



ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЦЕПНЫХ  
ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ СИСТЕМЫ  
«ХИНОНИМИН + ГИДРОХИНОН»,  
ПРОТЕКАЮЩИХ С ДЛИТЕЛЬНЫМИ  
ПЕРИОДАМИ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ

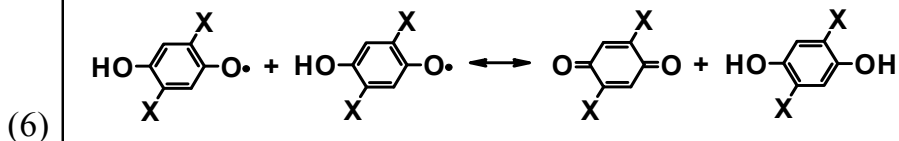
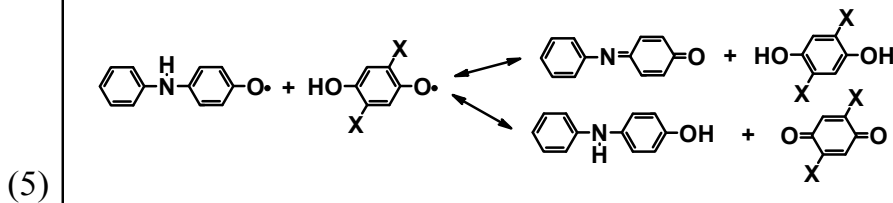
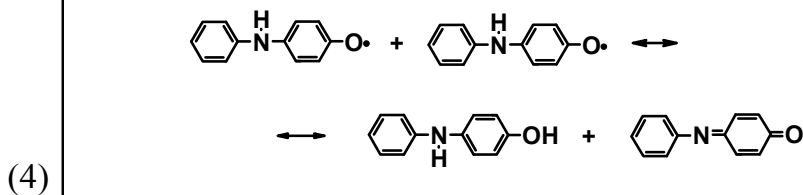
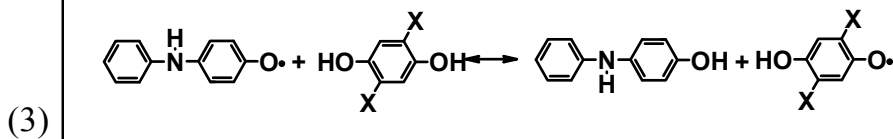
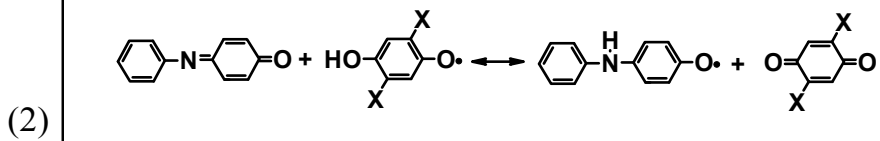
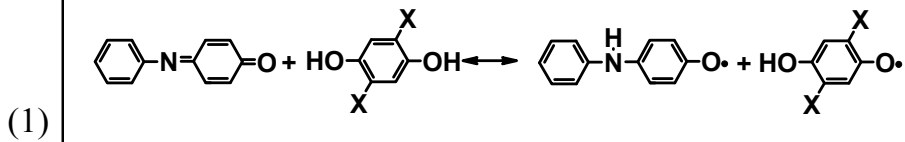
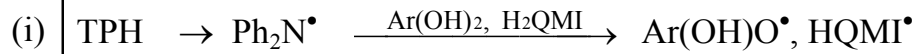
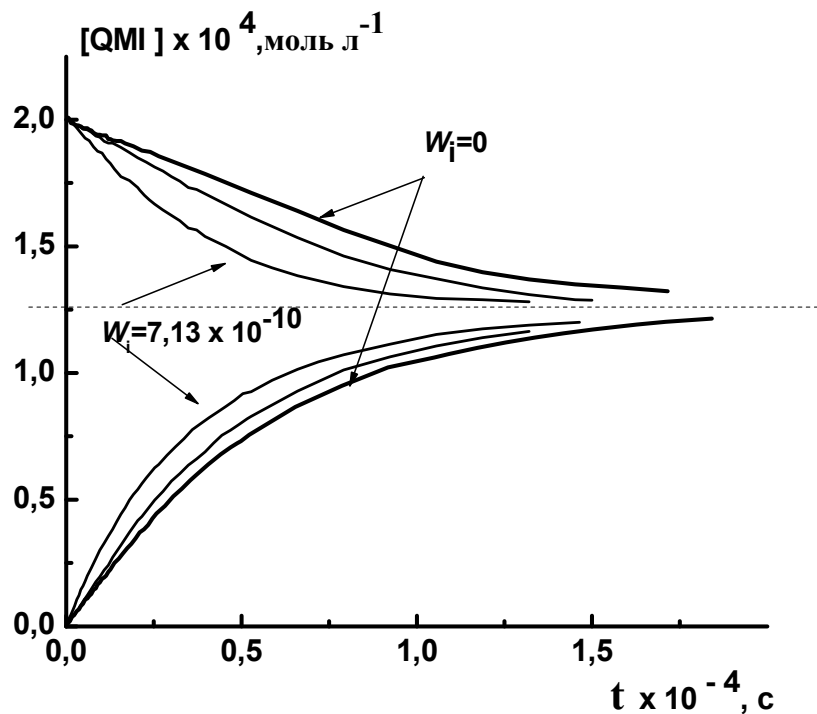
**Гадомский С.Я., Варламов В.Т.**

Институт проблем химической физики Российской академии наук,

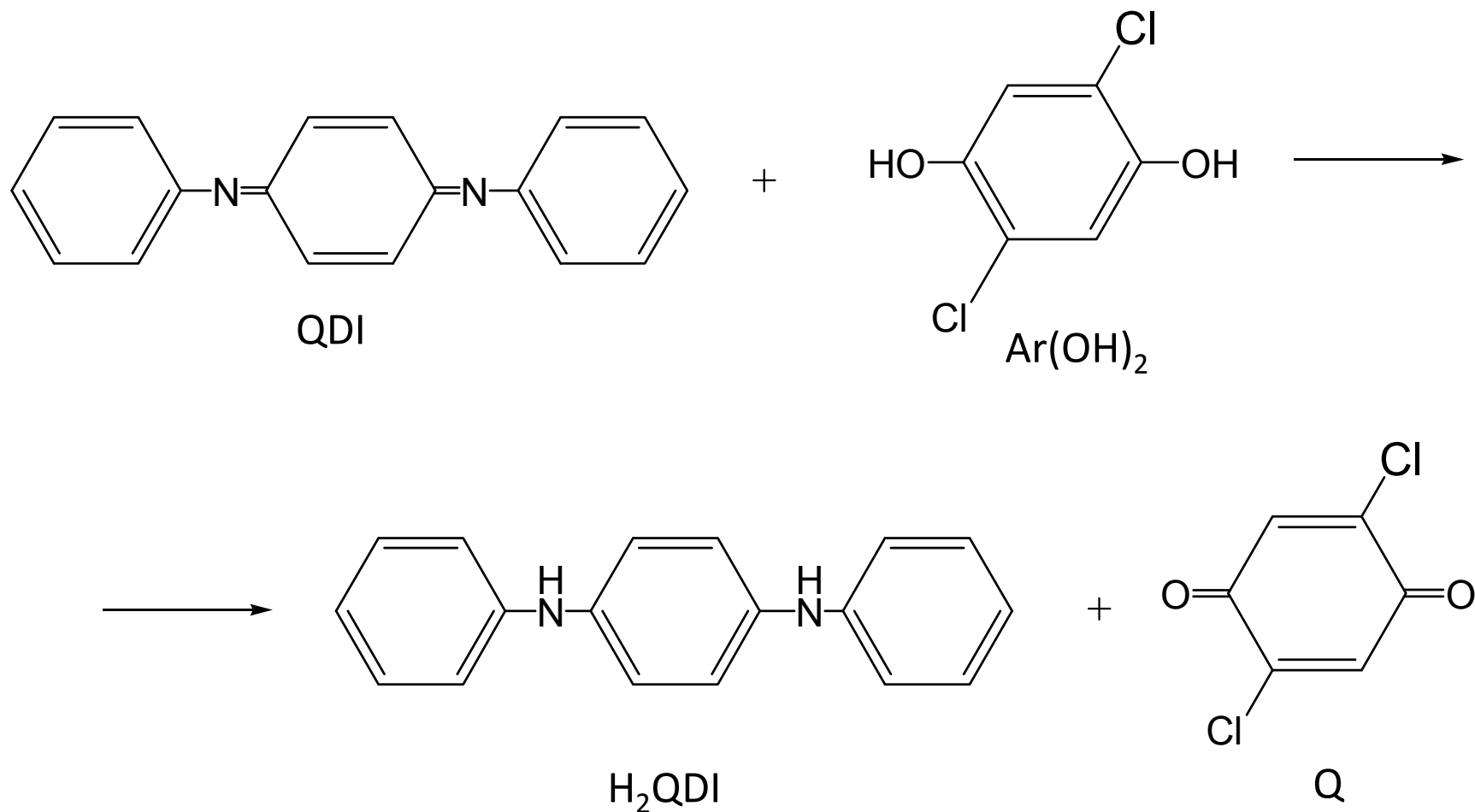
Черноголовка Моск. обл.,

e-mail: [gadomsky@rambler.ru](mailto:gadomsky@rambler.ru), [varlamov@icp.ac.ru](mailto:varlamov@icp.ac.ru)

# Цепные обратимые реакции в системах «хинонимин гидрохинон»

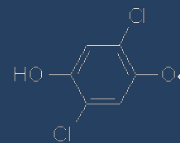


# Реакция N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном

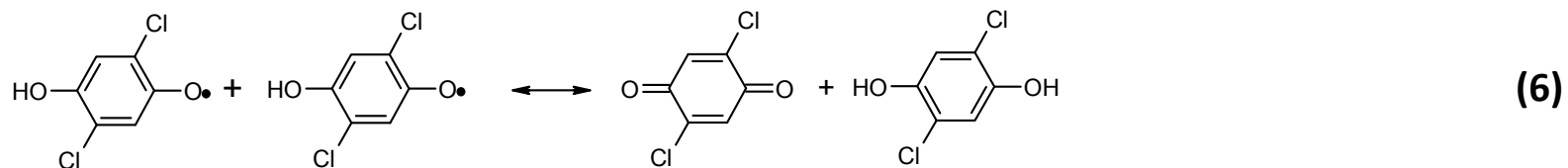
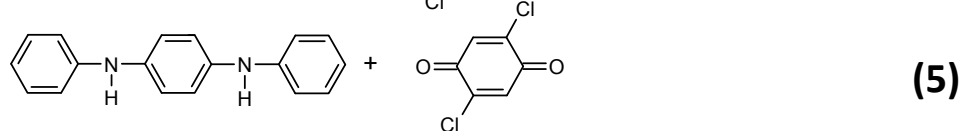
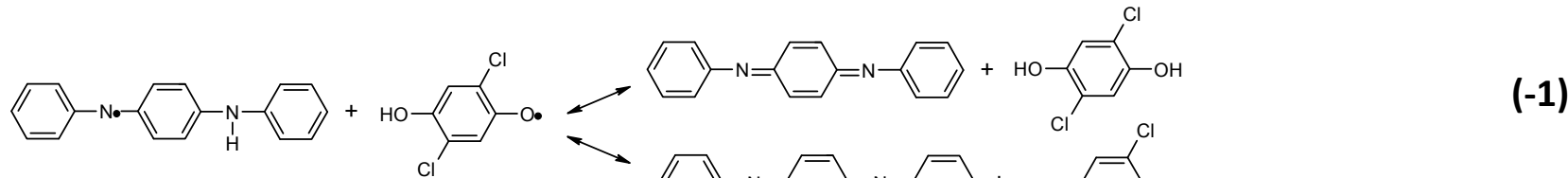
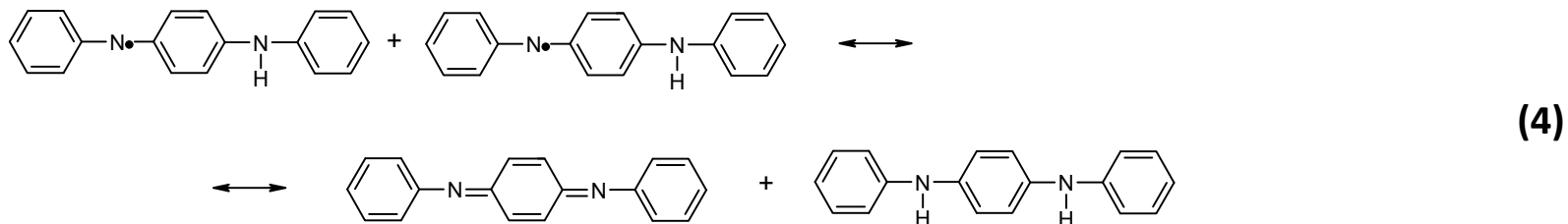
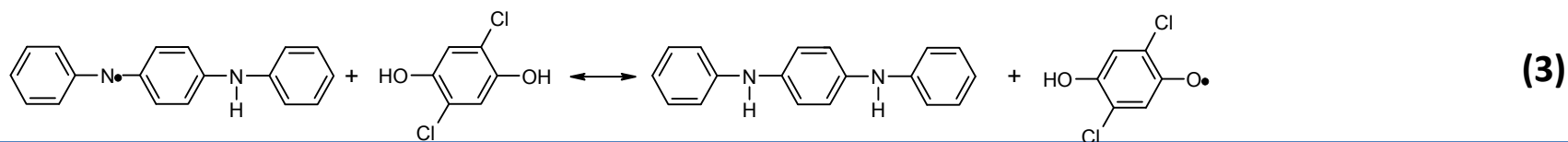
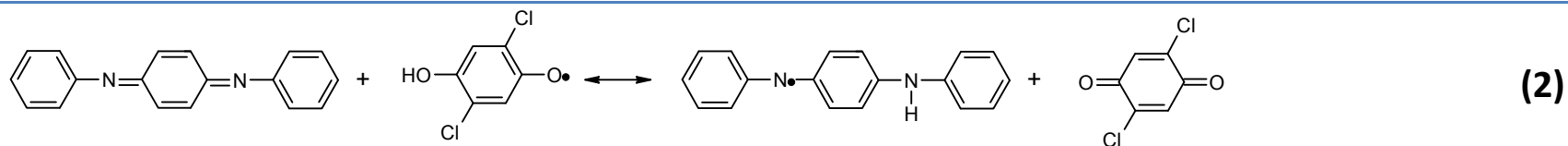
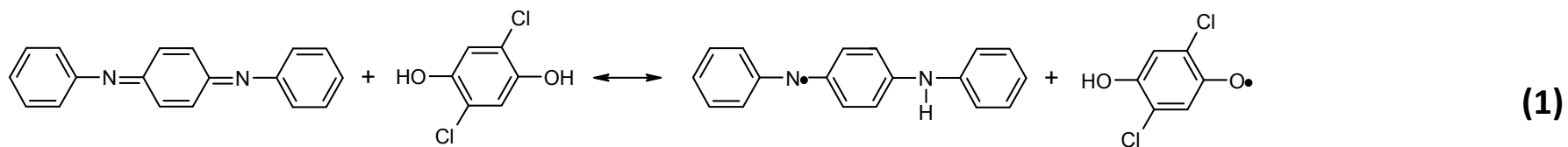


# Механизм реакции

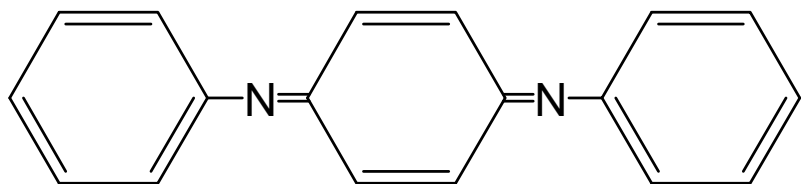
Инициатор  $\rightarrow$   $\text{Ph}_2\text{N}^\bullet$



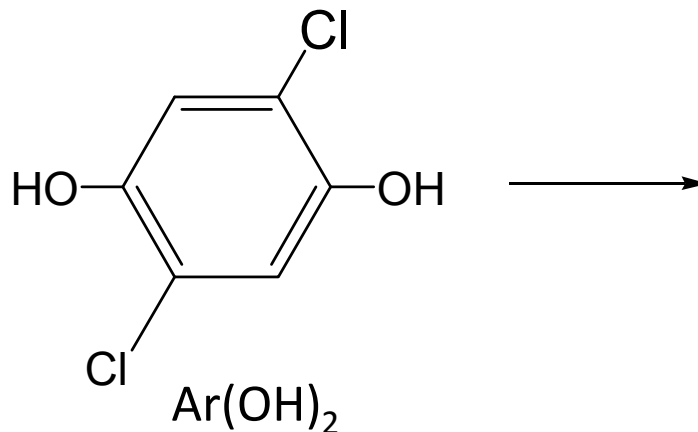
(i)



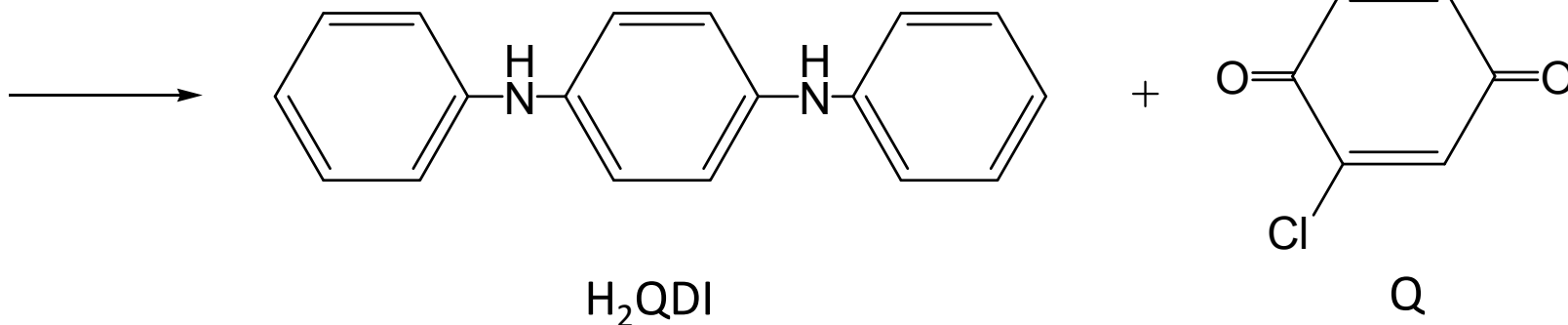
# Реакция N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном



QDI



$$e_T^l \sim 7000 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1} (\lambda = 449 \text{ нм})$$



H<sub>2</sub>QDI

Q

Длина цепи  $\sim 10^5$  звеньев

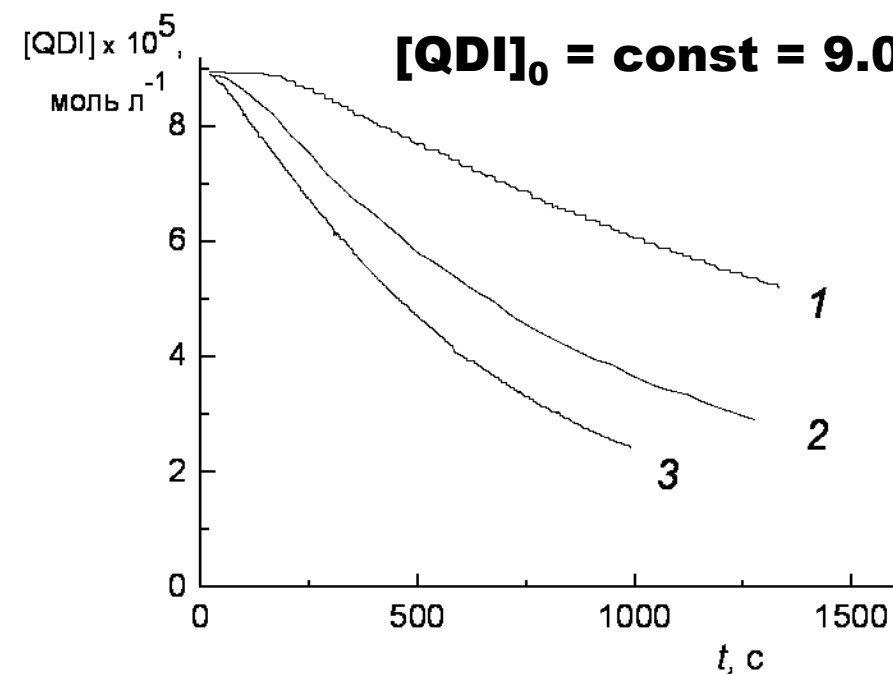
# Особенности кинетики реакции QDI с $\text{Ar}(\text{OH})_2$

1.

Периоды  
автоускорения в  
экспериментах без  
инициатора

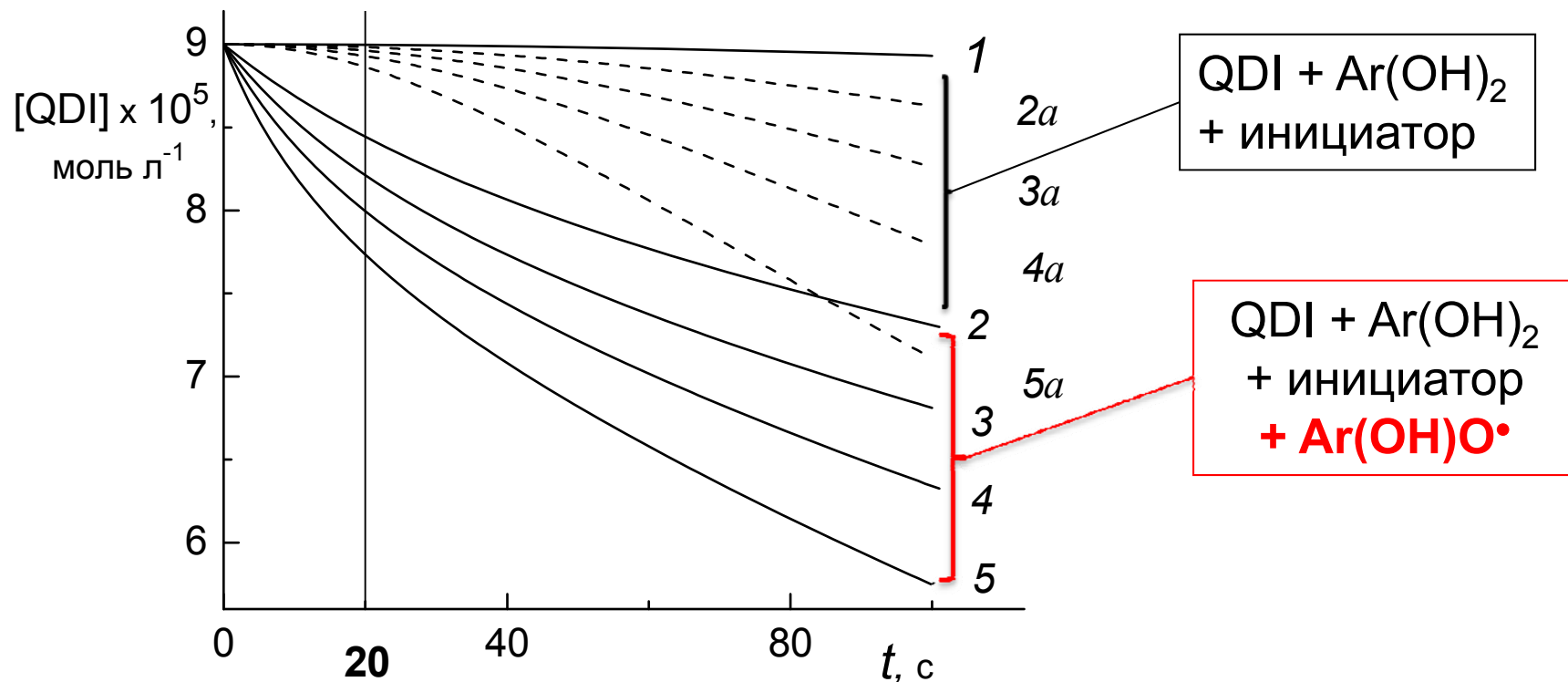
2.

«Просадка»  
концентрации QDI  
в экспериментах с  
инициатором



# Математическое моделирование кинетики расходования QDI в реакции QDI с Ar(OH)<sub>2</sub> на неглубоких стадиях

$$[QDI]_0 = [Ar(OH)_2]_0 = 9 \times 10^{-5} \text{ моль л}^{-1}$$



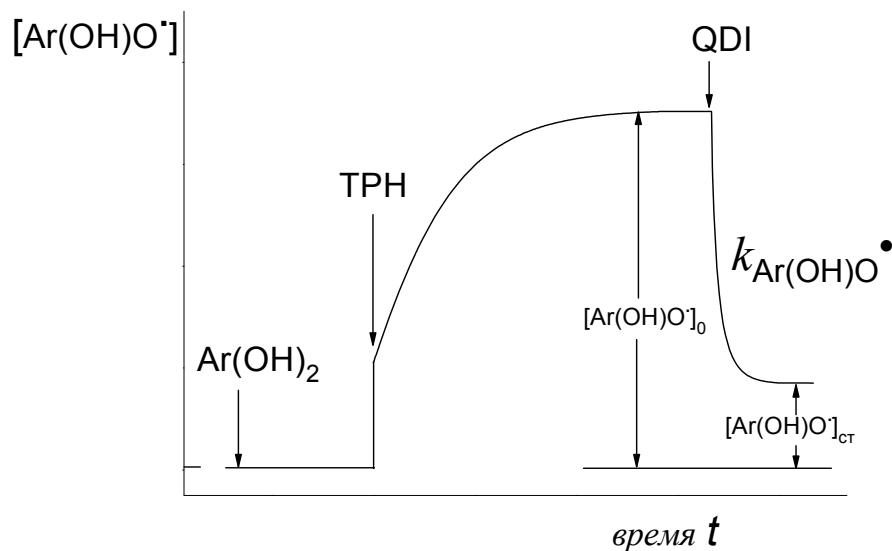
л моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>:  $k_1 = 1.1 \cdot 10^{-5}$ ,  $k_2 = 9.7 \cdot 10^6$ ,  $k_3 = 1.1 \cdot 10^{-5}$ ,  $k_4 = 1.1 \cdot 10^{-5}$ ,  
 $k_5 = 1.1 \cdot 10^{-5}$ ,  $k_6 = 1.1 \cdot 10^{-5}$ .

# Изменение концентрации семихинонных радикалов до начала и по ходу цепной иницированной реакции QDI с $\text{Ar}(\text{OH})_2$

$(\text{Ar}(\text{OH})_2 + \text{инициатор})$

+

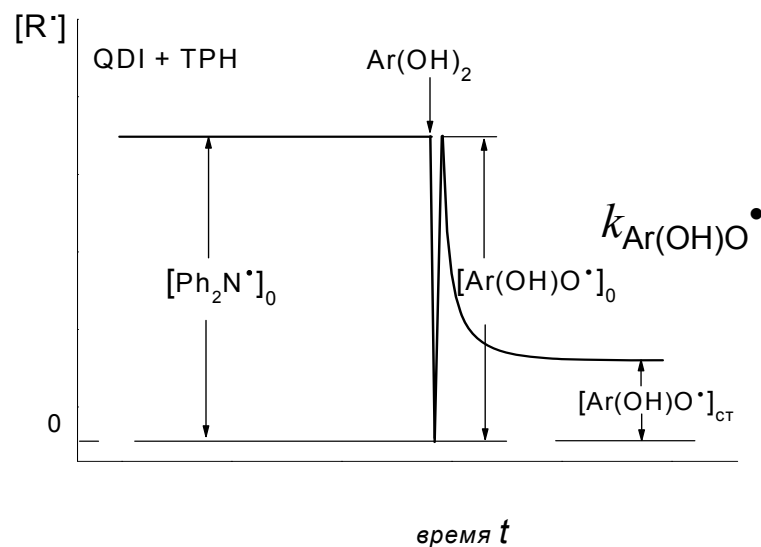
**QDI**



**(QDI + инициатор)**

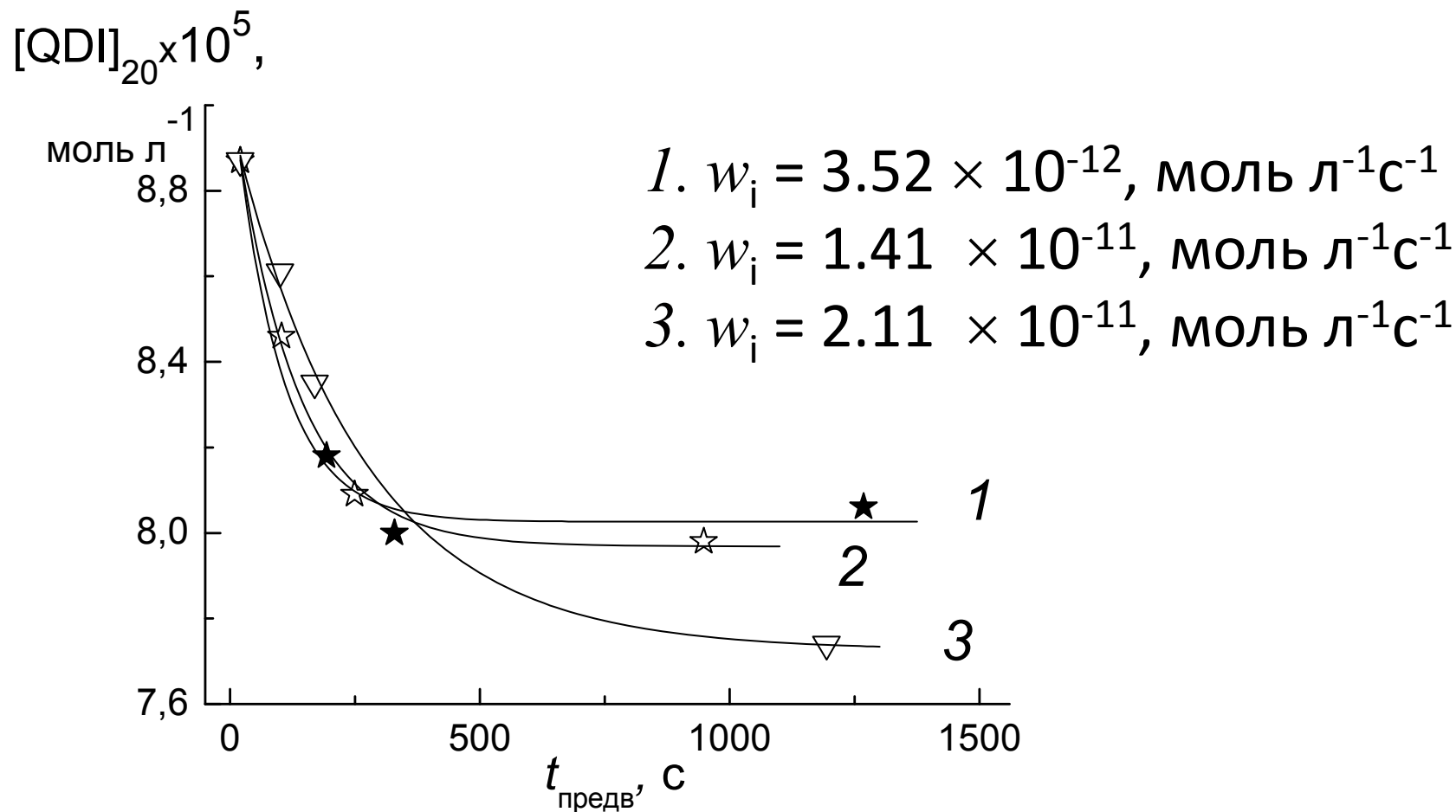
+

$\text{Ar}(\text{OH})_2$





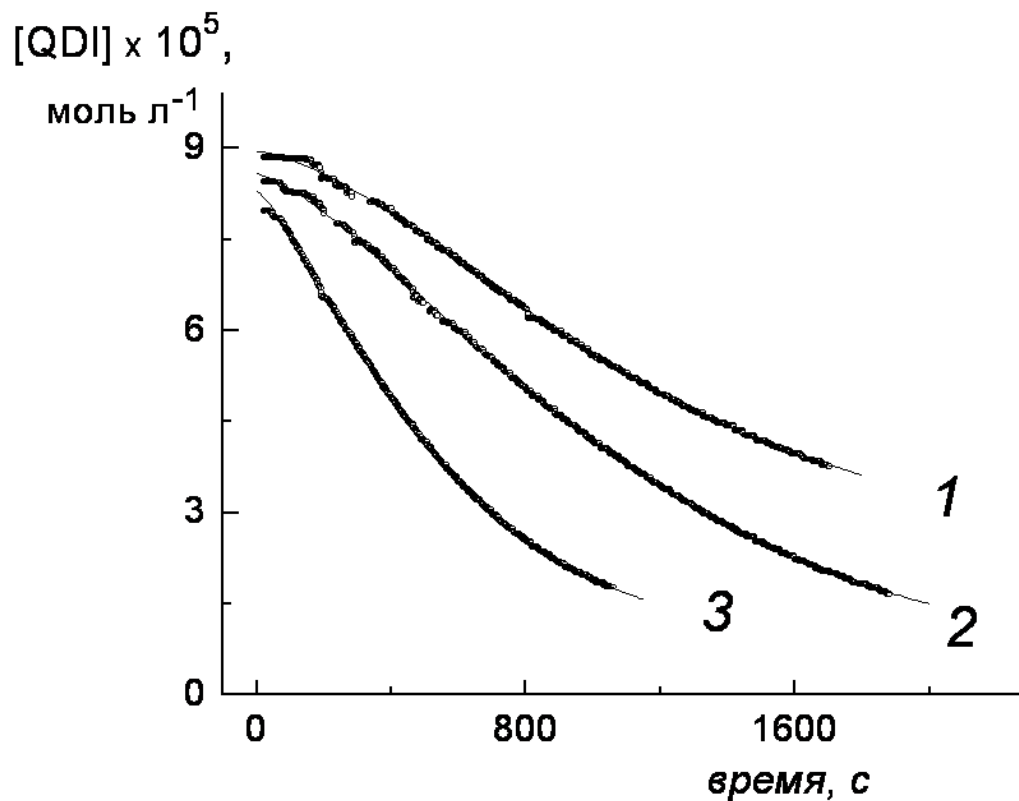
Зависимость начальных концентраций  $[QDI]_{20}$  от времени предварительной выдержки  $t_{предв}$  совместного раствора  $Ar(OH)_2$  с инициатором до начала реакции (до добавления QDI)



$$[QDI]_0 = [Ar(OH)_2]_0 = 9.0 \times 10^{-5} \text{ моль л}^{-1}$$

НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ КИНЕТИКИ  
ЦЕПНЫХ ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ СИСТЕМЫ  
«ХИНОНИМИН + ГИДРОХИНОН»,  
ПРОТЕКАЮЩИХ С ДЛИТЕЛЬНЫМИ  
ПЕРИОДАМИ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ

# Обработка кинетических кривых расхода QDI



$$[QDI] = ae^{-bt} + c$$

ХЛОРБЕНЗОЛ, 298 К.

$$w_{QDI} = \sqrt{\frac{k_1 k_2^2}{k_{Ar(OH)O}^{term}} c_{nep}^2}$$

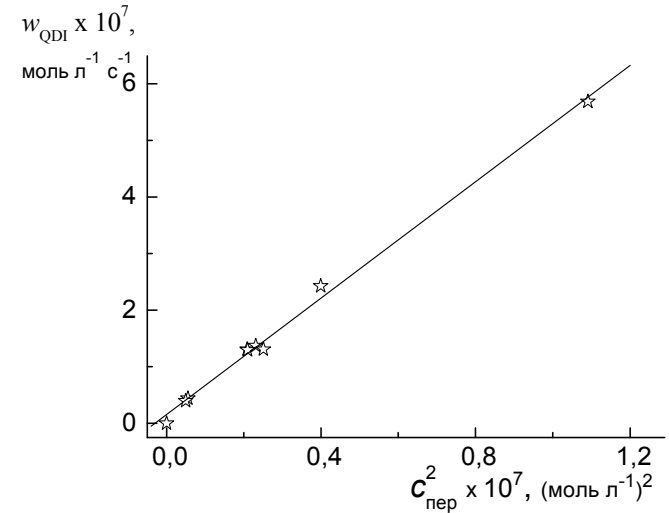
$$w_{QDI}^2 = \frac{k_1 k_2^2}{k_{Ar(OH)O}^{term}} c_{nep}^4 + \frac{k_2^2}{2k_{Ar(OH)O}^{term}} c_{nep}^2 w_i$$

$$\frac{1}{4\tau^2} = k_1 k_{Ar(OH)O}^{term} c_{nep}^2 + 0.5 k_{Ar(OH)O}^{term} w_i$$

$$\frac{[QDI]_{nep} [Ar(OH)_2]_{nep}^3}{w_{QDI}^2} = \frac{k_4}{k_1 k_3^2} + \frac{k_v}{k_1 k_2 k_3} \frac{[Ar(OH)_2]_{nep}}{[QDI]_{nep}} + \frac{k_6}{k_1 k_2^2} \left( \frac{[Ar(OH)_2]_{nep}}{[QDI]_{nep}} \right)^2$$

$$w_{QDI} = k_2 k_3 [Ar(OH)_2] [QDI]^{3/2} \times \left( \frac{k_1 [Ar(OH)_2] + k_{-4} [H_2 QDI]}{k_4 (k_2 [QDI] + k_{-3} [H_2 QDI])^2 + k_3 k_v [Ar(OH)_2] (k_2 [QDI] + k_{-3} [H_2 QDI]) + k_6 k_3^2 [Ar(OH)_2]^2} \right)^{1/2}$$

$$w_{QDI} = k_2 k_3 [Ar(OH)_2]^{3/2} [QDI] \times \left( \frac{k_1 [QDI] + k_{-6} [Q]}{k_4 k_2^2 [QDI]^2 + k_v k_2 [QDI] (k_{-2} [Q] + k_3 [Ar(OH)_2]) + k_6 (k_{-2} [Q] + k_3 [Ar(OH)_2])^2} \right)^{1/2}$$



$$w_{QDI} = \sqrt{\frac{k_1 k_2^2}{k_{Ar(OH)O^\bullet}^{term}} c_{nep}^2}$$

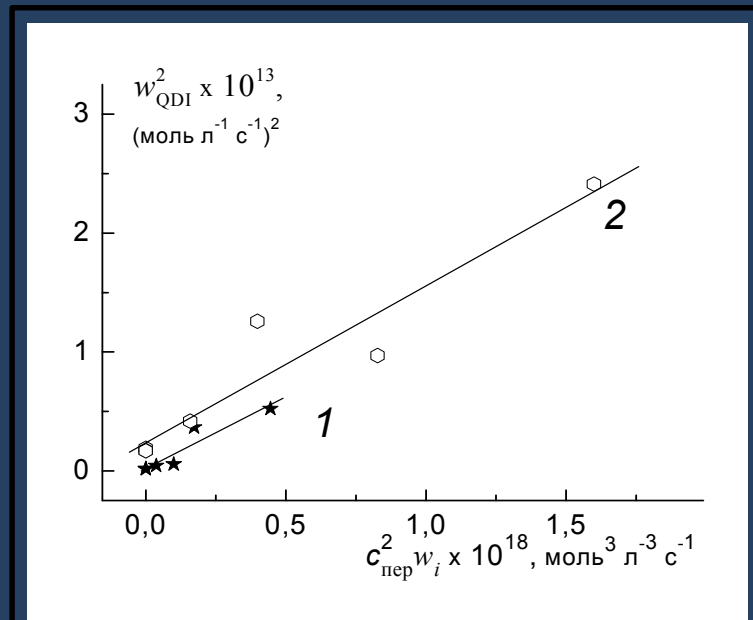
$$w_{QDI}^2 = \frac{k_1 k_2^2}{k_{Ar(OH)O^\bullet}^{term}} c_{nep}^4 + \frac{k_2^2}{2k_{Ar(OH)O^\bullet}^{term}} c_{nep}^2 w_i$$

$$\frac{1}{4\tau^2} = k_1 k_{Ar(OH)O^\bullet}^{term} c_{nep}^2 + 0.5k_{Ar(OH)O^\bullet}^{term} w_i$$

$$\frac{[QDI]_{nep} [Ar(OH)_2]_{nep}^3}{w_{QDI}^2} = \frac{k_4}{k_1 k_3^2} + \frac{k_v}{k_1 k_2 k_3} \frac{[Ar(OH)_2]_{nep}}{[QDI]_{nep}} + \frac{k_6}{k_1 k_2^2} \left( \frac{[Ar(OH)_2]_{nep}}{[QDI]_{nep}} \right)^2$$

$$w_{QDI} = k_2 k_3 [Ar(OH)_2] [QDI]^{3/2} \times \left( \frac{k_1 [Ar(OH)_2] + k_{-4} [H_2 QDI]}{k_4 (k_2 [QDI] + k_{-3} [H_2 QDI])^2 + k_3 k_v [Ar(OH)_2] (k_2 [QDI] + k_{-3} [H_2 QDI]) + k_6 k_3^2 [Ar(OH)_2]^2} \right)^{1/2}$$

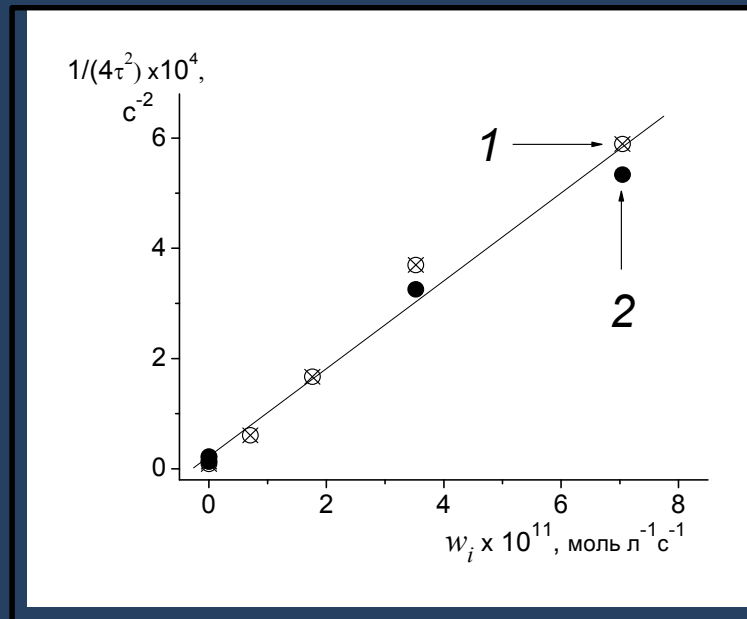
$$w_{QDI} = k_2 k_3 [Ar(OH)_2]^{3/2} [QDI] \times \left( \frac{k_1 [QDI] + k_{-6} [Q]}{k_4 k_2^2 [QDI]^2 + k_v k_2 [QDI] (k_{-2} [Q] + k_3 [Ar(OH)_2]) + k_6 (k_{-2} [Q] + k_3 [Ar(OH)_2])^2} \right)^{1/2}$$



$$w_{QDI} = \sqrt{\frac{k_1 k_2^2}{k_{Ar(OH)O\cdot}^{term}} c_{nep}^2}$$

$$w_{QDI}^2 = \frac{k_1 k_2^2}{k_{Ar(OH)O\cdot}^{term}} c_{nep}^4 + \frac{k_2^2}{2k_{Ar(OH)O\cdot}^{term}} c_{nep}^2 w_i$$

$$\frac{1}{4\tau^2} = k_1 k_{Ar(OH)O\cdot}^{term} c_{nep}^2 + 0.5 k_{Ar(OH)O\cdot}^{term} w_i$$



$$\frac{[QDI]_{пер} [Ar(OH)_2]_{пер}^3}{w_{QDI}^2} = \frac{k_4}{k_1 k_3^2} + \frac{k_v}{k_1 k_2 k_3} \frac{[Ar(OH)_2]_{пер}}{[QDI]_{пер}} + \frac{k_6}{k_1 k_2^2} \left( \frac{[Ar(OH)_2]_{пер}}{[QDI]_{пер}} \right)^2$$

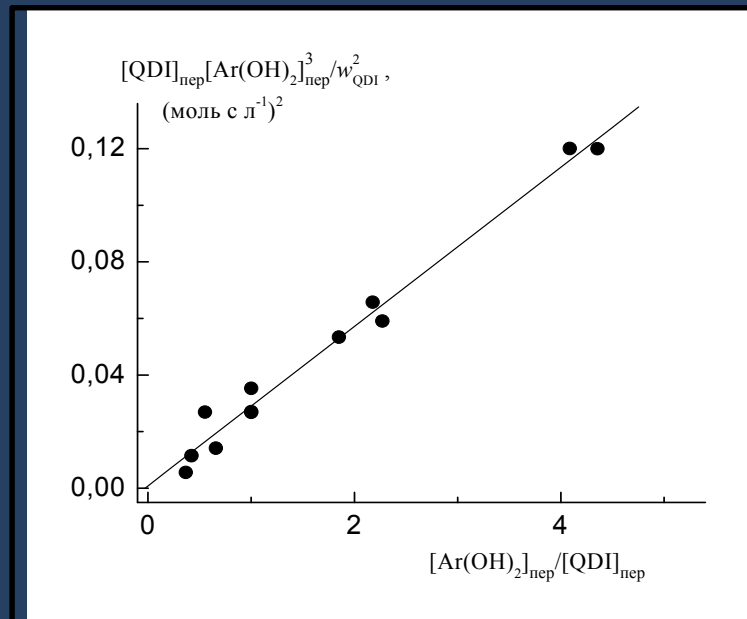
$$w_{QDI} = k_2 k_3 [Ar(OH)_2] [QDI]^{3/2} \times \left( \frac{k_1 [Ar(OH)_2] + k_{-4} [H_2 QDI]}{k_4 (k_2 [QDI] + k_{-3} [H_2 QDI])^2 + k_3 k_v [Ar(OH)_2] (k_2 [QDI] + k_{-3} [H_2 QDI]) + k_6 k_3^2 [Ar(OH)_2]^2} \right)^{1/2}$$

$$w_{QDI} = k_2 k_3 [Ar(OH)_2]^{3/2} [QDI] \times \left( \frac{k_1 [QDI] + k_{-6} [Q]}{k_4 k_2^2 [QDI]^2 + k_v k_2 [QDI] (k_{-2} [Q] + k_3 [Ar(OH)_2]) + k_6 (k_{-2} [Q] + k_3 [Ar(OH)_2])^2} \right)^{1/2}$$

$$w_{QDI} = \sqrt{\frac{k_1 k_2^2}{k_{Ar(OH)O^\bullet}^{term}} c_{nep}^2}$$

$$w_{QDI}^2 = \frac{k_1 k_2^2}{k_{Ar(OH)O^\bullet}^{term}} c_{nep}^4 + \frac{k_2^2}{2k_{Ar(OH)O^\bullet}^{term}} c_{nep}^2 w_i$$

$$\frac{1}{4\tau^2} = k_1 k_{Ar(OH)O^\bullet}^{term} c_{nep}^2 + 0.5 k_{Ar(OH)O^\bullet}^{term} w_i$$



$$\frac{[QDI]_{nep} [Ar(OH)_2]_{nep}^3}{w_{QDI}^2} = \frac{k_4}{k_1 k_3^2} + \frac{k_v}{k_1 k_2 k_3} \frac{[Ar(OH)_2]_{nep}}{[QDI]_{nep}} + \frac{k_6}{k_1 k_2^2} \left( \frac{[Ar(OH)_2]_{nep}}{[QDI]_{nep}} \right)^2$$

$$w_{QDI} = k_2 k_3 [Ar(OH)_2] [QDI]^{3/2} \times \left( \frac{k_1 [Ar(OH)_2] + k_{-4} [H_2 QDI]}{k_4 (k_2 [QDI] + k_{-3} [H_2 QDI])^2 + k_3 k_v [Ar(OH)_2] (k_2 [QDI] + k_{-3} [H_2 QDI]) + k_6 k_3^2 [Ar(OH)_2]^2} \right)^{1/2}$$

$$w_{QDI} = k_2 k_3 [Ar(OH)_2]^{3/2} [QDI] \times \left( \frac{k_1 [QDI] + k_{-6} [Q]}{k_4 k_2^2 [QDI]^2 + k_v k_2 [QDI] (k_{-2} [Q] + k_3 [Ar(OH)_2]) + k_6 (k_{-2} [Q] + k_3 [Ar(OH)_2])^2} \right)^{1/2}$$

$$w_{QDI} = \sqrt{\frac{k_1 k_2^2}{k_{Ar(OH)O\cdot}^{term}} c_{nep}^2}$$

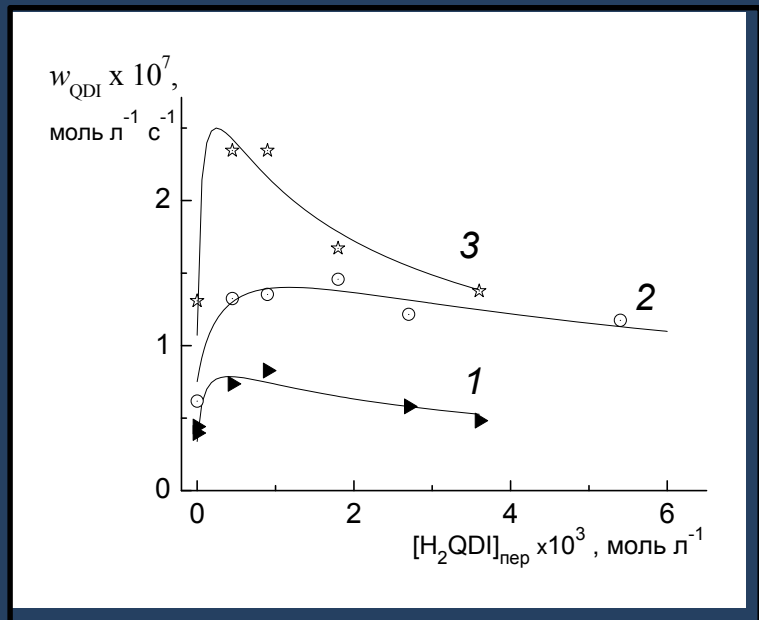
$$w_{QDI}^2 = \frac{k_1 k_2^2}{k_{Ar(OH)O\cdot}^{term}} c_{nep}^4 + \frac{k_2^2}{2k_{Ar(OH)O\cdot}^{term}} c_{nep}^2 w_i$$

$$\frac{1}{4\tau^2} = k_1 k_{Ar(OH)O\cdot}^{term} c_{nep}^2 + 0.5k_{Ar(OH)O\cdot}^{term} w_i$$

$$\frac{[QDI]_{nep} [Ar(OH)_2]_{nep}^3}{w_{QDI}^2} = \frac{k_4}{k_1 k_3^2} + \frac{k_v}{k_1 k_2 k_3} \frac{[Ar(OH)_2]_{nep}}{[QDI]_{nep}} + \frac{k_6}{k_1 k_2^2} \left( \frac{[Ar(OH)_2]_{nep}}{[QDI]_{nep}} \right)^2$$

$$w_{QDI} = k_2 k_3 [Ar(OH)_2] [QDI]^{3/2} \times \left( \frac{k_1 [Ar(OH)_2] + k_{-4} [H_2 QDI]}{k_4 (k_2 [QDI] + k_{-3} [H_2 QDI])^2 + k_3 k_v [Ar(OH)_2] (k_2 [QDI] + k_{-3} [H_2 QDI]) + k_6 k_3^2 [Ar(OH)_2]^2} \right)^{1/2}$$

$$w_{QDI} = k_2 k_3 [Ar(OH)_2]^{3/2} [QDI] \times \left( \frac{k_1 [QDI] + k_{-6} [Q]}{k_4 k_2^2 [QDI]^2 + k_v k_2 [QDI] (k_{-2} [Q] + k_3 [Ar(OH)_2]) + k_6 (k_{-2} [Q] + k_3 [Ar(OH)_2])^2} \right)^{1/2}$$





$$w_{QDI} = \sqrt{\frac{k_1 k_2^2}{k_{Ar(OH)O^\bullet}^{term}} c_{nep}^2}$$

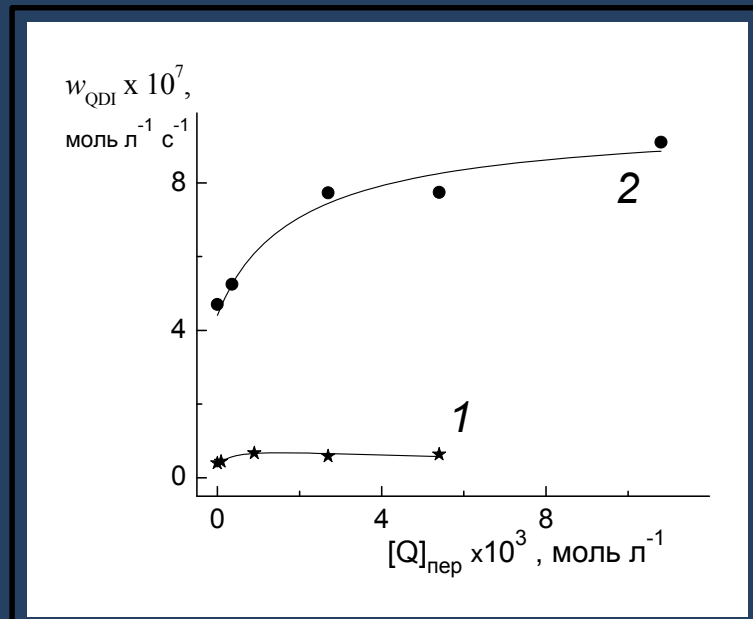
$$w_{QDI}^2 = \frac{k_1 k_2^2}{k_{Ar(OH)O^\bullet}^{term}} c_{nep}^4 + \frac{k_2^2}{2k_{Ar(OH)O^\bullet}^{term}} c_{nep}^2 w_i$$

$$\frac{1}{4\tau^2} = k_1 k_{Ar(OH)O^\bullet}^{term} c_{nep}^2 + 0.5k_{Ar(OH)O^\bullet}^{term} w_i$$

$$\frac{[QDI]_{nep} [Ar(OH)_2]_{nep}^3}{w_{QDI}^2} = \frac{k_4}{k_1 k_3^2} + \frac{k_v}{k_1 k_2 k_3} \frac{[Ar(OH)_2]_{nep}}{[QDI]_{nep}} + \frac{k_6}{k_1 k_2^2} \left( \frac{[Ar(OH)_2]_{nep}}{[QDI]_{nep}} \right)^2$$

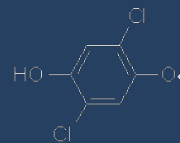
$$w_{QDI} = k_2 k_3 [Ar(OH)_2] [QDI]^{3/2} \times \left( \frac{k_1 [Ar(OH)_2] + k_{-4} [H_2 QDI]}{k_4 (k_2 [QDI] + k_{-3} [H_2 QDI])^2 + k_3 k_v [Ar(OH)_2] (k_2 [QDI] + k_{-3} [H_2 QDI]) + k_6 k_3^2 [Ar(OH)_2]^2} \right)^{1/2}$$

$$w_{QDI} = k_2 k_3 [Ar(OH)_2]^{3/2} [QDI] \times \left( \frac{k_1 [QDI] + k_{-6} [Q]}{k_4 k_2^2 [QDI]^2 + k_v k_2 [QDI] (k_{-2} [Q] + k_3 [Ar(OH)_2]) + k_6 (k_{-2} [Q] + k_3 [Ar(OH)_2])^2} \right)^{1/2}$$

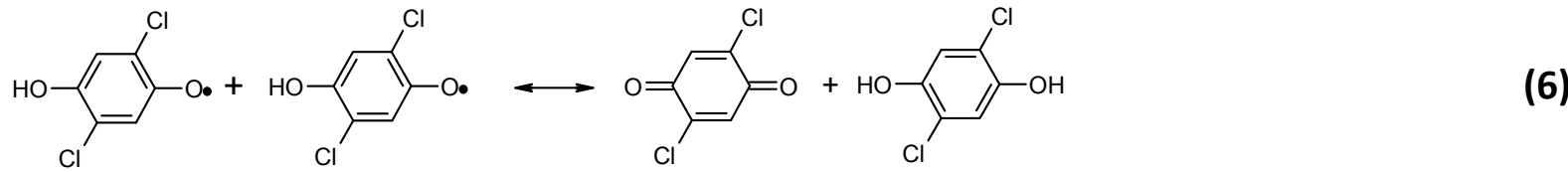
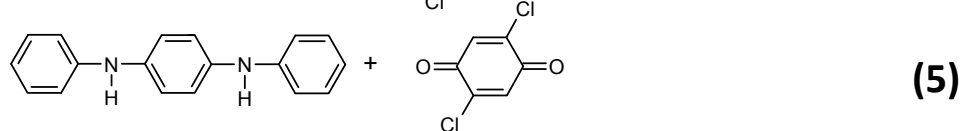
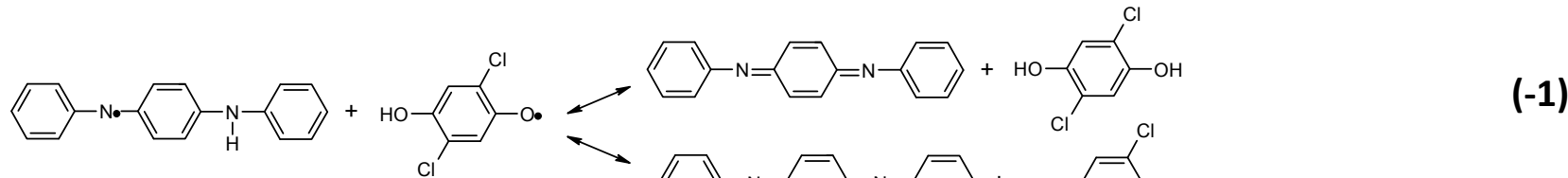
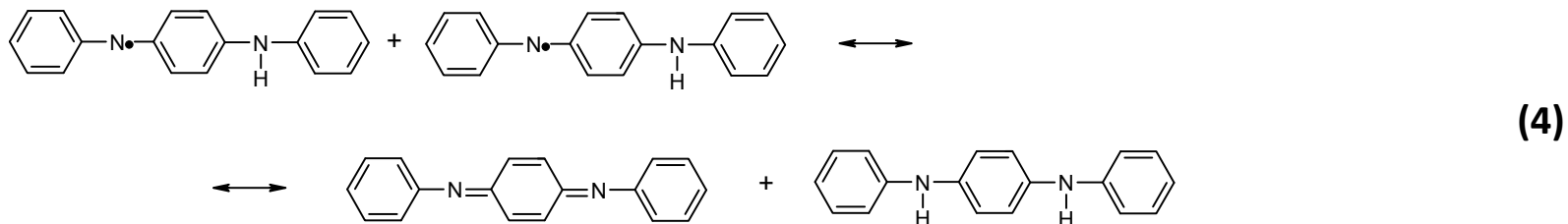
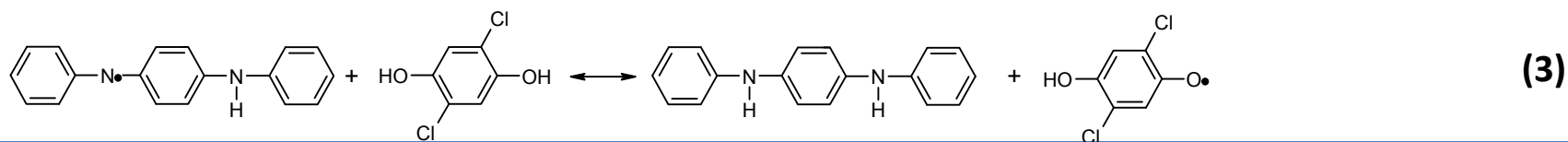
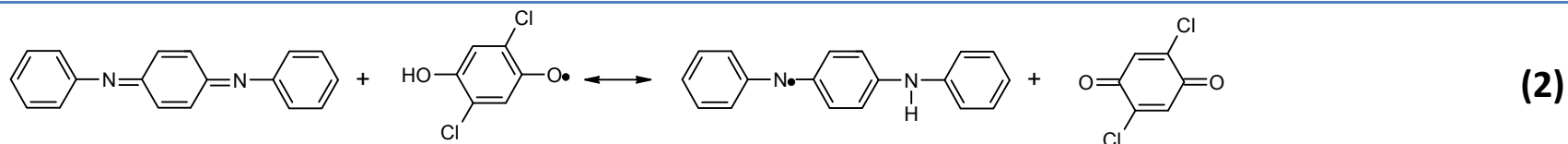
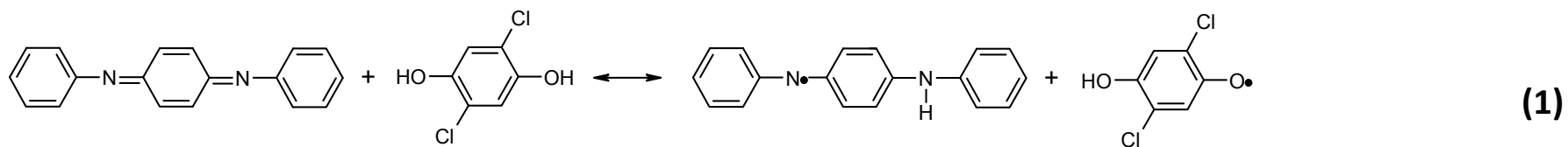


# Механизм реакции

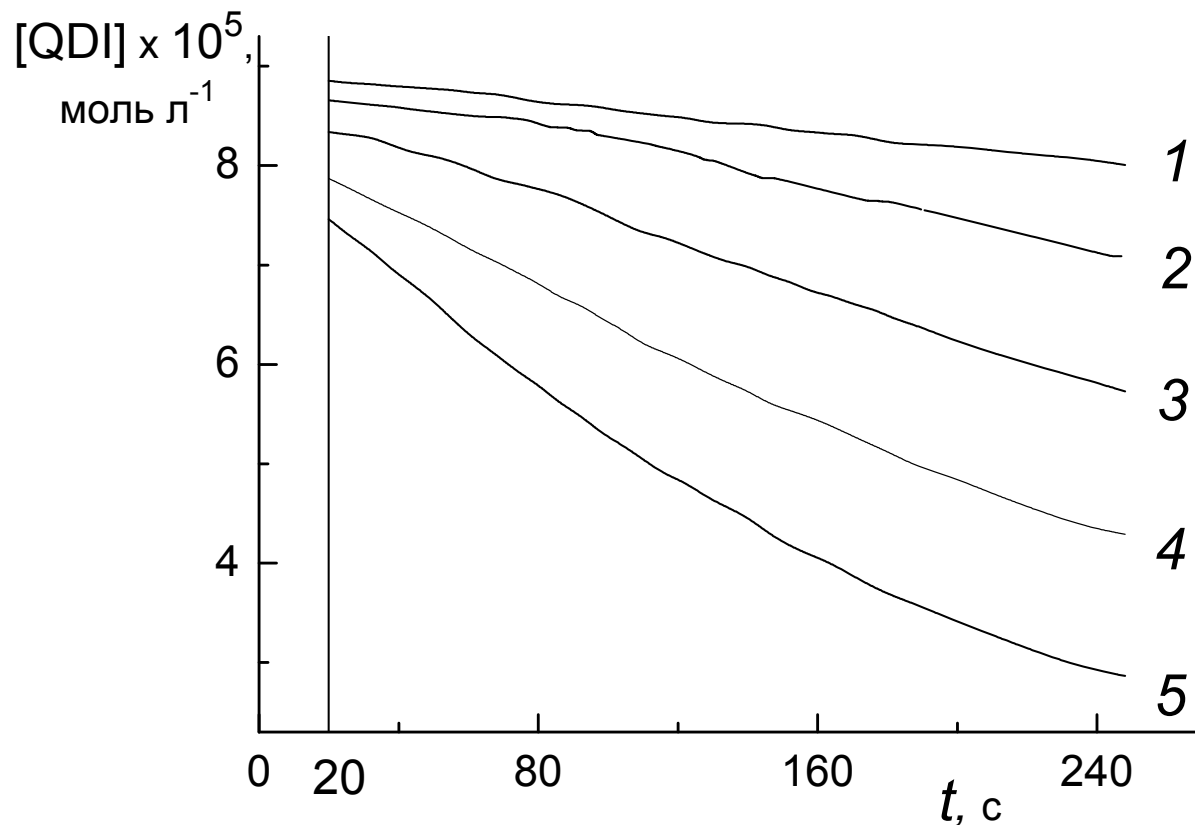
Инициатор  $\rightarrow$   $\text{Ph}_2\text{N}^\bullet$



(i)



# Экспериментальные кривые расходования QDI по ходу инициированной цепной реакции QDI с $\text{Ar}(\text{OH})_2$



$w_i \times 10^{12}$ ,  
МОЛЬ Л<sup>-1</sup>С<sup>-1</sup>

0

0.88

2.20

4.38

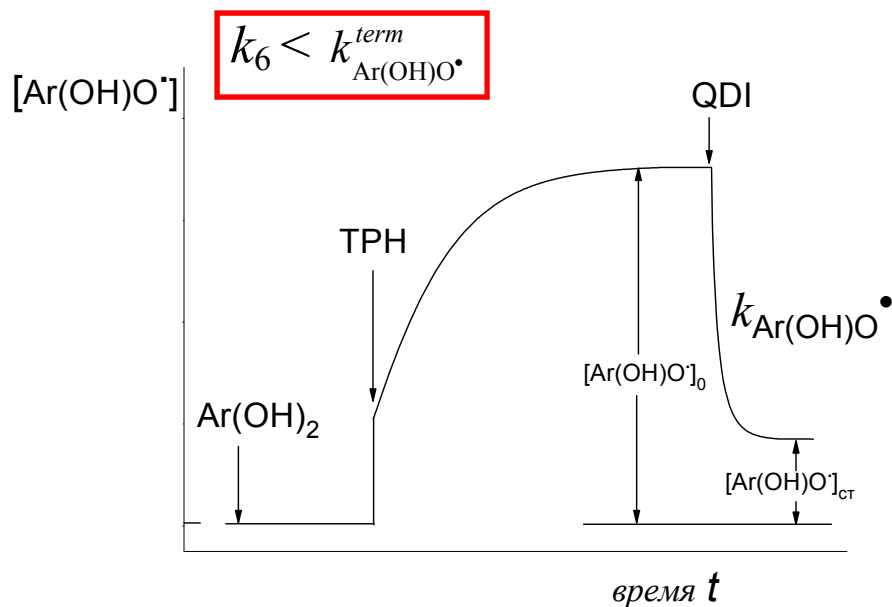
8.81

$[\text{QDI}]_0 = [\text{Ar}(\text{OH})_2]_0 = 9 \quad 10^{-5} \text{ МОЛЬ Л}^{-1}$

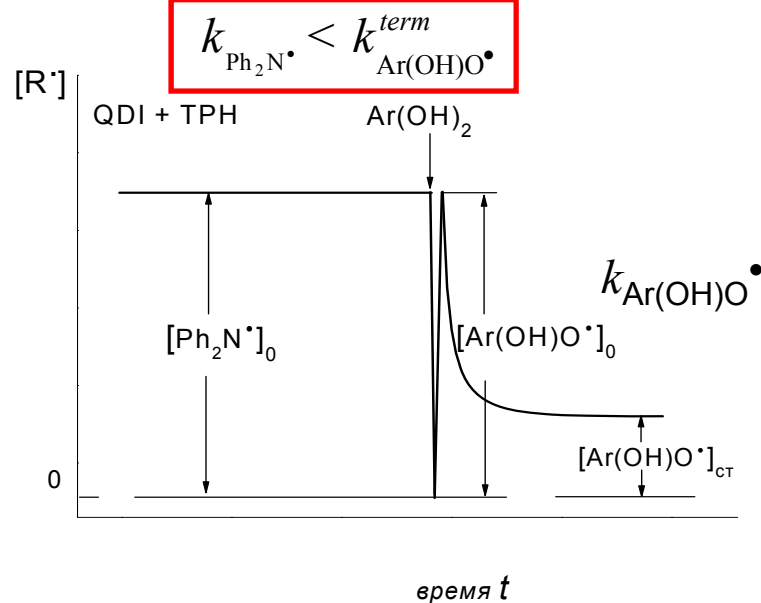
Хлорбензол, 298 К

Два варианта нового метода определения констант скорости реакции диспропорционирования семихинонных радикалов  $k_6$   
(по закономерностям цепных реакций хинониминов с гидрохинонами в нестационарном режиме)

«Накопление семихинонных радикалов»  
(QDI добавляется к смеси инициатор + Ar(OH)<sub>2</sub>)



«Накопление радикалов инициатора»  
(Ar(OH)<sub>2</sub> добавляется к смеси инициатор + QDI)



Изменение концентрации семихинонных радикалов до начала и по ходу цепной инициированной реакции QDI с Ar(OH)<sub>2</sub>

# Обработка экспериментальных данных при равных концентрациях исходных реагентов

$$\ln \frac{[\text{QDI}]_0}{[\text{QDI}]_t} = -k_2[\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet]_{\text{ст}} t + \frac{k_2}{2k_{\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet}} \ln \frac{([\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet]_0 + [\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet]_{\text{ст}}) e^{4k_{\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet} [\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet]_{\text{ст}} t} - ([\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet]_0 - [\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet]_{\text{ст}})}{2[\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet]_{\text{ст}}}$$

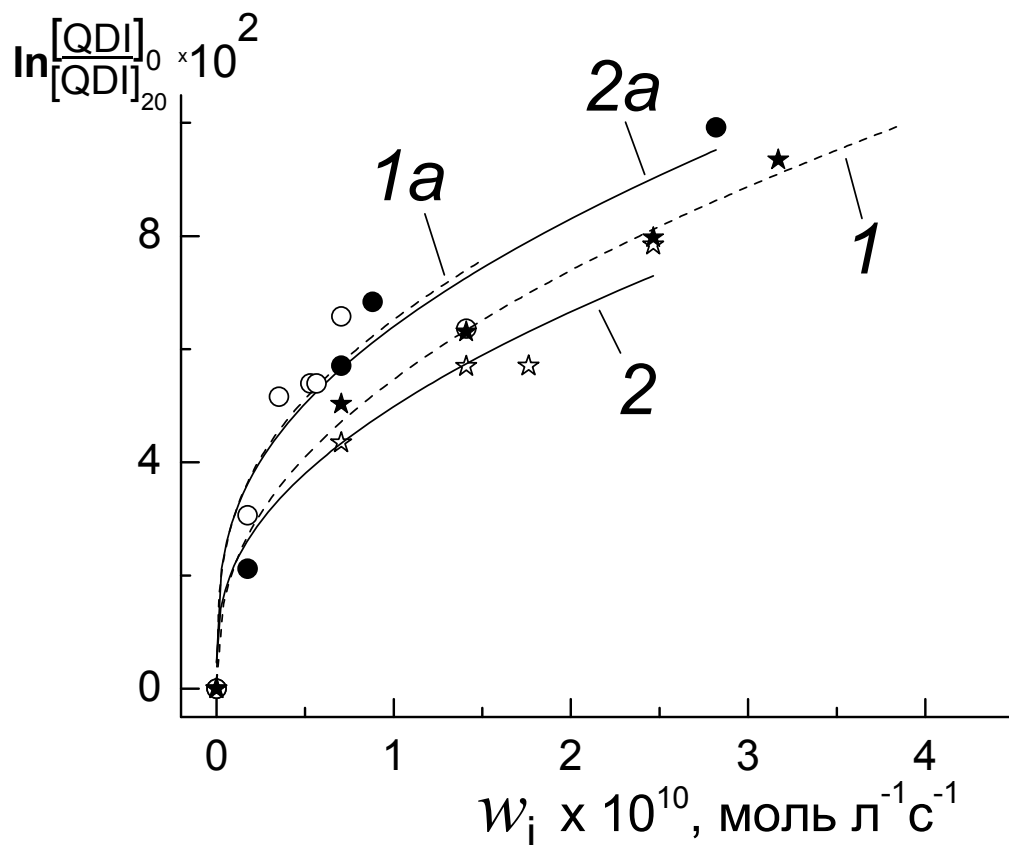
где

$$[\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet]_{\text{ст}} = (w_{i\Sigma} / (2k_{\text{Ar}(\text{OH})\text{O}}))^{1/2}$$

$$k_{\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet} = k_4 \frac{k_2^2}{k_3^2} + k_v \frac{k_2}{k_3} + k_6$$

$$w_{i\Sigma} = w_i + 2k_1[\text{QDI}][\text{Ar}(\text{OH})_2]$$

# Реализация обоих вариантов нового метода определения $k_6$ в бензоле



**1 и 2** – «Накопление семихинонных радикалов»  
(QDI добавляется к смеси инициатор +  $\text{Ar}(\text{OH})_2$ )

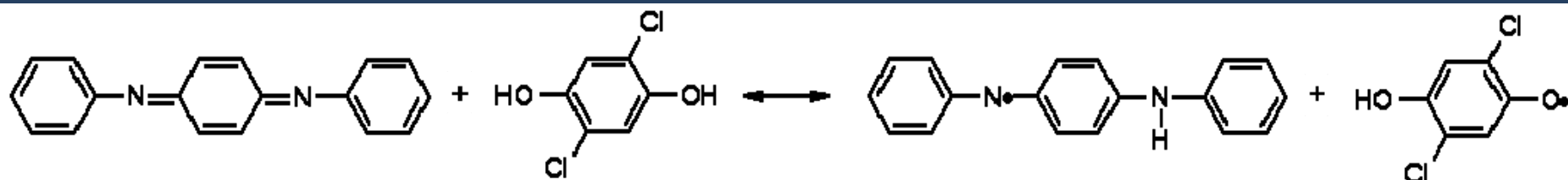
**1a и 2a** – «Накопление радикалов инициатора»  
( $\text{Ar}(\text{OH})_2$  добавляется к смеси инициатор + QDI)

Серии 1, 1a –  $[\text{QDI}]_0 = [\text{Ar}(\text{OH})_2]_0 = 9 \times 10^{-5} \text{ моль л}^{-1}$ ;  
Серии 2, 2a –  $[\text{QDI}]_0 = [\text{Ar}(\text{OH})_2]_0 = 1.8 \times 10^{-4} \text{ моль л}^{-1}$

## ВЫВОДЫ

1. Предложен новый подход к изучению элементарных стадий цепных реакций, протекающих с автоускорением вследствие большой длительности установления квазистационарного режима.
2. Впервые проведено изучение кинетики цепной обратимой реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном в хлорбензоле, бензоле и декане. В каждом растворителе определены константы скорости большинства из 12 элементарных стадий.

Влияние растворителя на константы скорости некоторых элементарных стадий цепной реакции QDI + Ar(OH)<sub>2</sub>

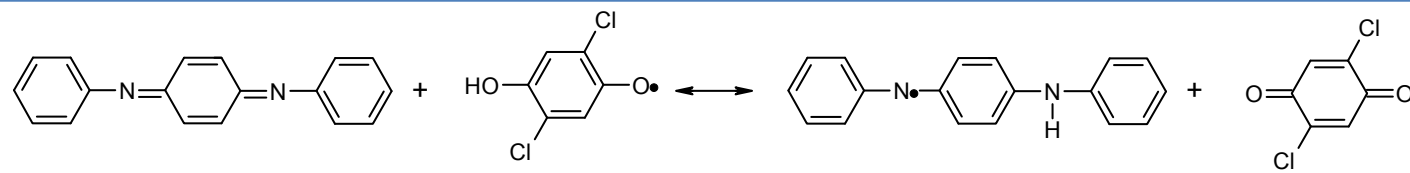


Стадия (1)

Растворитель	$k_1$ (298K) $\times 10^5$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
Хлорбензол	9.7 $\pm$ 2.6
Бензол	14 $\pm$ 3
Декан	11 $\pm$ 1



### Стадия (2)



Растворитель

$k_2$  (298K)  $\times 10^{-6}$ , л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>

Хлорбензол

$2.0 \pm 0.2$

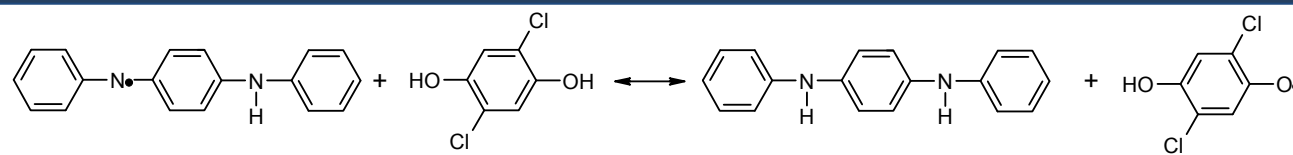
Бензол

$2.7 \pm 0.8$

Декан

$4.3 \pm 2.2$

### Стадия (3)



Растворитель

$k_3$  (298K)  $\times 10^{-7}$ , л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>

Хлорбензол

$5.5 \pm 0.3$

Бензол

$1.8 \pm 0.5$

Декан

$4.9 \pm 1.1$

## ВЫВОДЫ

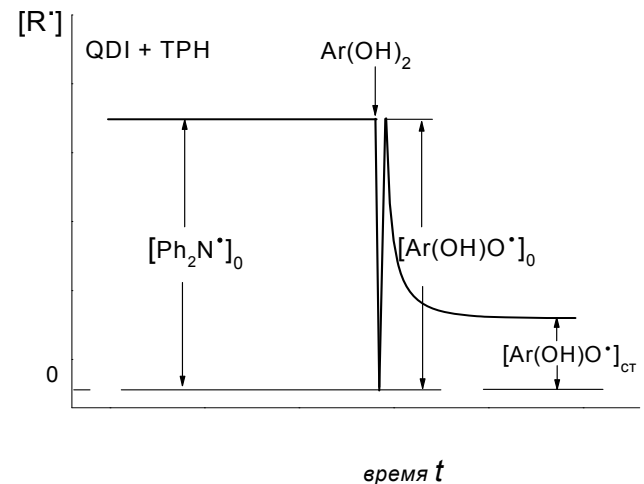
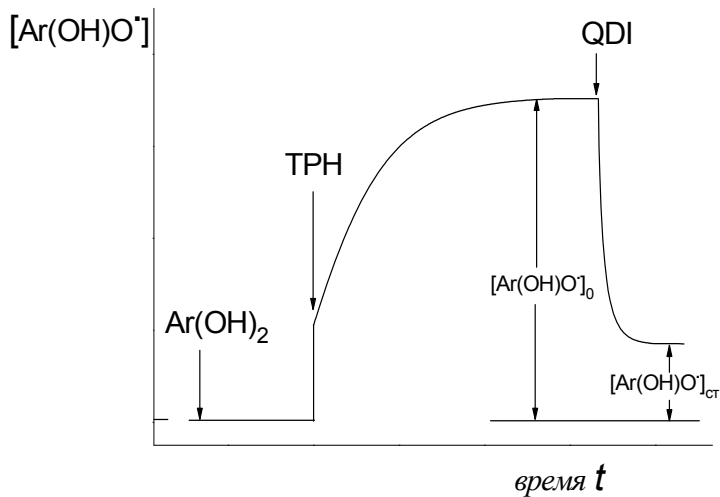
3. Разработан новый метод определения констант скорости реакции диспропорционирования семихинонных радикалов  $k_6$  по закономерностям цепных реакций хинониминов с гидрохинонами в нестационарном режиме

4. Предложены два варианта метода, различающиеся природой и концентрацией радикалов, накопленных перед началом реакции,

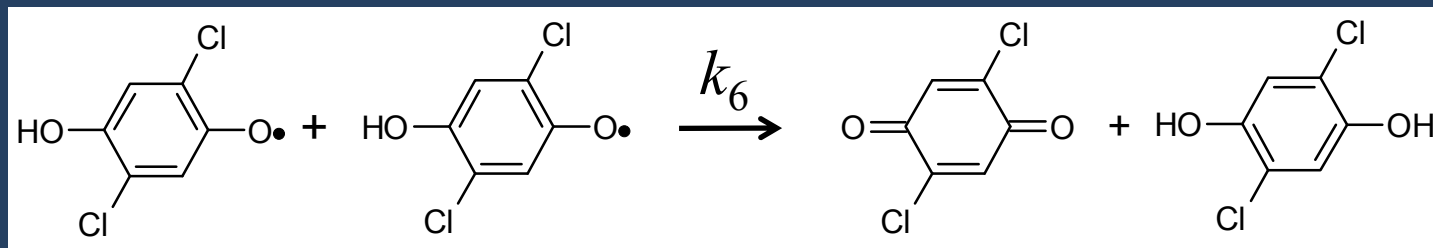
*а именно:*

а) сначала происходит накопление семихинонных радикалов в совместном растворе гидрохинона с инициатором, после чего следует добавление хинонимина (старт реакции)

б) сначала происходит накопление радикалов из инициатора в его растворе с хинондиимином, после чего следует добавление гидрохинона (старт реакции) при одновременной быстрой замене радикалов инициатора на семихинонные радикалы.



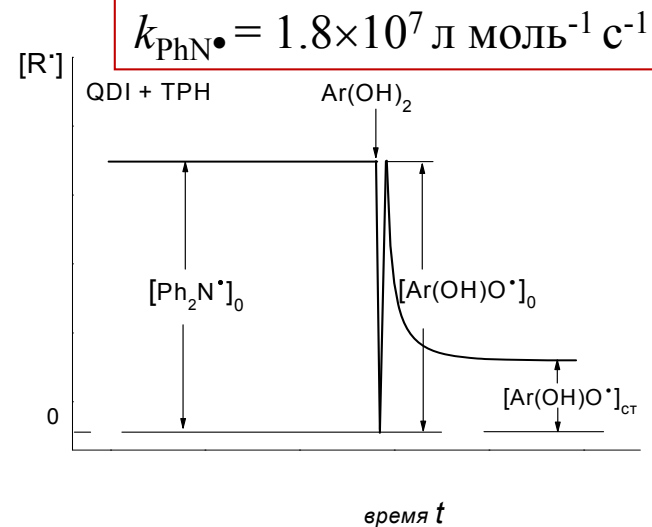
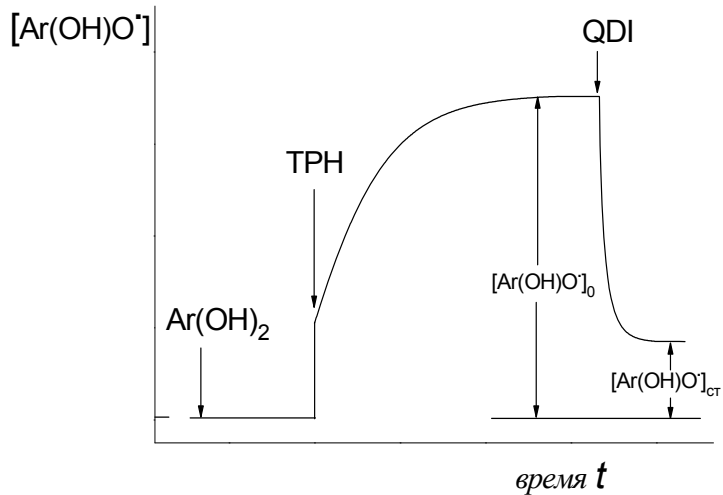
# Условия применимости метода



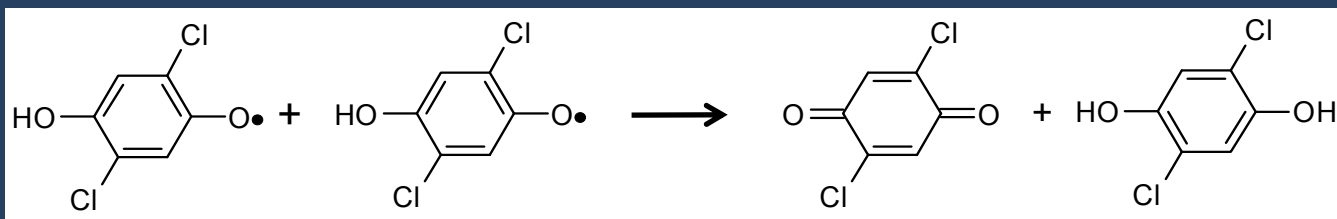
$$k_{\text{Ar(OH)O}\cdot} = k_4 \frac{k_2^2}{k_3^2} + k_v \frac{k_2}{k_3} + k_6$$

$$k_{\text{Ar(OH)O}\cdot}^{\text{term}} > k_6$$

$$k_{\text{Ar(OH)O}\cdot}^{\text{term}} > k_{\text{Ph}_2\text{N}\cdot}$$

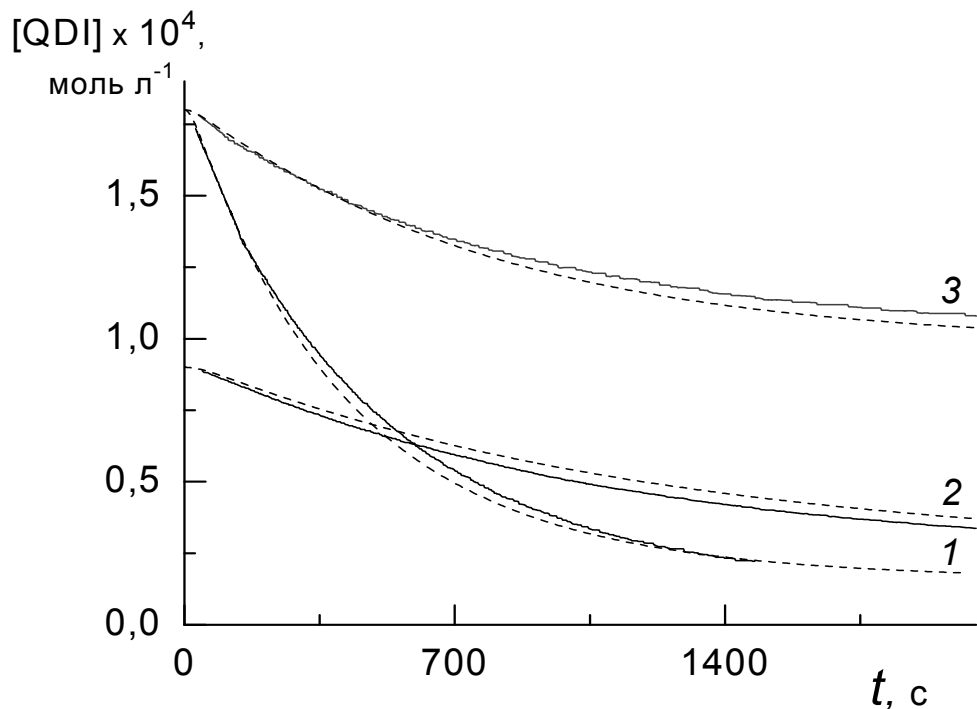


**С использованием разработанного метода впервые  
определена константа скорости диспропорционирования  
2,5-дихлорсемихиноновых радикалов:**



Растворитель	Реализованные варианты метода	$k_6(298\text{K}) \times 10^{-6}$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
Хлорбензол	«Накопление семихиноновых радикалов»	3.0 0.5
	«Накопление семихиноновых радикалов»	7.3 3.7
Бензол	«Накопление радикалов инициатора»	5.0 2.2
	«Накопление семихиноновых радикалов»	110 40
Декан	«Накопление радикалов инициатора»	80 10

# Результаты математического моделирования кинетики реакции QDI с $\text{Ar}(\text{OH})_2$ в декане



использованные в расчетах значения  $k$ , л моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>:

$$\begin{array}{ll}
 k_1 = 1.1 \cdot 10^{-4}; & k_{-1} = 7.0 \times 10^7; \\
 k_2 = 4.3 \times 10^6; & k_{-2} = 1.2 \times 10^7; \\
 k_3 = 4.9 \times 10^7; & k_{-3} = 2.1 \times 10^6; \\
 k_4 = 8.0 \times 10^8; & k_{-4} = 5.3 \times 10^{-5}; \\
 k_5 = 2.3 \times 10^8; & k_{-5} = 4.2 \times 10^{-5}; \\
 k_6 = 1.0 \times 10^8; & k_{-6} = 4.5 \times 10^{-4}.
 \end{array}$$

Концентрация исходных веществ  $10^4$  моль л<sup>-1</sup>:

1 – QDI = 1.8,  $\text{Ar}(\text{OH})_2$  = 3.6;    2 – QDI =  $\text{Ar}(\text{OH})_2$  = 0.9;

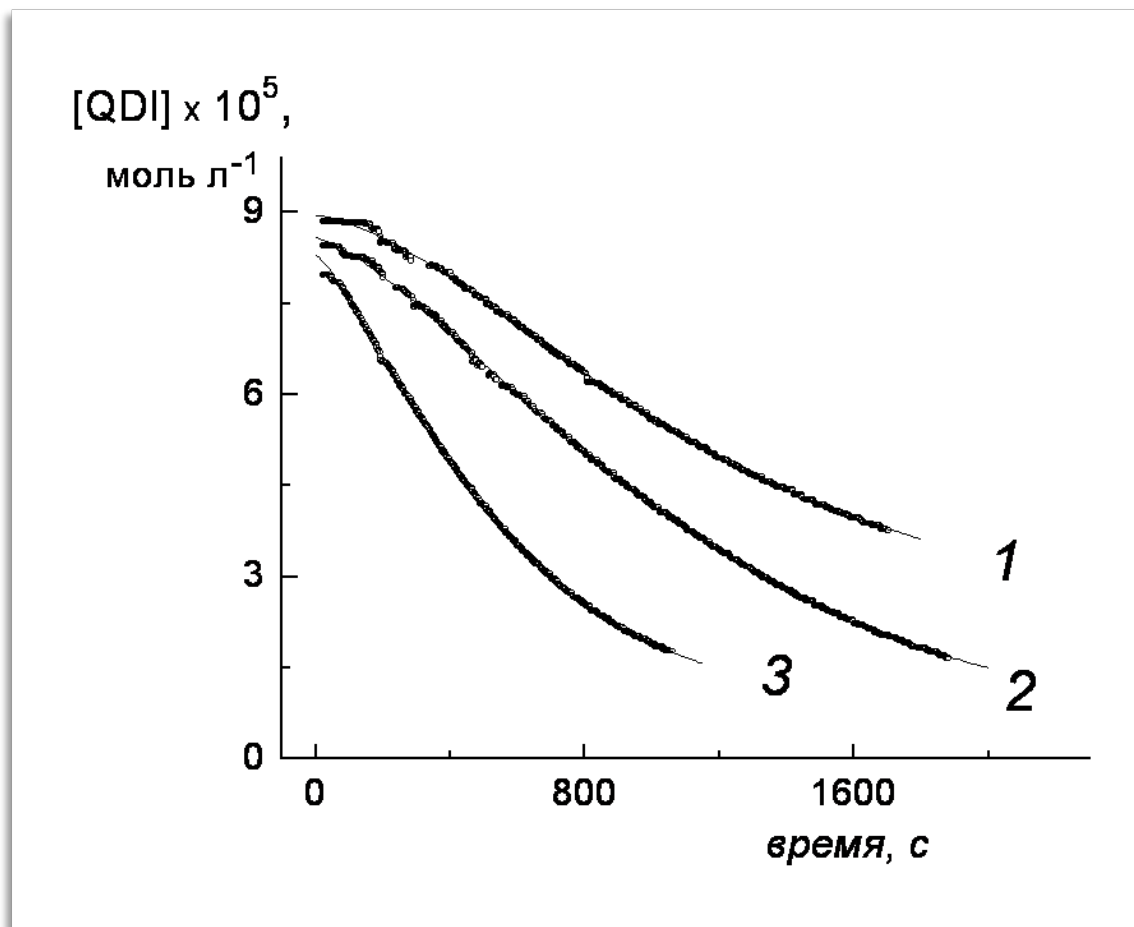
3 – QDI = 1.8,  $\text{Ar}(\text{OH})_2$  = 0.9.

**Благодарю за внимание**





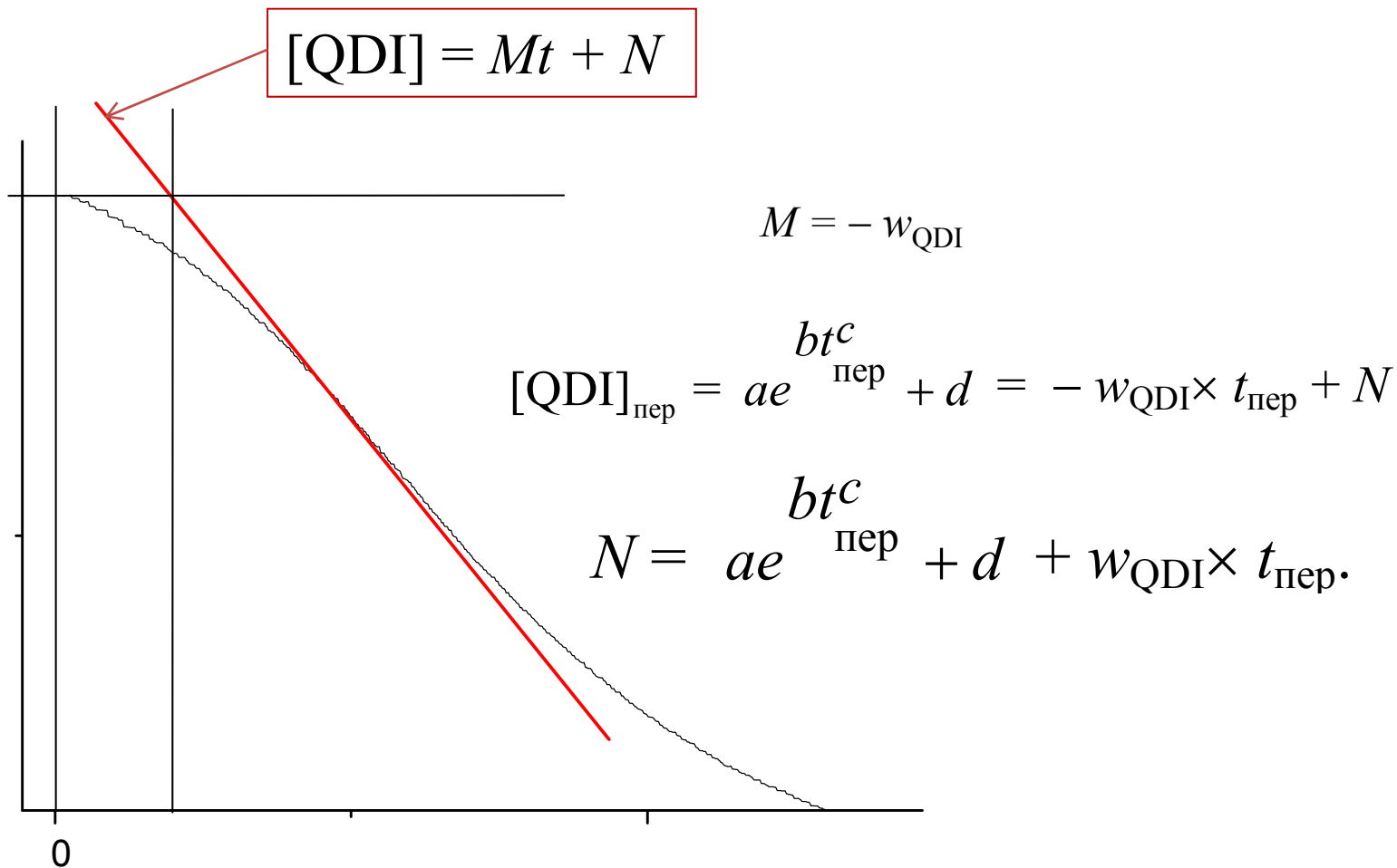
# Обработка кинетических кривых расхода QDI



$$[QDI] = ae^{-bt} + c$$

ХЛОРБЕНЗОЛ, 298 К.

# Определение периодов автоускорения



$$t_{\text{инд}} = \frac{N - [QDI]_{\text{эксперим}}}{w_{QDI}}$$

$$t_{\text{ц}} = (2k_{\text{Ar(OH)O}^\bullet}^{\text{term}} \times w_{i\Sigma})^{-1/2}$$