати систему МО за зростанням енергії, враховуючи, що найбільш стійкими є орбіталі з найменшою енергією. Розташував орбіталі за зростанням, їх далі заповнюють електронами у відповідності до правила Хунда (на кожній орбіталі – не більше 2 електронів, причому їх спини є протилежними).

Відмітимо, що у деяких випадках виникає ситуація, коли 2 або більше орбіталей мають такі ж самі значення x , а значить – і енергії. Такі молекулярні орбіта лі називають ся *виродженими*.

1.6 Електронні характеристики молекул, що можна розрахувати методом МОХ

В результаті розрахунків методом МОХ отримуємо набір рівнів енергії молекулярних орбіталей та коефіцієнтів МО, що відповідають кожній орбіталі.

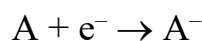
Після цього заповнюємо МО електронами і одержуємо 2 типи орбіталей:

зайняті, які містять принаймні 1 електрон. З них найважливіми є:

- ☑ *вища зайнята орбіталь (ВЗМО)*. Її енергія дорівнює першому потенціалу іонізації молекули – енергії, що треба підвести, щоб відірвати у молекули перший електрон і перетворити її на позитивно заряджений йон:



- ☑ *вільні (незайняті)*, на яких не розташовано жодного електрону. Серед них найважливіша – це найнижча вільна орбіталь (НВМО). Її енергія дорівнює енергії спорідненості до електрону – енергії, що повинен мати електрон, щоб при взаємодії з молекулою перетворити її на негативно-заряджений іон:



З цих даних метод Хюккеля дозволяє отримати наступні характеристики молекул:

а) Енергетичні характеристики:

- ☑ енергетичні рівні молекулярних орбіталей (по формулі (1.38)) за зростанням
- ☑ повна енергія π -системи:

$$E_{повн} = \sum_{зайн.} n_i \cdot \varepsilon_i, \quad (1.39)$$

де n_i – кількість електронів на i -тої зайнятої орбіталі (підсумовування проводиться за усіма зайнятими орбіталями).

☑ потенціал іонізації – дорівнює енергії ВЗМО. Наближено для оціночних розрахунків приймають для атому карбону $\varepsilon = -5,6 \text{ eV}^1$, для зв'язку С-С: $\beta = -4,9 \text{ eV}$;

☑ спорідненість до електрону: дорівнює енергії НВМО;

☑ енергія локалізації – сумарна енергія ізольованих подвійних зв'язків у молекулі. Дорівнює енергії ізольованого подвійного зв'язку етилену ($\alpha + \beta$), помножену на кількість етиленових фрагментів у складі молекули:

$$E^{\text{лок}} = m \cdot (\alpha + \beta); \quad (1.40)$$

☑ енергія делокалізації:

$$E^{\text{делок}} = E^{\text{полн}} - E^{\text{лок}}. \quad (1.41)$$

Зміст енергії делокалізації: різниця в енергії між неспряженою молекулою і системою з делокалізованими електронами з утворенням єдиної електронної хмарки, тобто енергетична вигода утворення єдиної електронної π -системи у порівнянні з системою ізольованих подвійних зв'язків

б). Електронна густина - величина, що визначається квадратом модуля хвильової функції на даному атомі, що характеризує ймовірність знаходження на ньому електрона, або вираховане середнє число електронів (*не обов'язково ціле!*) на певному атомі. Розраховується за формулою:

$$P_{\mu,\mu} = \sum_i n_i \cdot C_{i,\mu}^2, \quad (1.41)$$

$C_{i,\mu}$ – коефіцієнт i -тої молекулярної орбіталі на атомі з номером μ ;

$n_i = 0, 1$ або 2 – кількість електронів на цій орбіталі

¹⁾ В атомній фізиці і квантовій механіці енергію прийнято вимірювати в електрон-вольтах (eV). Один електрон-вольт дорівнює енергії, необхідної для перенесення елементарного заряду (заряду електрона) в електростатичному полі між точками з різницею потенціалів в 1 В. $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$

Оскільки метод Хюккеля розглядає тільки π -електрони, цю величину часто називають *π -електронною густиною*

в). Порядок зв'язку – величина, що характеризує ступінь зв'язування двох сусідніх атомів з номерами μ і ν у порівнянні до нормального одинарного зв'язку. Розраховується за формулою:

$$P_{\mu,\mu} = \sum_i n_i \cdot C_{i,\mu} \cdot C_{i,\nu}, \quad (1.42)$$

де $C_{i,\mu}$, $C_{i,\nu}$ - коефіцієнт i -тої молекулярної орбіталі на атомах з номерами μ і ν .

У методі Хюккеля вона характеризує ступінь тільки π -зв'язування, для врахування сумарної дії σ - та π -зв'язків до неї додають 1 (внесок σ -зв'язку)

1.6. Побудова структурної матриці для комп'ютерних розрахунків

Структурна матриця для розрахунків за методом Хюккеля, що уводиться безпосереднє у комп'ютерну програму, має загальний вид (1.43), де h , k – поправки Стрейтвізера на гетероатоми (табл. 1.3). Для атомів карбону $h = 0$, $k = 1$. Побудова структурної матриці є вельми відповідальною процедурою, бо за наявністю помилок результати розрахунків становляться невірними.

$$\begin{pmatrix} h_1 & k_{1,2} & \dots & k_{1,n} \\ k_{2,1} & h_2 & \dots & k_{2,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{n,1} & k_{n,2} & \dots & h_n \end{pmatrix}. \quad (1.43)$$

1.7 Інтерпретація результатів розрахунків

Метод МОХ є найпростішим методом квантовохімічних розрахунків. Хоча його можливості є обмеженими: він працює лише зі сполуками, що містять π -зв'язки, не здатний розраховувати геометрію сполук, він зіграв значну роль в сучасній квантовій хімії, оскільки дозволив отримати ряд фундаментальних уявлень про органічні сполуки і органічну хімію в цілому. Недарма дослідження з використанням цього методу та його розвиток відмічені двома Нобелівськими

преміями (у 1981 і 1998 рр.). Стисло проаналізуємо проблеми, які були вирішені або поставлені за допомогою методу МОХ.

1.7.1 Графічне зображення молекулярних орбіталей

В методі МОХ фундаментальні результати були досягнуті шляхом *графічного аналізу* молекулярних орбіталей. Для графічного аналізу МО використовують зображення атомних орбіталей, що її складають, у формі «гантелей» *p*-орбіталей. Одна з частин «гантелі» АО, як хвильової функції має знак «+», її за домовленістю зафарбовують чорним кольором. Друга частина відповідає знаку «-», її зафарбовують білим кольором. Зверніть увагу, що хвильова функція визначається з точністю до знака. У цьому сенсі дві хвильові функції (МО), що на однакових атомах мають за модулем попарно однакові коефіцієнти, але мають протилежні знаки, є на самому ділі *однаковими*. Тому *абсолютний знак* АО при графічному аналізі *не має значення*, а є важливими такі аспекти:

наявність між сусідніми атомами коефіцієнтів МО однакового знаку. У цьому випадку частини «гантелі» з обох боків від зв'язку мають однакові знаки і наявне перекриття АО цих атомів за створенням спільної електронної хмаринки (рис. 1.9 а)

наявність між сусідніми атомами зміни знаку коефіцієнтів МО, тобто, наявність «вузла» на лінії зв'язку між атомами. У цьому випадку перекриття АО сусідніх атомів відсутнє (рис. 1.9 б)

Цінну інформацію про молекулярні орбіталі можна отримати, підрахувавши число і проаналізувавши розташування атомів в молекулі. Енергія МО прямо пов'язана з числом вузлів в даній МО, *тобто з взаємним розташуванням позитивних і негативних часток атомних орбіталей*.

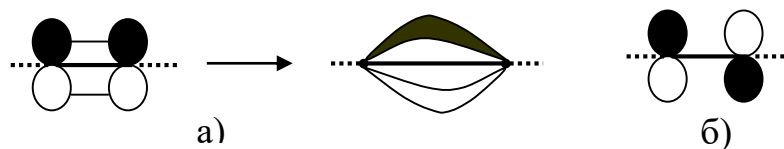


Рисунок 1.9 – Різні випадки взаємодії сусідніх АО в МО

Щоб оцінити відносну енергію МО, необхідно підрахувати число вузлів. Наприклад, в алільній системі ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$) нижня π -орбіталь не має вузлів, наступна має один вузол, а третя - два вузла (рис. 1.10). Відносну енергію цих МО легко визначити, якщо підрахувати і підсумовувати число зв'язуючих (+) і анти-зв'язуючих (-) взаємодій між сусідніми атомними орбіталями. Для алільної системи нижня орбіталь має два зв'язуючих взаємодії, середня не має ні

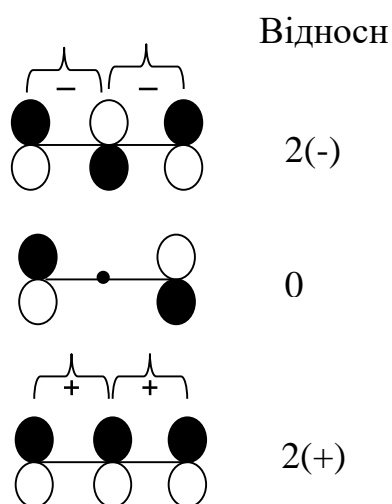


Рисунок 1.10 – Алільна система

зв'язуючої, ні анти-зв'язуючої взаємодій, а верхня орбіталь має дві анти-взаємодії.

1.7.2. Ефекти кон'югації

Метод МОХ дозволяє вірно пояснювати властивості сполук з подвійними зв'язками, що чергуються через сусідні атоми карбону. У таких сполуках метод МОХ вказує на *створення єдиної π -електронної системи (єдиної електронної хмаринки)*, що супроводжується значним виграшем в енергії. Це явище носить

назву кон'югації (спряження). Воно знайшло експериментальне підтвердження методами сучасної рентгенівської спектроскопії.

Розрахунки за методом МОХ показують, що вже у випадку бутадієну, найпростішого вуглеводню, де спостерігається ефект спряження, наявна енергетична вигода у $4,472 \cdot \beta$ умовних одиниць енергії у порівнянні з неспряженою системою (рис. 1.11).

Якщо у кон'юговану систему входять гетероатоми – спостерігається явище *мезомерії* – зсуву електронної густини хімічного зв'язку по системі π -зв'язків, що супроводжується поляризацією π -системи. На відміну від *індуктивного ефекту*, що розповсюджується по полярним σ -зв'язкам і швидко затухає за довжиною, мезомерний ефект *не згасає* по системі кратних зв'язків і р-орбіталей, *тому що являє собою розподіл електронної щільності по всій загальній π -системі молекули*. Якщо ж сполучення немає, то мезомерного ефекту теж немає.

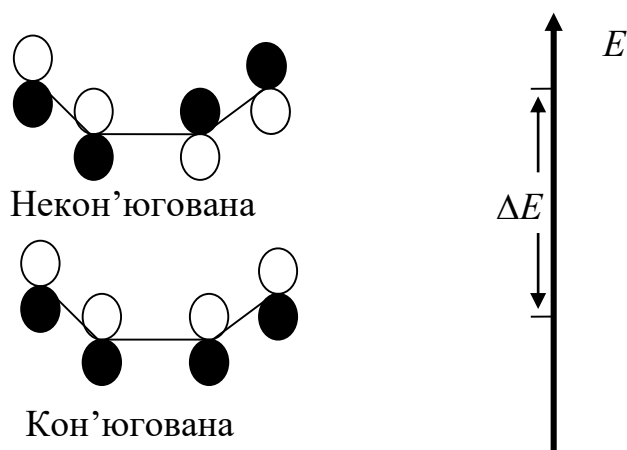


Рисунок 1.11 – Енергетична діаграма кон'югованої та некон'югованої форм бутадієну.

Якщо у кон'юговану систему входять гетероатоми – спостерігається явище *мезомерії* – зсуву електронної густини хімічного зв'язку по системі π -зв'язків, що супроводжується поляризацією π -системи. На відміну від *індуктивного ефекту*, що розповсюджується по полярним σ -зв'язкам і швидко затухає за довжиною, мезомерний ефект *не згасає* по системі кратних зв'язків і р-орбіталей, *тому що*

являє собою розподіл електронної щільності по всій загальній π -системі молекули. Якщо ж сполучення немає, то мезомерного ефекту теж немає.

Виникнення мезомерного ефекту пов'язано зі зміною профілю π -системи молекули. Вихідна π -система перекривається з π -системою або р-орбиталлю замісника, в результаті чого виникає перерозподіл електронної густини. Саме остання визначає наявність + М- або -М-ефекту. Знак визначається зміною електронної густини: якщо замісник є донором електронів у π -систему – він створює +М – ефект. Якщо замісник є електронодефіцитним (виступає в ролі акцептора електронів) – він створює –М – ефект.

Найбільш характерними + М-групами є групи, що вносять неподілені електронні пари в пов'язану систему, такі як аміно-, гідрокси- і алкоксигрупи, галогени. Групи з -М-ефектом містять кратні зв'язки з гетеро атомами. Це карбонильна група (C=O), ціаногрупа (-CN), нітрогрупа (-NO₂) і т. п.

Для атомів нітрогену в гетероциклах:

+ М – ефект є характерним для пірольних гетероатомів;

-М – ефект є характерним для пірідінових гетероатомів.

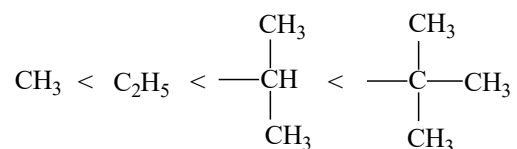
Групи з системою сполучених вуглець-вуглецевих зв'язків, таких як фенільна і вінільні, займають проміжне положення з так званим \pm М-ефектом і проявляють ефект, протилежний ефекту групи, з якою пов'язані, посилюючи його.

Під час реакцій радикального заміщення проміжним продуктом можуть виступати радикали органічної сполуки, що містять вуглець в sp^2 стані. Його р-орбиталь здатна брати участь в кон'югації, що робить деякі проміжні продукти більш енергетично вигідними. Це пояснює певні властивості речовин, які не могла пояснити стандартна хімічна теорія. Даний ефект проявляється тільки якщо в молекулі була ще одна система, що здатна увійти в сполучення.

Своєрідним явищем є кон'югація алкільних груп з π -системами, що носить назву гіперкон'югації. Гіперкон'югація - це взаємодія s-електронів зв'язків С-Н з π -електронною системою кратних зв'язків в органічній молекулі.

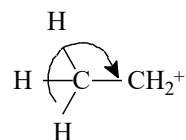
Це сполучення між простими і кратними зв'язками. Прикладом органічного замісника, здатного виявляти ефект гіперкон'югації, є метильна група $-\text{CH}_3$, що володіє позитивним мезомерним ефектом, хоча вона і не містить неподіленого пар електронів. В методі Хюккеля це враховується розглядом метильної груп як гетероатому (табл. 1.3).

Ефект гіперкон'югації змінюється у ряду:



У цьому ж ряду збільшується і відносна стабільність алкільних катіонів. Підвищену стабільність етильного катіона у порівнянні з метильним пояснюється перекриванням вільної p -орбіталі з s -орбіталями С-Н-зв'язків сусідній метильної групи. Цей ефект в ще більшому ступені проявляється в разі трет-бутильного катіона, де є три метильні групи, що стабілізують позитивний заряд карбокатион за рахунок делокалізації електронної хмарки.

На схемах явище гіперкон'югації позначають за допомогою вигнутих стрілок, як наведено нижче для етильного катіону:



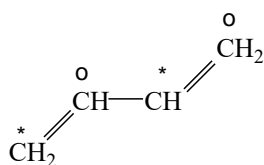
На основі концепції кон'югації розроблена теорія *альтернантних систем і теорія ароматичності*.

1.7.3 Альтернантні системи

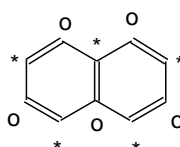
Лінійні поліени і ароматичні вуглеводні відносяться до класу альтернантних π -систем (АС). У методі Хюккеля ці сполуки характеризуються наступним властивістю. Якщо атоми в сполученої системі по черзі, через один, помітити зірочками (*), то жодна з пар безпосередньо пов'язаних атомів не буде містити атомів, що помічені однотипне. Зручніше виконувати маркування

значками двох типів, наприклад, зірочками (*) і нулями (0). Це дозволяє при дослідженні альтернантності складних молекул уникнути пропусків атомів і помилок в підрахунку їх кількості. Подібна процедура може бути застосована для π -систем, які включають атоми карбону і гетероатоми, що містять неподіленого пари електронів на орбіталях p -типу. Нижче наведені приклади альтернантних систем:

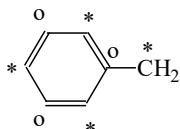
В клас альтернантних можуть входити кон'юговані системи, як з парним числом атомів - парні альтернантні системи (ПАС), так і з непарним числом атомів - непарні альтернантні системи (НПАС). В останньому випадку зірочками маркуються атоми більшого набору. Прикладом непарних систем з таких, що наведені нижче, є бензильний фрагмент і анілін.



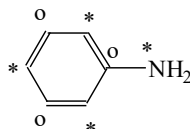
1,4 - бутадієн



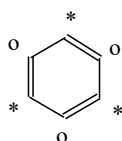
Нафталін



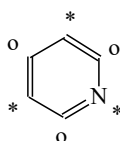
Бензильний фрагмент



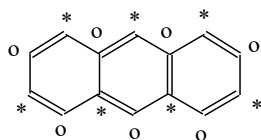
Анілін



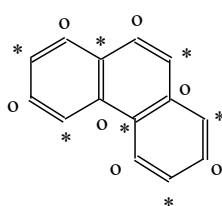
Бензен



Піридин



Антрацен



Фенантрен

π -МО альтернантних карбоцепних систем мають особливі властивості, які формулюють у вигляді *теорема парності*. Її зміст можна виразити у наступних тезах:

Парні АС містять парне число π -МО. Вони утворюють пари зв'язуючих і анти-зв'язуючих орбіталей, енергії яких взаємопов'язані і визначаються з виразу:

$$\begin{cases} \psi^+ : E = \alpha + y \cdot \beta \\ \psi^- : E = \alpha - y \cdot \beta \end{cases} \quad (1.44)$$

Коефіцієнти у одних і тих же АТ в парних π -МО мають *однакові абсолютні значення*. При цьому коефіцієнти у *позначених зірочками атомів* мають однакові знаки, а при *непомічених зірочками атомів* знаки *протилежні*. Іншими словами парна МО може бути отримана з першої зміною знака біля коефіцієнта однією з сум (вибір довільний):

$$\begin{cases} \psi^+ = \sum_i C_i^* \cdot \phi_i + \sum_j C_j \cdot \phi_j \\ \psi^- = \sum_i C_i^* \cdot \phi_i - \sum_j C_j \cdot \phi_j \end{cases} \quad (1.45)$$

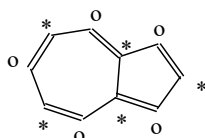
У непарній АС наявне непарне число π -МО. Одна з π -орбіталей, що не має «ноліка» (о) до пари, залишається *незв'язуючою молекулярною орбіталлю* (НЗВМО) з "нульовим" рівнем енергії рівним 0 (це справедливо тільки для карбоцепних альтернантних систем!) У методі Хюккеля за точку відліку приймається π - енергія $2p_z$ АО вуглецю (так званий нульовий рівень).

У незв'язуючій МО коефіцієнти при непомічених зірочкою АТ *дорівнюють нулю*, тому електронна густина (C_i^2) на НЗВМО *локалізується тільки на помічених атомах*. При використанні для маркування (о) цей значок буде нагадувати про нульове значення власних коефіцієнтів при АТ цього типу. Абсолютні значення коефіцієнтів $|C_i^*|$ для «о» з * для НСВ МО, як правило, більше аналогічних значень в парних МО. Це впливає з умови нормування.

Фізичний сенс альтернантності полягає в тому, що π -електрони сусідніх атомів мають антипаралельні спіни. Тому альтернантні молекули неполярні,

електронейтральні (рівномірний розподіл π -електронної густини) та їх дипольні моменти близькі до нуля.

До неальтернантних π -систем відносяться молекули, в яких після маркування виявляється принаймні одна пара пов'язаних атомів, які відносяться до одного набору. Приклад – молекула азулену:



1.7.4. Ароматичність. Правило Хюккеля

Важливим поняттям сучасної органічної хімії є поняття ароматичності. Ароматичність – це особлива властивість деяких циклічних хімічних сполук, завдяки якому кон'юговане кільце ненасичених зв'язків проявляє аномально високу стабільність; велику ніж та, яку можна було б очікувати тільки при одному сполученні.

До ароматичних сполук відносять велику групу молекул циклічних сполук, що містять систему кон'югованих подвійних зв'язків: бензол, нафталін, антрацен та ін., а також йонів різноманітної будови, які відповідають певним критеріям, що носять назву *критеріїв ароматичності*. Ці критерії були розроблені Е. Хюкелем на основі розробленого ним методу МОХ.

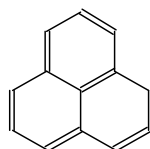
Основними характеристиками ароматичних сполук є:

- схильність до реакцій *заміщення, а не приєднання* (нагадаємо, що «чисто» ненасичені сполуки, зокрема етилен, проявляють схильність до реакцій приєднання, а не заміщення)
- виграш по енергії, в порівнянні з системою некон'югованих подвійних зв'язків*. Він також називається *енергією резонансу*. Виграш енергії настільки великий, що молекула зазнає значні перетворення для досягнення ароматичного стану. Наприклад циклогексадієн легко

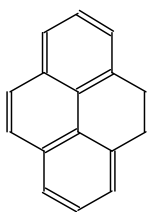
дегідогенізується до бензену, дво- і трьохатомної феноли існують переважно в формі фенолів (енолов), а не кетонів і т. д.)

- ☑ наявність спільної електронної хмарки, що проявляється у наявності кільцевого магнітного струму у кон'югованій системі
- ☑ наявність плоскої структури – самої площині (мінімально спотвореної), в якій лежать всі атоми, що утворюють ароматичну систему. При цьому кільця π -електронів, що утворюються при сполученні подвійних зв'язків (або електронів входять в кільце гетероатомів) лежать над і під площиною ароматичної системи;
- ☑ практично завжди дотримується *правило Хюккеля*: ароматичної може бути лише система, яка містить (в кільці) $4n + 2$ електронів ($n = 0, 1, 2, \dots$). Система, яка містить $4n$ електронів, є *антиароматичною*. В спрощеному розумінні антиароматичність означає надлишок енергії в молекулі, нерівність довжин зв'язків, низьку стабільність - схильність до реакцій приєднання.

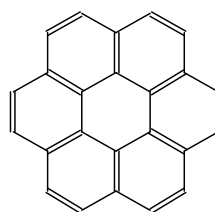
Правило Хюккеля було обґрунтовано для моноциклічних ароматичних сполук. Воно є вірним і для простих анельованих сполук типу нафталіну або фенатрену. У той же час, у разі пери-зчленування, коли є атом або атоми, що належать одночасно трьом циклам, й біля них немає атомів гідрогену або заступників), загальне число π -електронів *не відповідає правилу Хюккеля* (фенален, пірен, коронен).



фенален



пірен



коронен

1.7.5 МО і реакційна здатність

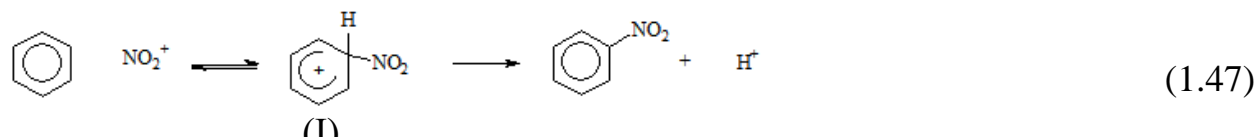
За допомогою методу МОХ вдалося вирішити ряд задач, пов'язаних з реакційною здатністю молекул.

В органічній хімії велику роль грають реакції електрофільного заміщення, що пов'язані з такими процесами, як нітрування, галогенування, сульфювання і т.д.

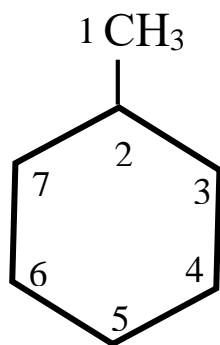
Розглянемо загальну схему цей реакції на прикладі нітрування бензену. На першій стадії відбувається створення позитивно зарядженої частинки (електрофільної частинки) – катіону *нитронія* NO_2^+ :



Далі відбувається атака цей частинки молекули ароматичної сполуки з утворенням так званого σ -комплексу *Уеланда* (I) – позитивно зарядженої органічної молекули, що містить атом гідрогену і нітрогрупу у гемінальному вузлі. Він відщеплює протон H^+ і перетворюється у продукт, нітробензен.



Для заміщених бензену важливим теоретичним і практичним питанням є розподіл ізомерів у продуктах реакцій. Оскільки мова йде про взаємодію заряджених часток, можна вважати, що електрофільна атака буде у першу чергу проходити по атому вуглецю, що несе найбільшу електронну густину. Дійсно, розрахунки за методом Хюкеля молекули толуену показують, що електронна густина на атомах карбону є найбільш високою на атомах 3, 5, 7 і зменшеною на атомах 4 і 6 (табл. 1.6). Тому слід очікувати, що електрофільна атака перебігає по цим атомам.



Таблиця 1.6 - Розподіл електронної густини по атомах карбону ароматичного кільця толуену

№ ат.	1	2	3	4	5	6	7
Ел.густина	1,635	1,012	1,116	1,010	1,120	1,010	1,116

Дійсно, експериментально встановлено, що в реакціях толуену з електрофільними реагентами заміщення перебігає у орто- або пара- положення молекули (відповідно по атомам 3,7 або 5) і набагато менше - у мета-положення 4 і 6.

Розподіл електронної густини не дозволяє кількісно пояснити реакційну здатність, оскільки для різних реакцій спостерігаються різний розподіл продуктів. Але якісний розподіл цій метод передає точно: в усіх реакціях *електрофільного заміщення* толуену спостерігається переважний перебіг реакції в орто- і пара-положення.

1.8. Сучасні методи і досягнення у розрахунках молекул

Метод МОХ є найпростішим методом напівемпіричних розрахунків. Основи його були розроблені ще у 30 роки, тобто ще у докомп'ютерну епоху, у спробі подолати велетенські обчислювальні складності при розрахунках молекул. Метод МОХ став основою для розробки більш складних методів, орієнтованих на використання комп'ютерів.

Розвиток відбувається за наступними напрямками:

- ☑ вдосконалення і обґрунтування математичних і квантово-механічних підходів до розрахунків;
- ☑ вдосконалення параметризації за рахунок уведення додаткових параметрів шляхом комп'ютерної "підгонки" під широке коло експериментальних даних, у першу чергу - спектральних;
- ☑ синтез нових методів на основі сполучення квантово-хімічних розрахунків і розрахунків методами молекулярної механіки;
- ☑ збільшення розмірності задач за рахунок збільшення потужності комп'ютерів і вдосконалення чисельних методів.

Контрольні питання

1. У чому полягає принцип квантування енергії М.Планка?
2. У чому полягає принцип невизначеності В. Гейзенберга?
3. У чому полягає зміст корпускулярно-хвильового дуалізму? К чому полягає зміст поняття ψ -функції?
4. Що описує рівняння Шредінгера? Які параметри воно містить?
5. Що таке оператор у квантовій механіці?
6. У чому полягає зміст поняття гамільтоніан?
7. У чому полягає сутність наближення Борна-Опенгеймера?
8. У чому особливості методів *ab initio* і полуемпіричних методів квантової хімії?
9. У чому сутність методів молекулярної механіки?
10. Який зміст має поняття «розмір мікрочастинок» у квантовій хімії?
11. Яким набором квантових чисел визначаються властивості електронів в атомі? Що характеризують ці числа?
12. У чому полягає зміст поняття атомна орбіталь? Що є геометричним представленням атомних орбіталей?
13. Чим задається форма і симетрія атомної орбіталі?

14. Як враховується знак хвильової функції для орбіталей, що не є сферично-симетричними?
15. Які властивості мають хвильові функції?
16. У чому полягає сутність концепції перекритті орбіталей при створенні хімічного зв'язку?
17. Як записується інтеграл перекриття? Якими властивостями він володіє?
18. Які типи перекриття атомних орбіталей існують в органічних сполуках?
19. У чому полягає сутність концепції молекулярних орбіталей?
20. У чому полягає зміст поняття молекулярної орбіталі?
21. У чому полягає зміст поняття потенціалу іонізації молекул? Що він характеризує?
22. Які типи молекулярних орбіталей існують? Електрони на яких орбіталах беруть участь у створенні хімічного зв'язку?
24. У якому випадку з позиції теорії молекулярних орбіталей молекула буде стійкою?
25. У чому полягає зміст поняття лінійної комбінації орбіталей? Як може здійснюватися ця комбінація у методі МО ЛКАО?
26. Зміст поняття енергетична діаграма молекул. Як будуються енергетичні діаграми двохатомних молекул з атомів?
27. Як будується молекулярний іон гідрогену?
28. Що таке матриця? Як нумеруються її елементи?
29. Яка матриця називається квадратною? Які елементи називаються діагональними?
30. Як відбувається операція складання матриць? За яких умов вона можлива? Що є результатом цієї операції?
31. Як відбувається операція утворення лінійної комбінації матриць? За яких умов вона можлива? Що є результатом цієї операції?
32. Якими властивостями володіє визначник матриць?

33. Про що свідчить наявність у матриці лінійно-залежних рядків або стовпчиків?
34. Як можна представити структуру молекули за допомогою матриць?
35. Які припущення покладені до методу МО Хюккеля?
36. Які атоми в методі МО Хюккеля є базовими? Якими властивостями вони володіють?
37. Як у методі МО Хюккеля враховують гетероатоми?
38. В яких одиницях виражається енергія молекулярних орбіталей у методі Хюккеля?
39. Які електронні характеристики можна розрахувати методом Хюккеля?
40. Що таке ВЗМО? Чому дорівнює її енергія?
41. Що таке НВМО? Чому дорівнює її енергія?
42. Якій зміст має енергія локалізації?
43. Якій зміст має енергія делокалізації?
44. Якій зміст має електронна густина? Як можна її розрахувати?
45. Якій зміст має порядок зв'язку? Як можна її розрахувати?
46. Яким чином можна зобразити графічно молекулярні орбіталі в методі МО Хюккеля?
47. У чому сутність ефекту кон'югації (спряження)?
48. У чому полягає зміст мезомерного ефекту? Що означають +M-ефект і -M-ефект?
49. У чому полягає зміст ефекту гіперкон'югації?
50. Які системи називаються альтернантними?
51. Якими властивостями володіють МО альтернантних систем?
52. Якими є основні ознаки ароматичних структур?
53. У чому полягає правило Хюккеля для ароматичних сполук?
54. Що означає поняття антиароматичність?
55. Як за допомогою методу МО Хюккеля можна знайти найбільш ймовірне місце електрофільної атаки?

Література

1. Стрейтвізер, Е. Теорія молекулярних орбіт для хіміків-органіків [Текст] / Е. Стрейтвізер. – М.: Мир, 1965. – 432 с.
2. Minkin, V. I., Simkin B. Y., Minyaev R. M. Quantum chemistry of organic compounds: mechanisms of reactions. [Text] / V. I. Minkin, B. Y. Simkin R. M. Minyaev– Springer Science & Business Media, 2012.- 280 p.
3. Слета, Л. О. Квантова хімія: підручник для студ. вузів [Текст] / Л. О. Слета, В. В. Іванов. – Харків : Гімназія, 2008. – 443 с.
4. Яцимирський, В. К. Квантова хімія : підручник / В. К. Яцимирський, А. В. Яцимирський. – К.: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2009. – 479 с

ЛЕКЦІЯ №2. ТЕРМОДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІ ХІМІЧНА РІВНОВАГА ТА ЇЇ РОЗРАХУНКИ

Мета лекції

1 Ознайомитися з поняттям швидкості реакції й хімічної рівноваги, їх кількісними характеристиками.

2 Ознайомитись з методами постановки й розв'язання прямих задач теорії рівноваг – розрахунків рівноважних концентрацій

План лекції

2.1. Поняття швидкості та рівноваги хімічних реакцій

2.2. Укладання рівнянь рівноваг

2.3. Елементи теорії і методів розв'язання нелінійних рівнянь та їх систем

2.3.1 Відокремлення коренів

2.3.2. Особливості й методи розв'язання нелінійних рівнянь

2.3.3. Алгоритм Ньютона-Рафсона

2.3.4 Системи нелінійних рівнянь. Метод найменших квадратів.

2.4 Розрахунок рівноважних концентрацій компонентів простих реакцій за допомогою констант рівноваги

2.5 Розрахунок систем рівноваг

Ключові слова: ХІМІЧНА РІВНОВАГА СИСТЕМИ РІВНОВАГ.
КОНСТАНТА РІВНОВАГИ РІВНОВАЖНІ КОНЦЕНТРАЦІЇ.
КОМП'ЮТЕРНИЙ РОЗРАХУНОК

2.1 Поняття швидкості та рівноваги хімічних реакцій

Хімічні реакції завжди перебігають в часі. Масштаб часу перебігу реакцій: від 10^{-10} секунди («миттєві» реакції) до 10^6 років (геологічні процеси).

Для гомогенних хімічних реакцій, що перебігають у газовій або рідкій фазах, швидкість реакцій можна визначити, як похідну від концентрації від часу:

$$w = \frac{dc}{d\tau}. \quad (2.1)$$

Якщо речовина *витрачається* – швидкість її витрати є *від'ємною*. Якщо речовина *накопичується* – швидкість її накопичення є *додатною* величиною. Детально питання швидкостей реакцій будуть розглянуті у лекції 3.

Основний закон швидкості: закон діючих мас (Гульберг, Вааге, 1867), згідно з яким для простих реакцій виду:



швидкість реакцій пропорційна добутку концентрацій *вхідних речовин* у ступенях, що, як правило, дорівнюють їх *стехіометричним коефіцієнтам*:

$$w_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = w_C = \frac{dc_C}{d\tau} = k_1 \cdot C_A^n \cdot C_B^m. \quad (2.3)$$

Величина k_1 називається *константою швидкості*, показники m і n - *порядками реакції* по реагентам А і В.

Разом з *прямою реакцією* (2.2) часто може перебігати *зворотна реакція*:

$$pC + rD = nA + mB \quad (2.4)$$

Наприклад, при взаємодії азоту і водню можна отримати аміак. Але якщо нагрівати аміак про 400-500°C, він частково перетвориться в азот і водень.

Швидкість зворотної реакції:

$$w_C = -\frac{dc_C}{d\tau} = w_A = \frac{dc_A}{d\tau} = k_{-1} \cdot C_C^p \cdot C_D^r, \quad (2.5)$$

Індекс «-1» свідчить про те, що константа відноситься до зворотної реакції.

При перебігу у системі прямої та зворотної реакцій настає момент *динамічної рівноваги (стаціонарного стану)*, коли *швидкості прямого та зворотного процесу становляться однаковими*:

$$w_A = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m = k_{-1} \cdot C_C^p \cdot C_D^r. \quad (2.6)$$

Звідси:

$$K_C = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_C^p \cdot C_D^r}{C_A^n \cdot C_B^m}. \quad (2.7)$$

Співвідношення (2.7) є фундаментальним для хімії. Величина K_C носить назву *константи рівноваги*. Індекс «С» свідчить, що константа рівноваги розрахована з використанням концентрацій у моль/м³. Це, як правило, відноситься до газофазних реакцій.

Як відомо з курсів фізики, стани газів при невисоких тисках (до 3-5 МПа) і температурах до 600 К добре описуються рівнянням Менделєєва-Клапейрона:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T, \quad (2.8)$$

де P – тиск газу, Па;

V – об’єм газу, м³;

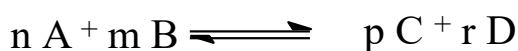
n – кількість газу, моль;

$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – універсальна газова стала.

Якщо поділити обидві частини (2.8) на об’єм V , то, враховуючи, що $n/V=C$, отримаємо пропорційність між концентрацією C , моль/м³ і тиском P , Па:

$$P = C \cdot R \cdot T. \quad (2.9)$$

При вивченні газофазних реакцій зручно користуватися не концентраціями, а *парціальними тисками*, тому для них користуються величиною K_p , що називається *константою рівноваги, яка виражена через одиниці тиску*. Її розраховують за такими ж правилами, як константу K_C , але замість концентрацій використовують парціальні тиски. Наприклад для реакції загального виду:



вираз для K_p має вид:

$$K_p = \frac{P_C^p \cdot P_D^r}{P_A^n \cdot P_B^m}. \quad (2.10)$$

Для знаходження зв’язку між K_p і K_C підставимо у (2.10) вираз (2.7):

$$K_p = \frac{(C_C RT)^p \cdot (C_D RT)^r}{(C_A RT)^n \cdot (C_B RT)^m} = \frac{C_C^p \cdot C_D^r}{C_A^n \cdot C_B^m} \cdot (RT)^{(p+r)-(m+n)} = K_C \cdot (RT)^{\Delta \nu}, \quad (2.11)$$

де $\Delta v = (p+r)-(m+n)$ – різниця між сумами стехіометричних коефіцієнтів продуктів і вхідних речовин, що знаходяться у одній фазі.

Величина Δv дуже часто зустрічається в фізико-хімічних розрахунках.

Для реакцій, що перебігають у рідкій фазі:

- концентрації виражають у моль/л.

- у позначення констант рівноваги не користуються індексом «С»

Константи рівноваги можуть бути безрозмірними або мати розмірність. З рівняння (2.7) розмірність константи рівноваги в концентраційних одиницях в рідкій фазі:

$$[K] = \frac{\left[\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right]^p \cdot \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right]^r}{\left[\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right]^m \cdot \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right]^n} = \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right]^{(p+r)-(m+n)} = \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right]^{\Delta v}. \quad (2.12)$$

Аналогічно для констант рівноваги в газовій фазі розмірність складе для K_c і K_p , відповідно, $\left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}\right]^{\Delta v}$ і $[\text{Па}]^{\Delta v}$.

В залежності від величини Δv константи рівноваги можуть бути або безрозмірними ($\Delta v = 0$), або мати відповідну розмірність, якщо $\Delta v \neq 0$. Неважко визначити, що розмірність констант K_c дорівнює розмірності концентрації в ступені Δv , а K_p – тиску в ступені Δv .

Необхідно відмітити, що наведені закономірності виконуються строго тільки для ідеальних газів і розбавлених розчинів. Для реальних систем (газів під високим тиском, концентрованих розчинів) доводиться використовувати поправки на відхилення від ідеальності. Вивчення цього питання виходить за межі цього курсу, але у фармакологічній практиці можна вважати, що розчини, які використовуються, у першому наближенні є ідеальними.

2.2 Укладання рівнянь рівноваги

При описанні рівноважних хімічних процесів виникають наступні задачі:

а) укладання рівнянь рівноваги;

б) отримання величини константи рівноваги

г) розрахунок рівноважних концентрацій

У цьому розділі розглянемо принципи укладання рівнянь рівновагию

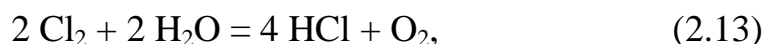
Загальне правило укладання рівнянь для констант рівноваги *гомогенних реакцій*:

а) записати рівняння хімічної реакції і урівняти його;

б) в чисельнику поставити добуток концентрацій усіх продуктів, що знаходяться у даній фазі (рідинної або газової) у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам;

в) в знаменнику поставити добуток концентрацій усіх вхідних речовин, що знаходяться у даній фазі (рідинної або газової) у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам

Приклад: гомогенна реакція в газовій фазі:



має рівняння для константи рівноваги:

$$K_C = \frac{c_{\text{HCl}}^4 \cdot c_{\text{O}_2}}{c_{\text{Cl}_2}^2 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^2}. \quad (2.14)$$

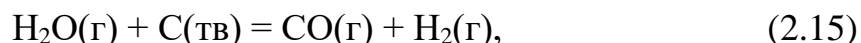
Особливості укладання рівнянь для константи рівноваги для *гетерогенних реакцій*: у випадку цих реакцій в рівняннях враховують *тільки концентрації в гомогенної фазі*:

а) система «газ-тверде» - *тільки концентрацію газів*;

б) система «рідина-тверде» - *тільки концентрацію розчинених речовин в рідинній фазі*;

в) для систем «газ-рідина» і «рідина-рідина» окремо пишуть рівняння для газової і рідкої фаз або для кожної з рідких фаз, що не змішуються. Остання система є порівняно рідкою в хімічної технології.

Приклад 2.1. Записати вирази для константи рівноваги гетерогенних реакцій:



Рішення.

а) для гетерогенної реакції (2.15) в системі «газ-тверде» у вираз для константи рівноваги не входить концентрація твердого карбону:

$$K_C = \frac{c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{H}_2}}{c_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (2.17)$$

б) для гетерогенної реакції (2.11) в системі розчин-тверде, що перебігає у рідинній фазі концентрації *твердої міді* і *нерозчинної CuCl* не входять у вираз для константи рівноваги:

$$K = \frac{1}{c_{\text{CuCl}_2}}. \quad (2.18)$$

Величини констант рівноваги визначаються експериментально, і для багатьох реакцій вони затабульовані у відповідних довідниках. Але крупним досягненням фізичної хімії є те, що для багатьох реакцій у газовій фазі величини констант рівноваги можуть бути розраховані, виходячи з окремих фізико-хімічних характеристик продуктів реакцій та вхідних речовин.

Задача розрахунку рівноважних концентрацій зводиться до розв'язання нелінійних рівнянь та їх систем. Для більшої частини для таких рівнянь є можливим лише *чисельне розв'язання*. Тому далі розглянемо основні поняття теорії лінійних рівнянь і комп'ютерним методам їх чисельного розв'язання.

2.3 Елементи теорії і методів розв'язання нелінійних рівнянь

2.3.1. Відокремлення коренів

У загальному виді *нелінійні* рівняння записуються наступним чином:

$$f(x)=0, \quad (2.19)$$

де $f(x)$ – алгебраїчна або трансцендентна функція одного невідомого x .

Нагадаємо, що алгебраїчний вираз називається *лінійним*, якщо він містить невідоме x у *першому ступені*:

$$f(x) = a_0 + a_1 \cdot x. \quad (2.20).$$

Вираз називається *алгебраїчним*, якщо функція від x є *багаточленом* (2.21) або *раціональним дробом* (2.22):

$$f(x) = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + \dots + a_n x^n, \quad (2.21)$$

$$f(x) = \frac{a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + \dots + a_n x^n}{b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot x^2 + \dots + b_m x^m}, \quad (2.22)$$

де m, n – завжди цілі числа.

Вираз називається *трансцендентним*, коли в ньому є принаймні одна складова, що містить x під знаком трансцендентної функції: тригонометричних функцій, показової та логарифмічної функцій, або інших так званих спеціальних функцій, які не є алгебраїчними функціями типа (2.20)-(2.22). Приклад трансцендентної функції:

$$f(x) = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot \sqrt{x} \quad (2.23)$$

Якщо при $x = x^*$, то x^* називається коренем рівняння (2.19) або нулем функції $f(x)$. У загальному випадку корені можуть бути *дійсними* або *комплексними*. Ми будемо розглядати тільки дійсні корені, оскільки вони для практичних цілей мають найбільше значення.

Рівняння може мати один або декілька коренів. Так, для *лінійного рівняння*, де $f(x)$ має вид (2.20), існує тільки один корінь. Але вже простіше алгебраїчне рівняння 2-го ступеня може мати 2 кореня. Рівняння більш високого ступеня можуть мати декілька дійсних коренів. Так, згідно *основної теореми алгебри*, будь якої багаточлен n -го ступеня завжди має рівно n коренів (дійсних або комплексних).

Для *трансцендентних функцій*, внаслідок їх розмаїття, заздалегідь взагалі неможливо казати, скільки коренів вона має.

Усі ці обставини створюють певні проблеми при розв'язанні фізичних задач (або задач, що мають фізичний зміст), оскільки серед декількох коренів належить обрати такі, що відповідають *фізичної сутності задачі та її обмеженням*, тобто такі, що мають *фізичний сенс*. Наприклад, якщо в задачі треба знайти масу, то вона не може мати від'ємне значення, бо це проти ричить фізичному сенсу. Тому завжди слід аналізувати можливі припустиві значення коренів.

Будемо припускати, що рівняння (2.19) має лише *ізолювані корені*. Це означає, що навколо кожного кореня існує *окіл, що не містить інших коренів* цього рівняння (рис. 2.1). У фізичних задачах як правило, можна а пріорі визначити цій окол. Наприклад, якщо ви знаходите ступень перетворення хімічної реакції, то нею буде інтервал від 0 до 100 %.

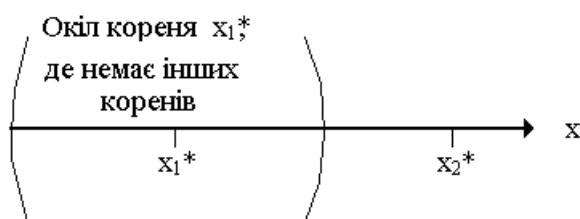


Рисунок 2.1 – Ізолювані корені рівняння (2.19)

Задача чисельного розв'язання нелінійних рівнянь (2.19) складається з двох етапів:

- ☑ *відокремлення коренів* - виділення відрізка, що належить області існування функції $f(x)$, (області фізичного сенсу), на якому розташований один і тільки один корінь. Це дозволяє обрати *початкове наближення* для уточнення значення кореню;
- ☑ *уточнення коренів* - обчислення їх з необхідною точністю, тобто :

$$|f(x)| < \varepsilon, \quad (2.24)$$

де ε - мале додане число, що *характеризує точність досягнення розв'язку*.

Процес відокремлення коренів заснований на теоремі Больцано-Коши: якщо *неперервна* функція $f(x)$ приймає на кінцях відрізка $[a;b]$ значення *різних знаків*, тобто

$$f(a) \cdot f(b) < 0, \quad (2.25)$$

то:

- ☑ усередині цього відрізка міститься *принаймні один корінь*;
- ☑ цей корінь буде *єдиним*, якщо усередині цього відрізка існує похідна $f'(x)$, що зберігає усередині відрізка *постійний знак*.

Можливі випадки наведені на рис. 2.2

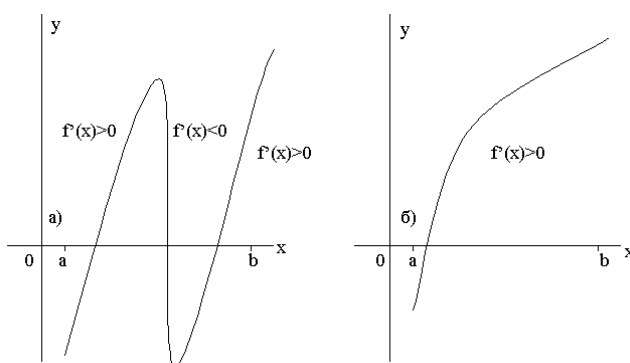


Рисунок 2.2 - Ілюстрація до теореми Больцано-Коши:

- а) випадок, коли на відрізку знак похідній не зберігається (кілька коренів).
- б) випадок постійної за знаком похідної на відрізку (один корінь)

Відокремлення коренів рівняння найкраще проводити графічним методом, визначаючи методом проб і помилок можливі границі коренів. Це легко зробити в середовищі Excel, використовуючи Майстра діаграм

Приклад 2.2. Відокремити корені рівняння:

$$2x^2 + 3xe^{2x} - 15 = 0 \quad (2.26)$$

на відрізку $[-5;1]$

Рішення.

- ☑ будуємо графік функції, визначаємо, у яких інтервалах відбувається зміна знаку функції й перетинання осі абсцис;
- ☑ з рис. 2.3 виходить, що в діапазоні $(-5,1)$ рівняння (5.4) має 2 корені, відповідно в інтервалах $(-3;2)$ і $(0;1)$;
- ☑ з графіку наближенні значення корені складають: $-2,8$ і $0,8$

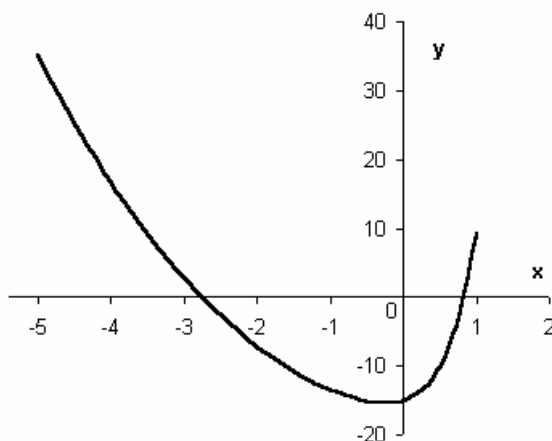


Рисунок 2.3 – Відокремлення кореня рівняння (2.26)

Відзначимо, що умова наявності різних знаків на кінцях інтервалу *не є необхідною* для наявності на цьому інтервалі кореня. Наприклад, функція, що зображена на рис. 2.4, має на кінцях відрізка $[a,b]$ однакові знаки ("плюс"), але, усередині цього відрізка є корінь у точці x^* . Така ситуація можлива, для функцій виду:

$$f(x) = (x-c)^{2k} \varphi(x), \quad a < c < b, \quad (2.27)$$

де $\varphi(x)$ - функція від x , що не має нулів на відрізку $[a,b]$ і зберігає постійний знак,

$2k$ - кратність кореня (k -ціле, $k>0$).

Приклад - функція $f(x) = (x-1)^2 (x^2+1)$, що має корінь $x=1$. Він водночас є точкою мінімуму цієї функції.

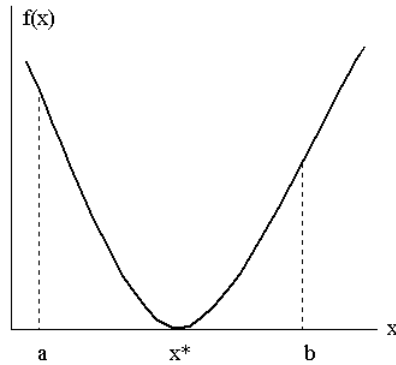


Рисунок 2.4 – Графік функції $(x-c)^{2k} \varphi(x) (c-x^*)$

2.3.2. Особливості й методи розв’язанні нелінійних рівнянь

Більшість нелінійних рівнянь, що використовуються на практиці, не допускають аналітичного розв’язання, тобто не дозволяють виразити невідоме x через відомі параметри рівняння. Відсутність можливості аналітичного розв’язання не означає відсутність коренів рівняння: як відмічено у 2.3, наявність коренів можна встановити графічно. Але цей метод не дає знайти корінь з необхідною точністю. Задача полягає у знаходженні кореня $x = x^*$ рівняння $f(x)=0$ з необхідною заданою точністю ε , що означає виконання нерівності:

$$|f(x^*)| < \varepsilon. \quad (2.28)$$

Чисельне розв’язання нелінійних рівнянь базується на *методі послідовних наближень*. Сутність методу полягає у наступному:

- ☑ Задається початкове наближення рішення x_0 ;
- ☑ За допомогою конкретного алгоритму розраховується наступне наближення:

$$x_1 = \phi(x_0), \quad (2.29)$$

- ☑ Перевіряється умова припинення обчислювального процесу (2.28). Якщо умова (2.28) виконується – процес припиняється, x_1 є шуканим рішенням рівняння. Якщо ні – розраховують наступне наближення, замінюючи у (2.29) x_0 на x_1 і т.д.:

$$\begin{cases} x_1 = \phi(x_0); \\ x_2 = \phi(x_1); \\ x_3 = \phi(x_2); \\ \dots\dots\dots \\ x_n = \phi(x_{n-1}) \end{cases} \quad (2.30)$$

Якщо рішення існує і початкове наближення обрано вірно, то величини x_1, x_2, \dots, x_n поступово наближаються одна до одної і прагнуть до рішення x^* (рис. 2.5). У такому випадку говорять, що процес рішення збігається до x^* . Процес послідовних наближень ще називають *ітераційним процесом*, а кожне наближення – *ітерацією*. Приклад збіжності буде наведено у розділі 2.3.3

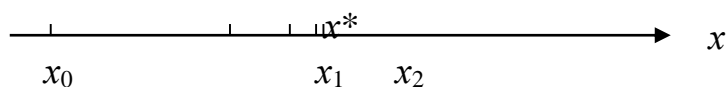


Рисунок 2.5 – Збіжність в методі послідовних наближень

Якщо початкове наближення обрано невдало, або рішення рівняння немає – процес починає розбігатися: величини x_i починають зростати аж до переповнення розрядної сітки комп’ютеру та його зупинки. Інколи рішення за (2.29) почергово збільшуються та зменшуються (коливаються). У такому випадку комп’ютер «зависає» і програму треба припинити силовим шляхом.

Таким чином, для чисельного розв’язання нелінійних рівнянь треба задавати початкове наближення і точність отримання рішення. Початкове наближення повинно обирати у процесі відокремлення коренів.

2.3.3 Алгоритм Ньютона-Рафсона

Одним з популярних і ефективних методів чисельного розв’язання нелінійних рівнянь є метод Ньютона-Рафсона, де наступне наближення розраховується з попереднього за формулою:

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)}. \quad (2.31)$$

Проілюструємо цей метод.

Приклад 2.3. Знайти розв'язок рівняння $f(x) = 2x^2 + 3xe^{2x} - 15 = 0$ (див приклад 2.2), з точністю $1 \cdot 10^{-10}$ виходячи з початкового наближення $x_0=1$.

Рішення.

Для розв'язання необхідно розрахувати похідну:

$$f'(x) = \frac{df(x)}{dx} = 4 \cdot x + 3 \cdot e^{2x} + 6 \cdot x \cdot e^{2x}. \quad (2.32)$$

Рішення рівняння наведено на скриншоті (рис. 2.6)

i	x_i	$f(x_i)$	$f'(x_i)$	x_{i+1}
0	1	9,167168	70,501505	0,86997202
1	0,8699972	1,382459	50,308474	0,842492382
2	0,8424924	0,048676	46,805254	0,84145242
3	0,8414524	-6,66E-05	46,677268	0,841450994
4	0,841451	1,25E-10	46,677093	0,841450994

Рисунок 2.6 – Розв'язання рівняння у прикладі 2.3

В комірках стовпчику « x_i » містимо початкове та наступні наближення. У наступних двох стовпцях розраховують значення функції та її похідної, а у стовпчику « x_{i+1} » містимо результат розрахунку наступного наближення.

Як впливає з величин стовпця $f(x)$, процес швидко збігається: значення функції $f(x)$ зменшилося з 9,17 до $1.25 \cdot 10^{-10}$, тобто більш ніж у мільярд разів.

Метод Ньютона-Рафсона реалізований в Excel у функції «Підбір параметру». Користування нею описано в практичній частині.

2.3.4 Системи нелінійних рівнянь. Метод найменших квадратів

Разом з окремими нелінійними рівняннями, моделі рівноваг описують ся системами нелінійних рівнянь виду:

У середовищі Excel у надбудовах наявна ефективна сучасна програма оптимізації "Поиск решения". Вона дозволяє вирішувати широке коло задач, у тому числі – розв’язання нелінійних рівнянь і систем рівнянь. Ця програма після установки перебуває в меню стрічки "Данные".

Перед викликом програми необхідно виконати наступні дії:

а) сформувані таблиці для розрахунків, виділивши цільову комірку - суму квадратів значень функцій;

б) задати початкове наближення й визначити для нього значення цільової функції.

Приклад 2.4. Розв’язати систему рівнянь (2.35) методом найменших квадратів в середовищі Excel, виходячи з початкового наближення $x_1=0,4$; $x_2=0,8$.

$$\begin{cases} \exp(x_1) - \exp(x_2) - 1 = 0 \\ x_1^3 + x_2^3 - 1 = 0. \end{cases} \quad (2.35)$$

Рішення.

Приклад організації обчислень наведений на скріншоте (рис. 5.17). У цьому проекті:

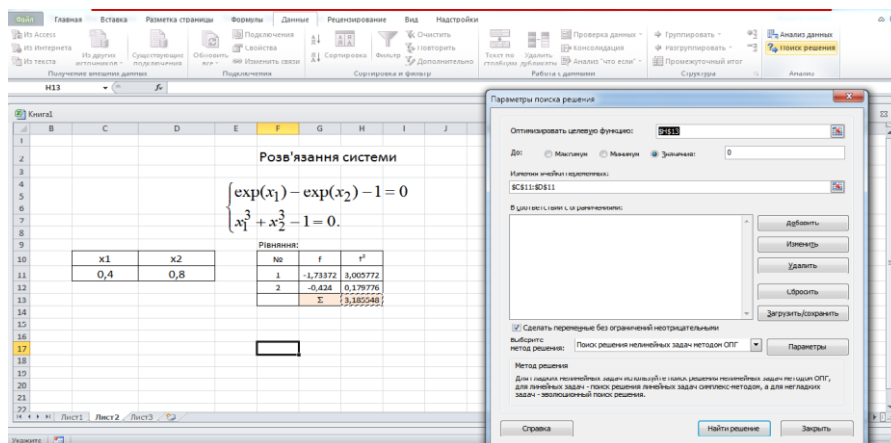


Рисунок 2.7 – Розв’язання системи нелінійних рівнянь – перші кроки.

а) в комірки C11 і D11 заносимо початкові наближення ;

б) у комірці G11 організуємо обчислення першої функції системи.

Формула комірки: =EXP(C11)-EXP(C7)-1;

в) у комірці G12 організуємо обчислення другої функції. Формула комірки: $=C11^3+D11^3-1$;

г) в комірках H11, H12 розраховуємо квадрати кожної з функцій;

д) в комірці H13 розраховуємо суму квадратів функцій.

Після виклику програми "Поиск решения" з'являється вікно програми (рис. 2.7), куди заносять наступну інформацію:

а) у віконце "Оптимизировать целевую функцию" поміщаємо адресу комірки H13 (клацнувши по цієї комірці курсором);

б) прапорець "До" установимо біля мітки "значению 0";

в) у віконце "Изменяя ячейки переменных" помістимо адреси комірок аргументів C11,D11 (шляхом виділення діапазону комірок курсором);

г) у меню "Выберите метод решения" обрати «Поиск решения нелинейных задач методом ОПГ»

г) натискаємо кнопку "Найти решение". У випадку *розв'язання задачі* з'являється вікно, що свідчить, що задачу виконано успішно. У цьому випадку треба натиснути кнопку "ОК" і одержати на робочому аркуші розв'язок. Результат розв'язання задачі наведений у таблиці 2.1;

д) якщо розв'язку не знайдено - також з'являється інформаційне вікно, що констатує це. У цьому вікні можна залишити отримане найкраще значення, а можна повернутися до первісних значень.

За необхідністю змінити точність (за мовчки менше за 10^{-6}) після виклику вікна «Поиск решения» натиснути кнопку «Изменить» і у новому віконці, що відкрилося, встановити потрібну точність).

Таблиця 2.1 – Результати розв'язання системи рівнянь (2.35))

Аргументи		Функції		
x_1	x_2	i	f_i	f_i^2
		1	-9E-05	8,09E-09
0,961778	0,480222	2	0,000407	1,65E-07
		R		1,73E-07

У межах точності за мовчки, рішення отримано.

Слід розуміти, що при чисельному методі можна знайти *тільки один розв'язок і не можна нічого казати про наявність інших розв'язків*.

2.4 Розрахунок рівноважних концентрацій компонентів простих реакцій за допомогою констант рівноваги

Найважливіше застосування констант рівноваги на практиці – це розрахунок складу рівноважної суміші. Для розв'язання цієї задачі необхідно вирішити 2 підзадачі:

укладання замкненої системи рівнянь для визначення шуканих концентрацій; розв'язання цієї системи.

В основу укладання системи рівнянь покладені *закони збереження маси і рівняння для константи рівноваги*:

Під законом збереження маси розуміємо те, що в хімічних реакціях відбувається перерозподіл атомів у складі молекул речовин. При цьому сумарна кількість атомів кожного виду

- залишається *постійною*;
- дорівнює їх кількості у початковій суміші*.

Тому для укладання замкненої системи рівнянь укладаємо рівняння балансу по кожному атому і додати до них рівняння матеріального балансу. При цьому за основу береться розрахунок кількості молів речовин, що дорівнюють їх концентраціям.

Проілюструємо це на прикладі розрахунків рівноважного складу суміші в газофазній реакції.

Приклад 2.5. Отримати рівняння для розрахунку складу рівноважної суміші у реакції:



При $T = 700 \text{ K}$ константа рівноваги складає: $K = 9,66$. Початкові концентрації CO і H_2O складають 10 моль/м^3 і 7 моль/м^3 . З цього рівняння розрахувати склад рівноважної суміші і ступень перетворення в процесі.

Рішення.

а) введемо позначення для кількостей усіх реагентів суміші в рівноважному стані:

Сполука	CO	H_2O	CO_2	H_2
Позначка	x_1	x_2	x_3	x_4

б) укладемо рівняння матеріального балансу по атому карбону:

x_1 моль CO містять x_1 моль карбону;

x_3 моль CO містить x_3 моль карбону.

Сумарна кількість карбону в рівноважному стані: $x_1 + x_3$, в початковій суміші: 7 моль. Звідки рівняння балансу:

$$f_1 = x_1 + x_3 - 7 = 0. \quad (2.36)$$

б) укладемо рівняння матеріального балансу по атому гідрогену:

x_2 моль H_2O містять $2x_2$ моль атомів H ;

x_4 моль H_2 містить $2x_4$ моль атомів H .

Сумарна кількість атомів H в рівноважному стані: $2x_2 + 2x_4$, в початковій суміші: $2 \cdot 10 = 20$ моль. Звідки рівняння балансу:

$$f_2 = 2 \cdot x_2 + 2 \cdot x_4 - 20 = 0. \quad (2.37)$$

в) укладаємо рівняння матеріального балансу по атомам оксигену:

x_1 моль CO містять x_1 моль атомів O ;

x_2 моль H_2O містять x_2 моль атомів O ;

x_3 моль CO_2 містять $2x_3$ моль атомів O .

Сумарна кількість атомів O в рівноважному стані: $x_1 + x_2 + 2x_3$, в початковій суміші $7 + 10 = 17$ атомів оксигену. Звідки рівняння балансу:

$$f_3 = x_1 + x_2 + 2 \cdot x_3 - 17 = 0. \quad (2.38)$$

г) укладемо рівняння рівноваги. Вираз для константи рівноваги має вид:

$$K = \frac{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}{C_{CO} \cdot C_{H_2O}} = \frac{x_3 \cdot x_4}{x_1 \cdot x_2}; \quad (2.39)$$

Приведемо (2.39) до спільного знаменника і укладемо четверте рівняння системи:

$$f_4 = K \cdot x_1 \cdot x_2 - x_3 \cdot x_4 = 0. \quad (2.40)$$

Таким чином, отримали замкнену систему з 4 рівнянь з 4 невідомими.

Для розрахунку рівноважних концентрацій створимо проект (рис. 2.8). У проекті уводимо початкові концентрації компонентів і константу рівноваги, а також створюємо таблиці, куди заносимо початкове наближення і значення функцій, що створюють систему рівнянь. При виборі початкових наближень виходили з таких міркувань. Рівноважні концентрації не можуть бути менше 0 і більше, чим початкові концентрації вхідних речовин. Беремо значення, що є близькими до середини цього інтервалу (3).

Формули комірок для розрахунків рівнянь:

Комірка K9: =D9+F9-D5 (баланс по вуглецю).

Комірка K10: =2*E9+2*G9-2*F5 (баланс по гідрогену).

Розрахунок рівноважних концентрацій							
3 Реакція:	CO	+	H2O	=	CO2	+	H2
4 Позначення	x1		x2		x3		x4
5 Початк. конц., моль/м ³	7		10		0		0
6 K=	9,66						
Рішення:				Рівняння			
	x1	x2	x3	x4	i	f _i	f _i ²
	3	3	3	3	1	-1	1
					2	-8	64
					3	-5	25
					4	77,94	6075
					Σ		6165

Рисунок 2.8 – Проект «Розрахунок рівноважного складу»

Комірка K11: D9+E9+2*F9-D5-F5 (баланс по кисню).

Комірка K12: =B6*D9*E9-F9*G9 (умова рівноваги).

Далі будемо стовпчик L9:L12 квадратів значень кожної з наведених функцій і в комірці K13 розраховуємо суму їх квадратів (цільова функція).

Після використання програми «Поиск решения» 2 рази при точності 10^{-10} за алгоритмом, що описаний вище, отримали рішення:

Рішення:

x_1	x_2	x_3	x_4
0,956	3,956	6,044	6,044

Рівняння

i	f_i	f_i^2	
1	-8E-05	6E-09	C
2	-2E-05	4E-10	H
3	1E-05	1E-10	O
4	-4E-06	1E-11	K
	Σ	7E-09	

Бачимо, що практична точність у розрахунках була досягнута. При цьому концентрації x_3 і x_4 однакові, що можна очікувати, виходячи з рівняння реакції

Важливою характеристикою рівноважних систем є *рівноважний ступень перетворення (конверсії)*, яка визначається по *вхідної речовині*, що знаходиться у *недостатній* кількості. Її розраховують по формулі:

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100\%. \quad (2.41)$$

Ця величина характеризує частку речовини, що вступила у взаємодію.

У розглянутій реакції у недоліку знаходиться CO. Тому ступень перетворення знаходиться по CO і складає:

$$\eta = \frac{7 - 0,956}{7} \cdot 100\% = 86,3\%$$

Приклад 2.6. Константа рівноваги рідинофазної реакції:



дорівнює 120 моль/л. У реакцію уводиться суміш, що містить 0,1 моль/л А, 0,15 моль/л В, 0,05 моль/л С і 0,13 моль/л D. Розрахувати склад рівноважної суміші.

У цьому прикладі у початковий склад суміші входять усі компоненти, але склад відрізняється від рівноважного.

Рішення.

а) позначимо через x кількість речовини А, що вступила у реакцію (2.42);

б) у відповідності до рівняння (2.42), на 1 моль А витрачається 2 моля В.

Таким чином у рівноважному стані залишиться $0,1 - x$ моль А і $0,15 - 2x$ моль В;

в) у відповідності до рівняння (2.42), з 1 моля А утворюється 3 моля С і 1 моль D. Тобто у рівноважному стані концентрації С і D є, відповідно, $0,05+3x$ і $0,13+x$. Звідси рівняння для константи рівноваги має вид:

$$\frac{(0,05+3x)^3 \cdot (0,13+x)}{(0,1-x) \cdot (0,15-2x)^2} - 120 = 0; \quad (2.43)$$

Приведемо рівняння (2.43) до спільного знаменника:

$$f(x) = (0,05 + 3x)^3 \cdot (0,13 + x) - 120 \cdot (0,1 - x) \cdot (0,15 - 2x)^2 = 0 \quad (2.44)$$

Для розв'язання використовуємо «Поиск решения» Excel. Скриншот проекту наведено на рис. 2.9.

Структура проекту наступна:

а) в комірку В4 поміщаємо значення константи рівноваги;

б) в комірку С4 поміщаємо початкове наближення $x = 0$;

в) в комірку D4 поміщаємо формулу для розрахунку $f(x)$ за рівнянням (3.44). Формула комірки:

$$=(0,05+3*C4)*(0,13+C4)-B4*(0,1-C4)*(0,15-2*C4)^2;$$

г) в комірниці E4 розраховуємо квадрат функції (3.44). Формула комірки: $=D4^2$;

д) в комірках С6-С9 поміщаємо формули для розрахунків рівноважних концентрацій компонентів:

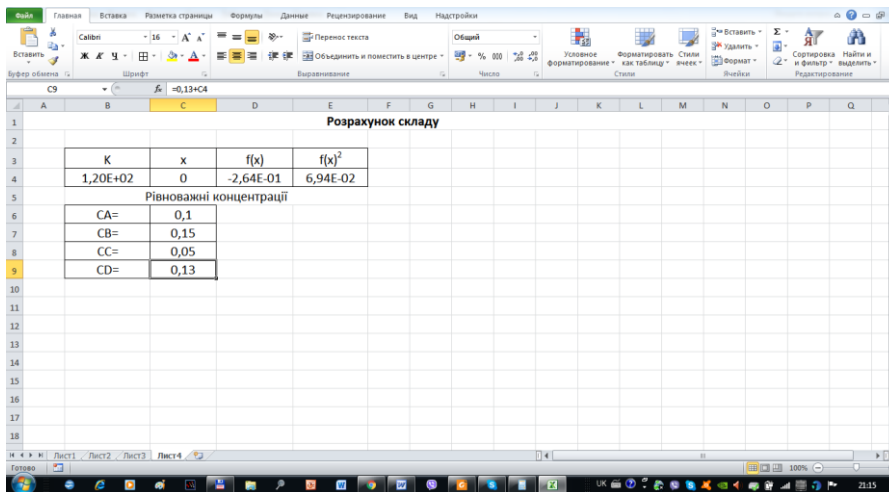


Рисунок 2.9 – Розрахунки до проекту прикладу 2.6.

$$C6: =0,1-C4;$$

$$C7: =0,15-2*C4;$$

$$C8: =0,05+3*C4;$$

$$C9: =0,13+C4.$$

Виконав розрахунки шляхом мінімізації за програмою «Поиск решения», отримали результат:

K	x	f(x)	f(x) ²
1,20E+02	0,042026	3,32E-05	1,10E-09

Рівноважні концентрації

CA=	0,057974
CB=	0,065948
CC=	0,176078
CD=	0,172026

У довідниковій літературі нерідко замість констант рівноваги наводять значення їх негативних десятинних логарифмів, що позначаються, як pK:

$$pK = -\lg K \quad (2.45)$$

2.5 Розрахунок систем рівноваг

На практиці часто зустрічається випадок, коли в системі одночасно реалізуються декілька лінійно незалежних рівноваг. У цьому випадку розрахунок призводять шляхом складання систем нелінійних рівнянь, частина з яких – це рівняння балансу, частина – рівняння рівноваг. Система, що складається, повинна бути замкненою: кількість рівнянь повинна дорівнювати кількості невідомих.

Приклад 2.6

Константи дисоціації орто-фосфорної кислоти наведені у табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Константи дисоціації орто-фосфорної кислоти

№	Рівняння дисоціації	Вираз для К	Величина К
1	$H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^-$	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4]^-}{[H_3PO_4]}$	$K_1 = 6,9 \cdot 10^{-3}$
2	$H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{2-}$	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4]^{2-}}{[H_2PO_4]^-}$	$K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$
3	$HPO_4^{2-} = H^+ + PO_4^{3-}$	$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [PO_4]^{3-}}{[HPO_4]^{2-}}$	$K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$

Треба розрахувати рівноважні концентрації усіх компонентів у 0,01 м розчині орто-фосфорної кислоти.

Рішення.

Оскільки константи дисоціації мали, концентрації деяких компонентів також будуть малими. У такому випадку доцільно перейти до логарифмів концентрацій і констант рівноваги.

Позначимо концентрації компонентів у розчині наступним чином:

$$x_1 = \lg[H_3PO_4]; \quad x_2 = \lg[H^+]; \quad x_3 = \lg[H_2PO_4]^-$$

$$x_4 = \lg[HPO_4]^{2-} \quad x_5 = \lg[PO_4]^{3-}$$

Тоді умови матеріального балансу можна представити у вигляді показових рівнянь. Рівняння балансу за атомами гідрогену має вид:

$$3 \cdot 10^{x_1} + 10^{x_2} + 2 \cdot 10^{x_3} + 10^{x_4} = 3 \cdot 0,01 = 0,03. \quad (2.46)$$

Рівняння балансу за атомами фосфору має вид:

$$10^{x_1} + 10^{x_3} + 10^{x_4} + 10^{x_5} = 0,01. \quad (2.47)$$

Рівняння балансу за атомами кисню має вид:

$$4 \cdot (10^{x_1} + 10^{x_3} + 10^{x_4} + 10^{x_5}) = 4 \cdot 0,01 \quad (2.48)$$

Звертаємо увагу, що рівняння(2.47) може бути отримано з рівняння (2.46) шляхом множення на 4. Такі рівняння називаються *лінійно залежними* (лінійно залежні рівняння в загальному випадку можна отримати, як *лінійну комбінацію інших рівнянь системи*). Загальне правило таке: в системі не повинно бути лінійно залежних рівнянь. Тому з двох лінійно залежних рівнянь залишаємо тільки одне (будь яке!). Доцільно залишити рівняння (2.46), як більш просте.

Рівняння рівноваги 1 (табл.. 2.2) також доцільно навести у логарифмічному виді:

$$\lg K_1 = \lg[H^+] + \lg[H_2PO_4]^- - \lg[H_3PO_4] = x_2 + x_3 - x_1. \quad (2.49)$$

Аналогічно отримуємо рівняння для рівноваг 2 и 3 з таблиці 2.1:

$$x_2 + x_4 - x_3 = \lg K_2, \quad (2.50)$$

$$x_2 + x_5 - x_4 = \lg K_3. \quad (2.51)$$

В результаті отримали замкнену систему рівнянь моделі.

Для розрахунків за моделлю переписуємо систему у виді (2.33):

$$\begin{cases} f_1 = 3 \cdot 10^{x_1} + 10^{x_2} + 2 \cdot 10^{x_3} + 10^{x_4} - 3 \cdot 0,01 = 0 \\ f_2 = 10^{x_1} + 10^{x_3} + 10^{x_4} + 10^{x_5} - 0,01 = 0 \\ f_3 = x_2 + x_3 - x_1 - \lg K_1 = 0 \\ f_4 = x_2 + x_4 - x_3 - \lg K_2 = 0 \\ f_5 = x_2 + x_5 - x_4 - \lg K_3 = 0 \end{cases} \quad (2.52)$$

Розрахунковий проект наведено на рис. 2.10. В таблиці на рис. 2.10 наведені константи рівноваги і початкова концентрація фосфорної кислоти. За вхідні дані в таблиці даних уводимо *десятинні логарифми* наближень рівноважних концентрацій. Для усіх речовин у рядку 6 було уведено значення початкового наближення -3. У рядку «Конц-я» формула комірки для C5: =10^C6. Далі протягуємо по усій таблиці.

У таблиці рівнянь створені наступні формули:

- для f_1 (E10) : $=C5*3+D5+2*E5+F5-K7*3$;

- для f_2 (E11) : $=C5+E5+F5+G5-K7$;

- для f_3 (E12) : $=D6+E6-C6-LOG10(I6)$;

- для f_4 (E13) : $=F6+D6-E6-LOG10(J6)$;

- для f_5 (E14) : $=F6+D6-E6-LOG10(J6)$.

У комірках F10 – F14 розраховуємо квадрати f , а у комірці F15 розраховуємо суму квадратів (цільову функцію).

Далі викликаємо надбудову «Поиск решения» і встановлюємо:

- цільова комірка – F15;
- комірки, що змінюються: C6 – G6 (тобто логарифми концентрацій);
- в параметрах надбудови встановлюємо точність 0,0000000001.

The screenshot shows an Excel spreadsheet with the following data tables:

Речовина	H ₃ PO ₄	H ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Константи рівноваги		
Конц-я	4,42E-03	5,63E-03	5,57E-03	6,23E-08	1,44E-17	K1	K2	K3
lg конц.	-2,354959181	-2,249566304	-2,254133547	-7,205229	-16,84172	7,10E-03	6,30E-08	1,30E-12
						Початкова	конц-я	0,01

Система рівнянь		
i	f _i	f _i ²
1	1,77414E-05	3,15E-10
2	-1,36738E-05	1,87E-10
3	9,82E-07	9,64E-13
4	-2,48E-06	6,17E-12
5	-1,65E-06	2,72E-12
	Σ	5,12E-10

Рисунок 2.10 – Проект «Розрахунок рівноважного складу фосфорної кислоти»

За допомогою надбудови «Поиск решения» находимо рішення (рис. 2.10) – концентрації усіх компонентів суміші та їх логарифмів.

Як бачимо з результатів, з фосфоровмісних сполук найбільша концентрація – у аніону H₂PO₄⁻ і недисоційованій фосфорної кислоти. Концентрація аніонів HPO₄²⁻ і PO₄³⁻, відповідно, на 5 і 14 порядків менше і у практичних розрахунках їх можна не брати до уваги.

Контрольні запитання

- 1 Як визначається швидкість реакції?
- 2 У якому випадку швидкість хімічної реакції є позитивною, а в якому – негативною?
- 3 Зміст закону діючих мас
- 4 Зміст понять «константа швидкості» й «порядок реакції»
- 5 Як записати рівняння зворотної реакції?
- 6 У чому зміст поняття хімічної рівноваги?
- 7 Як кількісно характеризується хімічна рівновага?
- 8 Що означають символи K_p й K_c для констант рівноваги газофазних реакцій?
- 9 Як укласти рівняння для константи рівноваги гомогенної хімічної реакції?
- 10 Як укласти рівняння для константи рівноваги гетерогенної хімічної реакції?
- 11 Як на практиці скласти рівняння для знаходження рівноважної концентрації хімічних реакцій?
- 12 Як можна розв'язати рівняння для рівноваги? Які практичні прийоми при розв'язанні використовуються?
- 13 Величина pK складає 5. Чому дорівнює константа рівноваги?
- 14 У яких випадках рівняння рівноваги слід розв'язувати у логарифмічній формі?
- 15 Чому недоцільно розв'язувати рівняння рівноваги «в лоб», без перетворень?
- 16 У чому зміст рівноважного ступеня перетворення реакції?
- 17 Які вимоги існують для укладання систем, що описують систему рівноваг?
- 18 Які типи рівнянь наявні в системі для знаходження рівноважних концентрацій?

19 Які проблеми можуть виникнути при укладанні рівнянь балансу по елементам? Як їх можна уникнути?

20 До якого типу відносяться системи рівнянь для знаходження рівноважних концентрацій? Яким чином їх можна розв'язувати?

21 Як можна врахувати при розрахунках рівноважних концентрацій наявність одного з продуктів у початкової суміші?

Література

Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворе: Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1978. – 254 с.

Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1985 – 702 с.

Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высшая школа, 1988. – 383 с.

Головенко Н.Я. Физико-химическая фармакология Одесса, Астропринт, 2004 . – 720 с.

ЛЕКЦІЯ №3. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

Мета лекції

1 Ознайомитися з базовими поняттями хімічної кінетики

2 Ознайомитися з методами розв'язання прямої та зворотної задач хімічної кінетики

План лекції

3.1 Поняття динамічної моделі. Мікро і макрокінетика

3.2 Швидкість хімічної реакції

3.2.1 Кінетичні криві

3.2.2 Поняття швидкості хімічної реакції

3.2.3 Типи хімічних реакцій

3.2.4 Залежність швидкості від концентрації реагентів. Константи швидкості

3.2.5 Залежність констант швидкості від температури. Енергія активації

3.3 Моделювання мікрокінетики хімічних реакцій.

3.3.1 Пряма й зворотна задача

3.3.2 Побудова кінетичних рівнянь, виходячи з механізму реакцій

3.3.3 Метод стаціонарних концентрацій

3.4 Елементи теорії диференціальних рівнянь

3.4.1 Основні визначення. Задача Коші

3.4.2 Метод Ейлера

3.5 Заключні зауваження

3.1 Поняття динамічної моделі. Мікро і макрокінетика

У попередньому розділі були розглянуті процеси, що перебігають в умовах рівноваги, *без врахування часу*.. В цьому розділі розглянемо процеси, що *перебігають у часі* – *динамічні процеси*. До їх числа відноситься більшість хімічних процесів, що перебігає в організмі. Розділ молекулярної фізики і

фізичної хімії, що вивчає перебіг фізичних і хімічних процесів в часі називається *кінетику*. Прийнято розрізняти:

- *фізичну кінетику*, що вивчає перебіг процесів, *не пов'язаних з хімічними перетвореннями*, наприклад перебіг процесів масопереносу, процеси встановлення рівноваги при фазових переходах;

- *хімічну кінетику*, що вивчає перебіг в часі хімічних реакцій.

Наведені в лекції 2 термодинамічні методи дозволяють розрахувати вихід цільових продуктів хімічних реакцій в умовах рівноваги, але ті термодинамічні результати, що приводять до збільшення виходу продуктів реакції, часто суперечать кінетики процесу. Наприклад, з погляду термодинаміки екзотермічний процес синтезу аміаку бажано вести при низькій температурі, тому що рівноважна ступінь перетворення збільшується при зниженні температури. Однак швидкість реакції, навпаки, при зменшенні температури знижується, тому на практиці треба обирати таку оптимальну температуру $T_{\text{опт}}$, при якій забезпечується *оптимальний вихід продукту в одиницю часу*, тобто *максимальну інтенсивність*. Тому для встановлення оптимальних умов хімічних процесів необхідно одночасно враховувати як термодинамічні, так і кінетичні фактори.

Процеси, що перебігають у рідинах і в газах, розглядають з двох точок зору:

а) процес взаємодії *окремих молекул* - на *мікрорівні*. У системі на мікрорівні рідина являє собою вільні індивідуальні молекули, що рухаються в різних напрямках, що зіштовхуються й змішуються з усіма іншими молекулами даної рідини;

б) процес взаємодії *агрегатів молекул* - на *макрорівні*. У системі на макрорівні рідина є сукупністю великої кількості маленьких глобул, тобто груп молекул, як би ув'язнених в оболонку. Ця зовнішня оболонка є хімічно інертною. Її призначення полягає в тому, щоб зберегти умовно прийнятну індивідуальність кожної глобули.

Особливості мікро- і макростану можна простежити при змішанні рідин: чим вище в'язкість рідин, що змішуються, тим яскравіше проявляються в ній ознаки макростану. Як приклад уявимо собі посудину у якій досить інтенсивно перемішується рідина з малою в'язкістю (вода).

а) у цю рідину вливають іншу рідину теж малої в'язкості (етиловий спирт). Ці рідини добре перемішуються й суміш швидко стає однорідною; умовно можна прийняти, що змішання відбувається на мікрорівні.

б) якщо в ту ж посудину замість етилового спирту вливати дуже в'язку рідину (наприклад, гліцерин), а інтенсивність перемішування знизити (зменшити частоту обертань мішалки), гліцерин розіб'ється на окремі краплі (глобули) і рідина стане однорідною лише після значного проміжку часу. Умовно можна прийняти, що змішання у цьому випадку відбувається на макрорівні.

У мікростані рідина не має будь-які властивості, що обумовлені присутністю глобул молекул і, навпаки, властивості рідини, що перебуває в макростані, у значній мірі визначаються наявністю глобул. Реальна суміш у тім або іншому ступені проявляє проміжні властивості, які залежать від властивостей рідини й від системи, у якій відбувається змішання.

Всі питання, що стосуються фізичної хімії, - хімічна рівновага, кінетика хімічних реакцій та ін. - розглядаються на мікрорівні, тобто на рівні окремих молекул. Такий підхід дозволяє проаналізувати вплив різних факторів в ідеалізованих умовах.

При перебігу більшості хімічних процесів в організмі необхідно враховувати багато супутніх фізичних процесів, що пов'язані з макростаном системи й накладаються на основний хімічний процес. Найважливішими з них є:

а) дифузія вихідних реагентів у зону реакції й продуктів реакції із зони реакції,

б) виділення й розподіл тепла.

На ці процеси сильно впливають *аерогідродинамічні умови* (тобто характер руху газу або рідини), оскільки від них залежать перенос тепла за рахунок конвекції та дифузії речовини.

Таким чином, при вивченні реального хімічного процесу в організмі необхідно враховувати вплив дифузії, теплопередачі та конвекції, тобто процес варто розглядати на макрорівні.

3.2 Швидкість хімічної реакції

3.2.1 Кінетичні криві

Хімічні реакції вивчають на основі залежності концентрацій реагентів (у кмоль/м^3 або у моль/л) і продуктів від часу. Такі залежності носять назви «*кінетичні криві*». Вони можуть мати різні форми (рис. 3.1):

а) для вхідних продуктів спостерігається тільки зменшення концентрації з часом (рис. 3.1, крива 1);

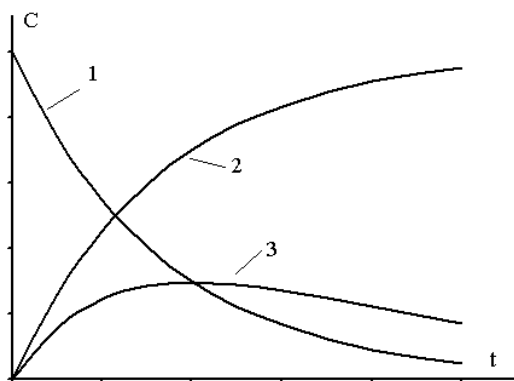


Рисунок 3.1 – Деякі типові кінетичні криві: 1 – для початкових продуктів, 2 – для кінцевих продуктів, 3 – для проміжних продуктів.

б) для кінцевих продуктів спостерігається тільки монотонне зростання концентрації (рис. 3.1, крива 2);

в) для деяких речовин спостерігається спочатку накопичення, але потім – витрата (рис. 3.1, крива 3). Це характерно для *проміжних продуктів*, які у складних реакцій спочатку утворюються, а потім витрачаються на створення кінцевих продуктів.

3.2.2 Поняття швидкості хімічної реакції

Швидкість хімічної реакції, що протікає при постійному об'ємі, визначається, як похідна до кінетичної кривої у заданій точці часу:

$$W = \frac{dC}{dt}; \quad (3.1)$$

Швидкість реакції залежить від багатьох причин. На неї впливають:

- природа й концентрація реагентів,
- тиск (для реакцій за участю газів),
- температура, каталізатор, домішки і їхні концентрації,
- ступінь здрібнювання (у реакціях за участю твердих речовин),
- середовище (для реакцій у розчинах),
- форма посудини (у ланцюгових реакціях),
- інтенсивність світла (у фотохімічних реакціях),
- потенціал електродів (в електрохімічних реакціях),
- потужність дози випромінювання (у радіаційно-хімічних процесах).

Лише *деякі з факторів*, що діють на швидкість реакції, одночасно *впливають на хімічну рівновагу*. У зв'язку із цим треба відзначити величезні труднощі обліку дії різних факторів на швидкість реакції й тим більше кількісної їхньої оцінки.

Швидкість процесів контролюється *по зміні концентрації реагентів*. За їхнім темпом можна стежити й *по зміні якої-небудь властивості (показнику переломлення, електропровідності, спектру й т.д.)*, не порушуючи перебігу даної реакції.

Якщо процес протікає *повільно*, то через певні проміжки часу відбирають проби й визначають у них зміст даної речовини (наприклад, титруванням).

Для реакцій, що перебігають *із великою швидкістю*, користуються різким охолодженням, зупиняючи їх. Оскільки швидкість реакції дуже чутлива до зміни температури, суміш що реагує поміщають у термостат, де точно контролюють температуру.

Основними параметрами, які доводиться враховувати майже у всіх процесах, є:

- концентрації (тиск) реагентів,
- температура,
- наявність і кількість каталізатору.

Вплив концентрації в гомогенних і гетерогенних реакціях. На відмінність від гомогенних процесів, що характеризуються взаємодією речовини в одній фазі, в гетерогенних реакціях поряд з хімічними перетвореннями наявні стадії переносу речовин.

Їхній вплив на процес у цілому залежить від умов його перебігу:

а) якщо найбільш повільною стадією є хімічна реакція, то говорять, що процес *перебігає в кінетичній області*,

б) якщо ж, навпаки, ланкою, що гальмує процес у цілому, служить перенос речовин, то говорять що процес *перебігає в дифузійній області*.

Яка стадія є такою, що лімітує: взаємодію речовин можна встановити по температурній залежності швидкості реакції: *у першому випадку швидкість набагато дошкульніше до температури, чим у другому.*

3.2.3 Типи хімічних реакцій

Якщо процес перебігає в одну стадію у відповідності зі стехіометричним рівнянням, тобто відповідає одному етапу, його називають *простим*.

Складні реакції - це сукупність простих реакцій. До складних реакцій ставляться:

- оборотні реакції ,
- паралельні реакції,

☑ послідовні реакції.

Вони розрізняються по характері зв'язку між окремими етапами взаємодії. Для кожної стадії застосовні рівняння простих реакцій.

Якщо темп перебігу окремих стадій сильно розрізняється, то сумарна швидкість процесу визначається (лімітується) темпом самої повільної стадії й може бути описана кінетичним рівнянням цієї простої реакції.

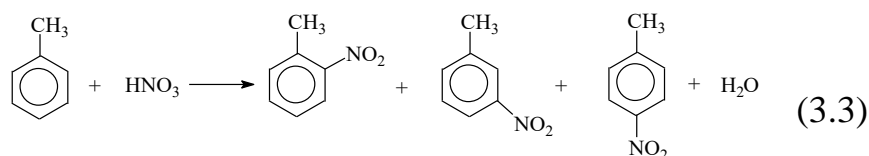
Оборотні реакції характеризуються тим, що одночасно перебігають у прямому і зворотному напрямках, що забезпечує динамічну рівновагу хімічних реакцій. Критерієм того, що реакція оборотна, є наявність *граничної концентрації продуктів і вхідних речовин* від часу, тобто створення рівноважної суміші, склад якої не змінюється з часом.

Послідовні реакції характеризуються послідовним створенням і витратою продуктів, аж до створення кінцевого продукту. Приклад:



Послідовні етапи реакції, що пов'язані зі створенням речовин С і D називаються *стадіями реакції*. Критерієм того, що речовина С є проміжним продуктом є наявність максимуму її концентрації на кінетичній кривій (рис. 3.1).

Паралельні реакції характеризуються одночасним створенням з одного продукту двох або більше кінцевих продуктів однакової або близької природи. Приклад: при взаємодії толуену з нітратною кислотою супроводжується створенням трьох органічних продуктів – 2-, 3- і 4- нітротолуенів:



Відмітимо, що воду, яка також створюється в цій реакції, *не можна вважати за продукт паралельної реакції*, це – другий продукт, який необхідно створюється при створенні будь якого з ізомерних нітротолуолів.

Один з можливих *критеріїв* паралельної реакції – *однакове співвідношення усіх продуктів протягом усієї реакції*.

Окремі прості реакції, сукупність яких створює складну реакцію, називаються *елементарними стадіями*. Сукупність усіх елементарних стадій та їх швидкостей називається *механізм реакції*.

3.2.4 Залежність швидкості від концентрацій реагентів. Константи швидкості і порядок реакції.

В лекції 2 вказувалось, що у відношення до швидкостей реакції виконується закон діючих мас: швидкість реакцій є пропорційною добутку концентрацій вхідних реагентів у деяких ступенях, тобто, виконується мультиплікативний закон:

$$W = \frac{dC}{dt} = \pm k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \cdot \dots, \quad (3.4)$$

де n_1, n_2, \dots - часткові порядки реакції по реагентам 1, 2, ... Їх сума дає загальний порядок реакції,

k – коефіцієнт пропорційності, який має назву «константа швидкості»

Знак швидкості: «плюс» - для продуктів реакції, «мінус» - для вхідних речовин.

Швидкість реакції і константа швидкості є *величинами розмірними*. З рівняння (3.4), оскільки концентрація вимірюється в $\text{кмоль}/\text{м}^3$, то швидкість в системі СІ вимірюється в $\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$, або, в лінійному запису: $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Для зручності прийнято при виконанні розрахунків переходити від секунд до більш крупних одиниць часу: хвилин або годин. Для реакції n -го порядку у правій частині буде стояти вираз C^n , тобто $\text{кмоль}^n \cdot \text{м}^{-3n}$. Звідси розмірність константи швидкості складає $\text{кмоль}^{(1-n)} \cdot \text{м}^{-3(1-n)} \cdot \text{с}^{-1}$

Рівняння (3.4) виконується не завжди. Але для елементарних реакцій воно є справедливим завжди, причому у рівняння швидкості реагенти входять у ступенях, які дорівнюють її стехіометричним коефіцієнтам. Це можна використовувати, як правило для укладання рівнянь швидкості окремих реакцій, виходячи з елементарних, що використовується при моделюванні кінетики.

На практиці рівняння (3.4) зручно використовувати, як *емпіричну залежність* для прикладних розрахунків швидкості. Якщо концентрації усіх реагентів однакові, то швидкість витрати можна розраховувати за спрощеним рівнянням:

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^n. \quad (3.5)$$

де емпіричний порядок n не обов'язково є ціле число. Цей порядок може бути дробовим і навіть негативним. При цьому величина константи швидкості, в загальні кажучи, становиться функцією початкової концентрації реагенту і каталізаторів. Подібні величини в кінетиці називають *ефективними константами швидкості*.

Приклад 3.1 Для деякої реакції $A \rightarrow B + C$ були експериментально одержані кінетичні дані, що наведені у табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Залежність концентрацій речовини А в реакції $A \rightarrow B+C$ від часу при різних початкових концентраціях

t, хв	$C_A(t)$, кмоль/м ³			
0	0,1	0,2	0,25	0,4
1	0,093	0,186	0,231	0,369
2	0,086	0,174	0,213	0,342
3	0,08	0,163	0,198	0,317
4	0,075	0,153	0,184	0,295
5	0,07	0,144	0,172	0,275
6	0,065	0,136	0,161	0,257

Користуючись цими даними, розрахувати початкову швидкість і визначити її залежність від концентрації реагенту А (винайти істинний порядок реакції)

Рішення.

Початкова швидкість – це швидкість реакції у момент часу $t = 0$:

$$W_0 = \left[\frac{dC}{dt} \right]_{t=0} \quad (3.6)$$

Для розрахунків початкової швидкості необхідно:

- за експериментальними даними одержати емпіричне рівняння залежності концентрації вхідної речовини або продукту від часу,
- продиференціювати цю залежність,
- розрахувати значення похідної у точці часу $t=0$.

Практика показує, що на початкових ділянках «простих» кінетичних кривих (тобто, таких, що не мають точок перегину) залежність концентрації від часу вдається задовільно описати поліномом 2-го порядку:

$$C(t) = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2. \quad (3.7)$$

Звідси, після диференціювання:

$$\left[\frac{dC}{dt} \right]_{t=0} = (a_1 + 2a_2 \cdot t)_{t=0} = a_1 \quad (3.8)$$

Для знаходження коефіцієнтів використаємо метод найменших квадратів функцію ЛИНЕЙН() в Excel). Проект з розрахунків наведено на рис. 3.2.

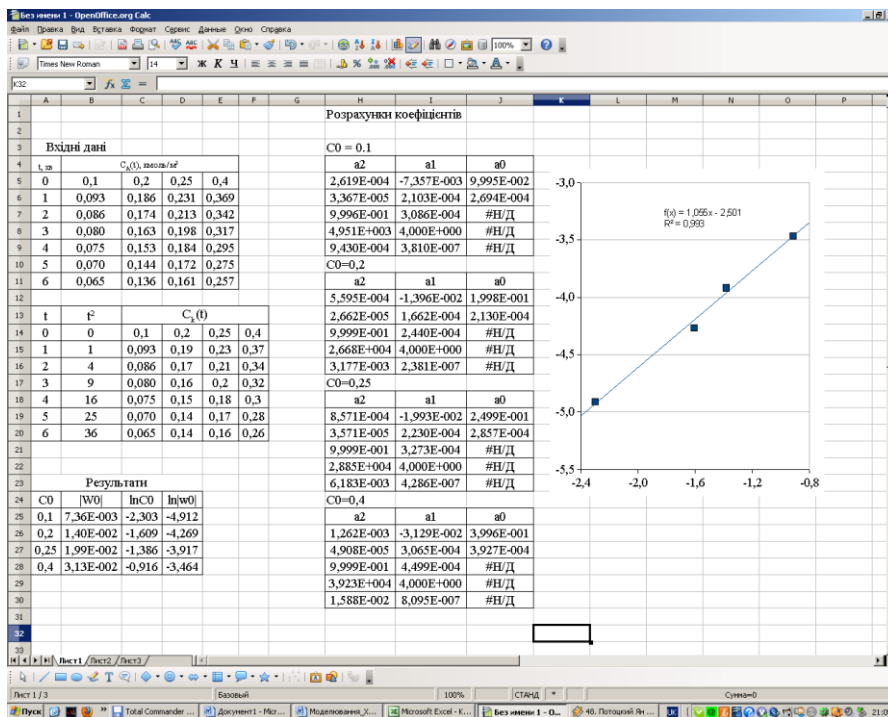


Рисунок 3.2 – Проект «Розрахунок початкових швидкостей»

За результатами розрахунків будуємо залежність логарифма модуля швидкості від логарифма початкової концентрації. Як випливає з графіка на рис. 3.2, ця залежність є лінійною. Тангенс куту нахилу $n = 1,05 \approx 1$. Це свідчить, що концентраційний (істинний) порядок реакції дорівнює 1.

Відмітимо, що порядок реакції, що розрахований з часової залежності концентрації (він називається *часовим порядком*) *не обов'язково збігається з концентраційним порядком*. Наприклад, спостерігаються випадки, коли у реакції, разом з основним процесів, перебігають побічні, продукти яких гальмують (інгібують) основний процес. У цьому випадку концентраційний порядок може суттєво відрізнятись від часового, причому, концентраційний порядок характеризує основну реакцію, що не ускладнену побічними процесами. Така ситуація часто спостерігається у ферментативному каталізі, де вивчення початкових швидкостей є основним експериментальним методом.

3.2.5 Залежність констант швидкості від температури. Енергія активації

Константа швидкості (як такі або ефективні) сильно залежать від температури. У 19 в. Вант-Гоф встановив, що при підвищенні температури на 10 градусів константи швидкості збільшуються у 2-4 рази (правило Вант-Гофа). Кількісно для описання залежності констант швидкості від температури частіше за все використовують рівняння Ареніуса:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3.9)$$

де постійна A називається *передекспоненціальним множником*,
постійна E називається *енергією активації*.

Зміст поняття «енергія активації». Це – *додаткова енергія, яку необхідно додати до молекул, що реагують, щоб реакція між ними стала можливою.* Для того, щоб молекули прореагували, необхідно, щоб вони достатньо зблизилися. Але при цьому виникають електростатичні сили відштовхування, на подолання яких треба витратити енергію, яку молекули отримують із зовні шляхом нагрівання. Схематично можна зобразити зміну внутрішньої енергії системи у реакції $A + B = C$ на енергетичній діаграмі (рис. 3.3) – залежності внутрішньої енергії системи від координати реакції r (її в грубому наближенні можна вважати за відстань між реагуючими молекулами). По мірі зближення відбувається зростання енергії за рахунок сил відштовхування між молекулами. Але, водночас, відбувається поступове зав'язування нових зв'язків, яке компенсує це відштовхування. Внаслідок цього у найвищій точці (вона називається *перехідним станом* або *активованим комплексом*) встановлюється рівновага сил відштовхування і тяжіння, і потім – створення кінцевих продуктів, що супроводжується зменшенням енергії. При цьому:

$E^\ddagger - E_{A+B}$ – це енергія, яку необхідно додати системі, щоб піднятися до активованого комплексу (енергія активації, тобто енергія, яку необхідно додати, щоб подолати активаційний бар'єр),

$E_{A+B} - E_C$ – це енергія, що виділяється під час протікання реакції. Відмітимо, що рис. 3.3 виконано для зручності з порушенням масштабу: як правило енергія активації за величиною менше енергії, що виділяється в реальних хімічних реакціях.

Непоганою аналогією до енергії активації може служити процес злипання двох пластилінових кульок: для створення єдиної великої кульки слід спочатку прикласти зусилля для їх здавлювання.

Хімічні реакції часто проводять у присутності *каталізаторів*, речовин, що прискорюють хімічні реакції, але самі при цьому не витрачаються. Загальна спрощена схема дії каталізаторів, у тому числі, ферментів така: вони створюють з одним з реагентів (А) *нестійку сполуку* АС (*комплекс реагент-каталізатор*), що здатна швидко реагувати з іншим реагентом. При цьому створюється продукт і регенерується каталізатор:

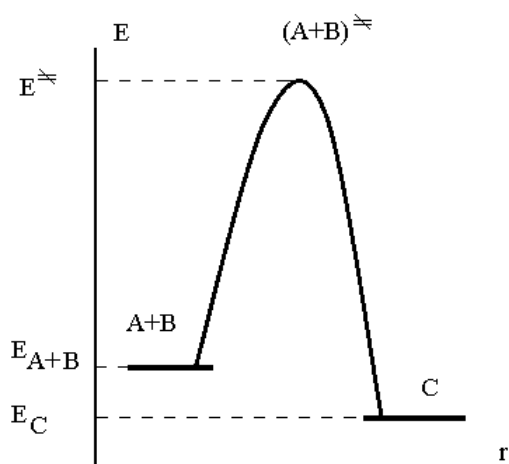
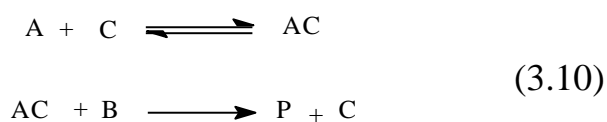


Рисунок 3.3 – Енергетична діаграма хімічної реакції $A+B=C$

Внаслідок цього каталізатори *не впливають на термодинаміку хімічних реакцій*. Але їх вплив на кінетику *є вирішальним*, бо за рахунок створення нестійких реакційно здатних проміжних сполук суттєво знижується енергія активації і збільшується швидкість. Тому концентрація каталізатору завжди входить до складу рівнянь швидкості. Але, оскільки концентрація каталізатору по ходу процесу *не змінюється*, її можна вносити до складу *ефективної константи* швидкості реакції.

Приклад 3.2. Для реакції 2-го порядку $A + B = C + D$ знайдені такі величини констант швидкості в залежності від температури:

$t, ^\circ\text{C}$	100	110	120	130	140
$k \cdot 10^3, \text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$	1,4	2,7	5	9,3	17,5

Розрахувати енергію активації реакції. Оцінити похибку величини енергії активації, вважаючи розподіл погрішностей нормальним (гаусовим). Оцінити, яким буде час напівперетворення реакції при температурі 125°C при початковій концентрації реагентів А і В $1,1 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Рішення.

Для розрахунків енергії активації прологарифмуємо формулу (3.9):

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.11)$$

З рівняння (3.11) випливає лінійна залежність між логарифмом константи швидкості і зворотною абсолютною температурою $1/T$. При цьому кутовий коефіцієнт дорівнює $(-E/R)$. Для знаходження енергії активації використаємо метод найменших квадратів.

Розрахунки виконуємо у середовищі Excel (рис. 13.4). Для обчислення енергії активації будуємо таблицю вхідних даних, у якої розраховуємо величини $1/T$ і $\ln k$. Формули перших комірок таблиці:

$$C4: =1/(A5+273); D4: =LN(B5)$$

За даними таблиці будуюмо графік. Зі скріншоту випливає, що, дійсно, залежність між $\ln k$ та $1/T$ у нашому випадку є лінійною.

Оскільки необхідно розрахувати не тільки енергію активації але також похибку цей величини, для розрахунків використовуємо функцію ЛИНЕЙН(), що дає, як вихідні змінні, середні квадратичні (стандартні) відхилення коефіцієнтів лінійної залежності. Формула масиву K5:L7 буде:

$$=ЛИНЕЙН(D4:D8;C4:C8;1;1)$$

У другому рядку масиву містяться шукані величини стандартних відхилень коефіцієнтів.

Для розрахунків похибки у визначення енергії активації використовуємо відому формулу математичної статистики :

$$\delta x = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}} \cdot T(n - 2, \alpha), \quad (3.12)$$

де δx – похибка у визначенні величини x ,

σ_x – стандартне відхилення величини x ,

n – кількість точок,

$T(n-2, \alpha)$ – критичне значення зворотної нормованої функції розподілу Стюдента в залежності від кількості ступенів волі $n-2$ (для лінійної залежності) і рівня значимості α (як правило приймають $\alpha= 0,05$)

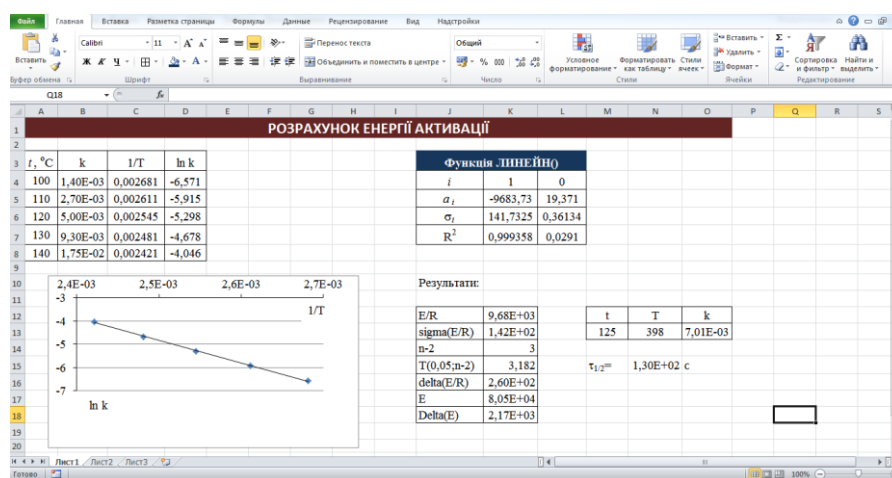


Рисунок 3.4 – Проект «Розрахунок енергії активації»

Зі статистики відомо: в разі того, що похибка у генеральній сукупності розподілена за нормальним законом, у невеликих вибірках буде спостерігатися розподіл Стьюдента. Оскільки лінійна залежність виду $y = a_0 + a_1 \cdot x$ містить 2 параметри (a_0 і a_1), для неї кількість ступенів волі на буде на 2 менше за кількість точок. У комірці K15 розраховуємо критичне значення розподілу Стьюденту. Формула комірки: =СТЮДРАСПОБР(0,05;Н14). Далі, шляхом множення кутового коефіцієнту та його похибки на величину газової постійної $R=8,314$, знаходимо енергію активації та її похибку. Коректне представлення величини енергії активації з врахуванням абсолютної похибки:

$$E = (80,5 \pm 2,2) \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Виходячи з величини енергії активації та логарифма передекспоненти, розраховуємо величину константи швидкості при температурі 125°C за рівняннями (3.11) та (3.9). Формули комірок:

$$\text{N13: } =\text{M13}+273; \quad \text{O13: } =\text{EXP(L5}+\text{K5/N13)}$$

Періодом напівперетворення називається проміжок часу від початку реакції до моменту, коли буде *вичерпано половину від кількості реагенту*. Запишемо рівняння швидкості для реакції 2-го порядку:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot C^2, \quad C(t=0)=C_0 \quad (3.13)$$

Проінтегруємо це рівняння аналітично методом розділення змінних:

$$-\frac{dc}{c^2} = k \cdot dt; \quad \int_C^{C_0} \frac{dc}{c^2} = \frac{1}{c} - \frac{1}{C_0} = k \cdot t. \quad (3.14)$$

За визначенням:

$$\tau_{1/2} = t(C = 0,5 \cdot C_0) = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{1}{0,5 \cdot C_0} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{k \cdot C_0}. \quad (3.15)$$

Звідси знаходимо шуканий період напівперетворення:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{7,01 \cdot 10^{-3} \cdot 1,1} = 130 \text{ с}$$

3.3 Моделювання мікрокінетики складних хімічних реакцій.

3.3.1 Пряма й зворотна задача

Моделювання мікрокінетики (у подальшому, для скорочення – кінетики) передбачає розв'язання двох задач:

а) *пряма задача* – побудова кінетичних рівнянь й кривих, виходячи з уявлень про механізм реакції і величин констант швидкості елементарних реакцій;

б) *зворотна задача* – оцінка кінетичних параметрів (констант швидкості, порядків реакцій, енергій активації і предекспонентного множника), виходячи з експериментальних даних.

3.3.2. Побудова кінетичних рівнянь, виходячи з механізму реакції

Для побудови кінетичних рівнянь, виходячи з механізму, необхідно використати такий алгоритм:

а) підрахувати *кількість усіх продуктів – учасників реакції* (вхідних, проміжних, вихідних). Їх кількість буде дорівнювати кількості рівнянь кінетики;

б) для кожного з продуктів, виходячи зі схеми механізму, *виявити шляхи його створення і витрат*. Це зручно робити графічно;

в) скласти кінетичне рівняння зміни концентрації кожного з реагентів як алгебраїчну суму швидкостей елементарних реакцій створення і витрачення цієї речовини за формулою:

$$\frac{dC_X}{dt} = \sum_j \text{швидкість створення} - \sum_i \text{швидкість витрати}, \quad (3.16)$$

г) правила запису рівнянь швидкості елементарної реакції:



1) швидкість накопичення речовини C:

- береться зі знаком «плюс»;

- дорівнює добутку концентрацій речовин, що створюють C у ступенях, що дорівнюють коефіцієнтам при них;

- помножається на коефіцієнт p при продукті C у рівнянні елементарної реакції:

$$w_C = k_1 \cdot p \cdot C_A^n \cdot C_B^m \quad (3.18)$$

2) швидкість витрати речовини A :

- береться зі знаком «мінус»;

- дорівнює добутку концентрацій речовин, що створюють C у ступенях, що дорівнюють коефіцієнтам при них;

- помножається на коефіцієнт n при продукті A у рівнянні елементарної реакції:

$$w_A = -k_1 \cdot n \cdot C_A^n \cdot C_B^m. \quad (3.19)$$

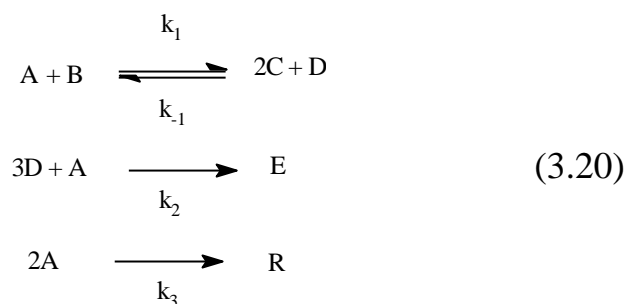
Аналогічно укладаються рівняння для інших учасників реакції.

г) провести інтегрування системи диференціальних рівнянь, що отримали, користуючись початковими умовами $C_i(0) = C_i^0$, де C_i^0 – початкова концентрація i -го учасника реакції, $i = 1, \dots, n$ (n – загальна кількість учасників реакції). Фізичний сенс цього: початковий склад суміші, що реагує, є відомим. Як правило (але не завжди) початкові концентрації проміжних і кінцевих продуктів дорівнюють нулю.

Приклад 3.3. Скласти систему кінетичних рівнянь для схеми перебігу реакцій (4.20) при початкових умовах:

$$C_A(0) = 1,1 \text{ кмоль/м}^3;$$

$$C_B(0) = 1,3 \text{ кмоль/м}^3$$



Початкові концентрації проміжних і кінцевих продуктів:

$$\{C_C(0); C_D(0); C_E(0); C_R(0)\} = 0$$

Рішення.

а) кількість учасників процесів: 6, відповідно, А, В, С, D, Е, R. Система повинна містити 6 диференціальних рівнянь;

б) укладаємо схему шляхів створення і витрачення кожного з 6 учасників (рис. 3.5);

в) у відповідності до схеми (3.12) укладаємо кінетичне рівняння для концентрації речовини А:

1) маршрут створення речовини А: $2C + D = A$, швидкість за маршрутом:

$$w_A = k_{-1} \cdot C_C^2 \cdot C_D;$$

2) маршрути витрати речовини А:

$$\text{- на створення С і D: } A + B = 2C + D; \quad w_{A,1} = -k_1 \cdot C_A \cdot C_B$$

$$\text{- на створення Е: } 3D + A = E; \quad w_{A,2} = -k_2 \cdot C_A \cdot C_D^3$$

$$\text{- на створення R: } 2A = R; \quad w_{A,3} = -2k_3 \cdot C_A \cdot C_D^3$$

Кінетичне рівняння:

$$\frac{dC_A}{dt} = w_A + w_{A,1} + w_{A,2} + w_{A,3} = k_{-1}C_C^2C_D - k_1C_AC_B - k_2C_AC_D^3 - 2k_3C_A^2 \quad (3.21)$$

Початкові умови: $C_A(0) = 1,1$ кмоль/м³;

г) укладаємо кінетичне рівняння для концентрації речовини В:

1) маршрут створення речовини В: $2C + D = B$, швидкість за маршрутом:

$$w_B = k_{-1} \cdot C_C^2 \cdot C_D$$

2) маршрут витрати речовини - на створення С і D: $A + B = 2C + D$;

$$w_{B,1} = -k_1 \cdot C_A \cdot C_B$$

Кінетичне рівняння:

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 \cdot C_A \cdot C_B + k_{-1} \cdot C_C^2 \cdot C_D; \quad (3.22)$$

Початкова умова: $C_B(0) = 1,3$;

д) укладаємо кінетичне рівняння для концентрації речовини С:

1) маршрут створення речовини С: $A + B = 2C + D$, швидкість за маршрутом: $w_C = 2k_1 \cdot C_A \cdot C_B$;

2) маршрут витрати речовини С: $2C + D = A + B$, швидкість за маршрутом: $w_{C,1} = -2k_{-1} \cdot C_C^2 \cdot C_D$. Кінетичне рівняння:

$$\frac{dC_C}{dt} = 2k_1 \cdot C_A \cdot C_B - 2k_{-1} \cdot C_C^2 \cdot C_D; \quad (3.23)$$

е) укладаємо кінетичне рівняння для концентрації речовини D:

1) маршрут створення речовини D: $A + B = 2C + D$, швидкість за маршрутом: $w_D = k_1 \cdot C_A \cdot C_B$

2) маршрути витрати речовини D:

- на перетворення $2C + D = A + B$, швидкість за маршрутом:

$$w_{D,1} = -k_{-1} \cdot C_C^2 \cdot C_D$$

- на перетворення $3D + A = E$, швидкість за маршрутом: $w_{D,2} = -3k_2 \cdot C_D^3 \cdot C_A$

C_A

Кінетичне рівняння:

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_{-1} \cdot C_C^2 \cdot C_D - 3k_2 \cdot C_D^3 \cdot C_A; \quad (3.24)$$

ж) укладаємо кінетичні рівняння для речовин E і R. Це – кінцеві продукти, вони тільки створюються, і укладання рівнянь згідно зі схемою (3.20) не викликає проблем:

$$\frac{dC_E}{dt} = k_2 \cdot C_D^3 \cdot C_A; \quad (3.25)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_3 \cdot C_A^2. \quad (3.26)$$

3.3.3 Метод стаціонарних концентрацій

Як впливає з 3.3.2, кінетика складних хімічних реакцій описується системами звичайних диференціальних рівнянь. Але у багатьох випадках на основі розумних фізичних припущень вдається суттєво спростити ці системи. Одним з таких припущень є метод стаціонарних концентрацій, запропонований німецьким фізиком-хіміком М. Боденштейном. Згідно нього, якщо проміжні

речовини у хімічних реакціях здатні швидко утворюватися і втрачатися, то їх концентрації становляться постійними і незалежними від часу (стаціонарними).

Продемонструємо принцип стаціонарних концентрацій на прикладі кінетики ферментативних реакцій. Ферментативні реакції перебігають за наступним принциповим механізмом. На першій стадії відбувається взаємодія субстрату S з ферментом F зі створенням нестійкої реакційно здатної сполуки – так званого фермент-субстратного комплексу FS. Одночасно перебігає зворотна реакція з утворенням субстрату і ферменту:



На другій, більш повільній стадії відбувається перетворення комплексу у продукт P і регенерація ферменту:



На практиці концентрація ферменту завжди набагато менше за концентрації реагентів:

$$[FS] \ll [S] \quad (3.29)$$

Тому зміною концентрації субстрату за рахунок зв'язування у комплекс можна нехтувати.

Запишемо систему диференціальних рівнянь кінетики для концентрацій субстрату, продукту і комплексу субстрат-фермент:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_1 \cdot [F] \cdot [S] + k_{-1} \cdot [FS]; \quad (3.30)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [FS]; \quad (3.31)$$

$$\frac{d[FS]}{dt} = k_1 \cdot [F] \cdot [S] - k_{-1} \cdot [FS] - k_2 \cdot [FS]. \quad (3.32)$$

Замість диференціального рівняння для концентрації ферменту, укладемо еквівалентне алгебраїчне рівняння матеріального балансу по F:

$$[F] + [FS] = [F]_0, \quad (3.33)$$

де $[F]_0$ – початкова концентрація ферменту (сумарна концентрація в усіх формах).

На практиці швидкість утворення комплексу FS і його розпад на початкові продукти перебігає набагато скоріше за реакцію FS з R. Тому можна вважати, що швидко встановлюється стаціонарна концентрація комплексу FS, внаслідок чого похідна за часом дорівнює 0:

$$\frac{d[FS]}{dt} = k_1 \cdot [F] \cdot [S] - (k_{-1} + k_2) \cdot [FS] = 0 \quad (3.34)$$

Сполучаючи лінійні алгебраїчні рівняння (3.33) і (3.34), отримаємо систему рівнянь для розрахунку $[FS]$:

$$\begin{cases} [F] + [FS] = [F]_0 \\ k_1 \cdot [S] \cdot F - (k_{-1} + k_2) \cdot [FS] = 0 \end{cases} \quad (3.35)$$

Після розв’язання отримуємо:

$$[FS] = \frac{k_1 \cdot [F] \cdot [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot [S]} \quad (3.36)$$

Підставимо (3.36) у (3.31), отримаємо рівняння:

$$\frac{dP}{dt} = W = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot [F] \cdot [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot [S]} \quad (3.37)$$

На практиці дослідження швидкості W проводять на початковій ділянці, щоб нехтувати інактивацією ферменту з часом, тобто, розраховують початкову швидкість, як це описано у прикладі (3.1). Якщо позначити:

$$\begin{cases} W_{\max} = k_1 \cdot [F]; \\ K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \end{cases} \quad (3.38)$$

отримаємо після перетворення (3.37):

$$W_0 = \frac{W_{\max}}{K_m + [S]} \quad (3.39)$$

Рівняння (3.39) носить назву рівняння Міхаеліса-Ментен і широко використовується у дослідженнях кінетики реакцій за участю ферментів. Константа K_m носить назву константи Міхаеліса.

3.4. Елементи теорії диференціальних рівнянь

3.4.1 Основні визначення. Задача Коші

Диференціальним рівнянням першого порядку називається співвідношення виду:

$$F\left(x, y, \frac{dy}{dx}\right) = 0, \quad (3.40)$$

де y - невідома функція від x .

Надалі будемо вважати, що рівняння (3.40) розв'язано відносно похідної і має вид:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y). \quad (3.41)$$

Диференціальні рівняння з однією незалежною змінною називаються *звичайними диференціальними рівняннями*.

Рішенням диференціального рівняння називається *функція* $y(x)$, яка, будучи підставлена в рівняння *перетворює його в тотожність*. Загальне рішення диференціального рівняння *визначено з точністю до довільної сталої*. Рішення диференціального рівняння, що проходить через задану точку (x_0, y_0) , називається *частинним рішенням*.

Умови $y = y_0$ при $x = x_0$ називаються *початковими умовами*, а задача знаходження функції - рішення рівняння (3.41), що початковим умовам називається *задачею Коші*.

Функція, що є рішенням диференціального рівняння, називається *інтегральною кривою*, а процес знаходження рішення - *інтегруванням диференціального рівняння*.

Розрізняють 2 методи отримання рішення звичайних диференціальних рівнянь:

а) *аналітичні* - коли шукана функція виходить у вигляді аналітичної залежності (точної чи наближеною);

Оскільки $y'(x_i) = f(x_i, y_i)$ й $x_{i+1} = x_i + h$, то:

$$y_{i+1} = y_i + hf(x_i, y_i). \quad (3.46)$$

Метод Ейлера має перший порядок точності - похибка пропорційна h . З віддаленням від початкової точки похибки в y_i накопичуються.

У «чистому» вигляді метод Ейлера практично не використовується в розрахунках, але його алгоритм явно або неявно закладений до основи більш ефективних методів чисельного рішення звичайних диференціальних рівнянь. Одним з таких методів є метод Рунге-Кутти, закладений до основи більшості сучасних комп'ютерних програм рішення таких рівнянь та їх систем.

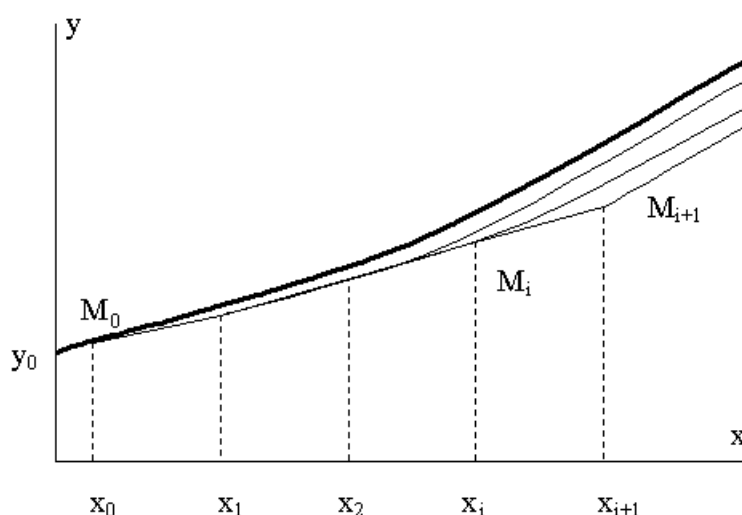


Рисунок 3.5 – Метод Ейлера

3.5 Заключні зауваження

Наведений короткий екскурс не вичерпує усіх можливостей кінетичних методів у сучасній хімії та фармакології. Кінетичні методи в поєднанні з комп'ютерним моделюванням є потужним сучасним приладом при створенні нових ліків, доведення їх ефективності, виявлення механізму їх дії.

На теперішній час існує багато комп'ютерних програм, що реалізують розв'язання звичайних диференціальних рівнянь. Деякі з них будуть розглянуті

у практикумі. Як правило, у сучасних програмах немає необхідності укладати програмний код, а достатньо тільки увести рівняння у певний модуль програми за певними правилами.

Кінетичний підхід є характерним для описання не тільки хімічних перетворень. Він широко використовується для описання динамічних процесів у фармакокінетиці, при вивчення абсорбції ліків в організмі, при вивільненні ліків з твердих форм в фізіологічних рідинах і т.д. Деякі з цих питань також будуть розглянуті у практикумі

Контрольні запитання

- 1 Чим розрізняються поняття фізичної та хімічної кінетики?
- 2 Зміст понять макро- й мікрорівнів розгляду процесів. Для чого потрібні такі поняття?
- 3 Зміст поняття швидкість хімічної реакції
- 4 Що таке кінетична крива? Який вигляд мають кінетичні криві для вхідних, кінцевих й проміжних продуктів?
- 5 Рівняння швидкості реакції. Які головні фактори впливають на швидкість?
- 6 Які особливості має вплив концентрації реагентів в гетерогенних реакціях?
- 7 Типи складних реакцій
- 8 Чим характеризуються оборотні реакції? Який критерій для них існує?
- 9 Чим характеризуються послідовні реакції? Що називається стадією хімічної реакції?
- 10 Як дізнатися, чи є речовина проміжним продуктом реакції?
- 11 У чому полягають особливості паралельних реакцій?
- 12 У чому полягає зміст поняття механізму реакції?
- 13 Зміст закону діючих мас у кінетиці.
- 14 У яких одиницях вимірюється швидкість реакції?

- 15 Яку розмірність має константа швидкості k -го порядку?
- 16 Чи обов'язково порядок реакції є цілим числом?
- 17 Як впливає температура на швидкість хімічних реакцій?
- 18 Записати рівняння Ареніуса. Як його привести до лінійного виду?
- 19 Фізичний зміст поняття енергії активації
- 20 Загальний механізм каталітичних реакцій. Чи впливає каталізатор на ентальпію реакції?
- 21 Зміст прямої та зворотної задач кінетики
- 22 Алгоритм побудови кінетичних рівнянь складних реакцій, виходячи з механізму
- 23 Правила запису рівнянь швидкості елементарних реакцій
- 24 Яким чином, виходячи з системи рівнянь кінетики, побудувати кінетичні криві компонентів процесу?
- 25 У чому полягає сутність методу стаціонарних концентрацій?
- 26 Що є частинним рішенням диференціального рівняння?
- 27 У чому є відмінності аналітичного і чисельного розв'язання диференціальних рівнянь?
- 31 Алгоритм методу Ейлера чисельного розв'язання диференціальних рівнянь.

Літератури

Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике – Л.: Химия, 1968. – 824 с.

Безденежных А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант – М.: Химия, 1973. – 265 с.

Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики – М.: изд-во МГУ, 1976. – 320 с.

Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высшая школа, 1988. – 383 с.

Головенко Н.Я. Физико-химическая фармакология Одесса, Астропринт, 2004 . – 720 с.

Кондратов С.А., Фомичева О.В., Маслош В.З. Расчет констант скоростей и порядков реакций интегральным методом // Ж. прикл. Химии. – 1988. – Т.63, №7. – С. 1512-1517.

Солтис М.М., Закордонський В.П. Математичне моделювання у хімії та хімічній технології . – Львів: Вид-во ЛНУ ім. І.Франка, 2008. – 235 с.

Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.

Навчальне видання

**Лекції з дисципліни
ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

**Розділ: ПРИНЦИПИ ОБЧИСЛЮВАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА
МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ**
(електронне видання)

Укладач **КОНДРАТОВ СЕРГІЙ ОЛЕКСІЙОВИЧ**

Оригінал-макет

Кондратов С.О.

Підписано до друку _____

Формат 60x84/16. Папір типограф. Гарнітура Times.

Друк офсетний. Умов. друк. арк. _____. Облік. видавн. арк. _____

Тираж ____ екз. Вид. № _____. Замовл. № _____. Ціна договірна.

Видавництво Східноукраїнського національного університету
імені Володимира Даля

Адреса видавництва: м. Київ, вул. Іоанна Павла II, 17.

Телефон: +38 (050) 218 04 78, факс (06452) 4 03 42

E-mail: vidavnictvosnu.ua@gmail.com