



Российский Государственный Университет нефти и газа им.И.М.Губкина

**КАФЕДРА ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

---

**проф. Дедов Алексей Георгиевич**

**Лекция**

*Основы химической кинетики. Катализ.*

Взрывчатые  
вещества

Метательные

Детонирующие

Иницирующие

Бризантные



# Взрывчатые вещества

**Это устойчивый твердый или жидкий материал, который при соответствующем инициировании быстро превращается в раскаленный, расширяющийся газ. Давление, оказываемое на окружающие материалы образующимся газом в результате его расширения, и создает взрывное действие.**

Хотя способностью взрываться обладают многие вещества в разных формах (пары бензина, водород, угольная или даже мучная пыль), **взрывчатыми веществами называют такие вещества, которые специально предназначены для взрывного действия.**

# Метательные взрывчатые вещества

**Порох (*Китай, 10-й век*) – смесь органических и (или) неорганических соединений, способная устойчиво гореть (без перехода во взрыв или детонацию) в широком интервале внешних давлений. Пример:  $\text{KNO}_3$  – 80%, С – 10%, S – 10%.**

**Нитроцеллюлоза (*1845г.*)**

**Бездымный порох (*1880-е г.г.*)**

**Ракетное топливо**

**Детонирующие взрывчатые вещества**  
подразделяют на **инициирующие** и  
**бризантные взрывчатые вещества.**

**Иницирующие взрывчатые вещества  
требуют предельно осторожного  
обращения, более чувствительны, чем  
бризантные вещества.**

**Такие материалы мгновенно взрываются  
при зажигании, что позволяет  
использовать их для изготовления  
капсюльных детонаторов.**

## **Бризантные взрывчатые вещества**

**менее чувствительны и способны гореть без взрыва. Они детонируют только при резком ударном воздействии, которое может оказывать на них другое взрывчатое вещество (помещаемое в капсульный детонатор), находящееся внутри бризантного взрывчатого вещества или около него.**

- В 1846 г. Асканио Собrero синтезировал *нитроглицерин* – взрывчатое вещество настолько высокой чувствительности, что его невозможно было использовать в практических целях.



*Асканио Собrero  
(1812-1888)*

- В 1867 г. Альфред Нобель смешал нитроглицерин сначала с кремнистой землей, а потом с древесной целлюлозой и тем самым создал *динамит*.

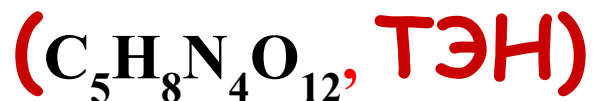


*Альфред Нобель  
(1833-1896)*



Современные  
взрывчатые  
вещества

1. Пентаэритритритрат



2. Циклонит (циклотриметилен-



3. Нитрат аммония ( $NH_4NO_3$ )

4. Амато́л-смесь нитрита

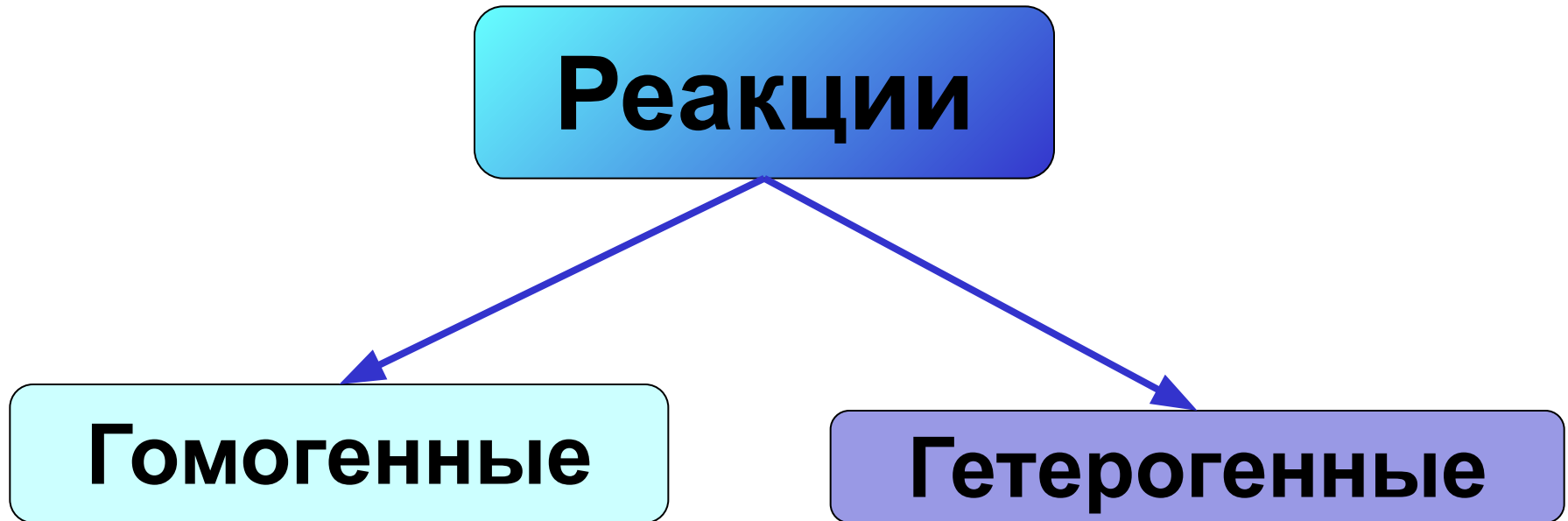
аммония и ТНТ



# **Применение взрывчатых веществ**

- **Пробивка горных тоннелей**
- **Расчистка территории при строительных работах**
- **Вскрытие карьеров**
- **Подземные шахтные работы**
- **Метательные средства для огнестрельного оружия и ракетного топлива**
- **Взрывчатые заряды бомб, мин, торпед, гранат и артиллерийских снарядов**

# Скорость химических реакций



**Гомогенные реакции** - реакции,  
протекающие в одной фазе.

Т.е. все реагирующие вещества  
находятся в одной фазе.



**Гетерогенная реакция** - реакция,  
в которой реагенты находятся  
в разных фазах.



Скорость химической реакции - изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.



$$V = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{dC_A}{dt}$$

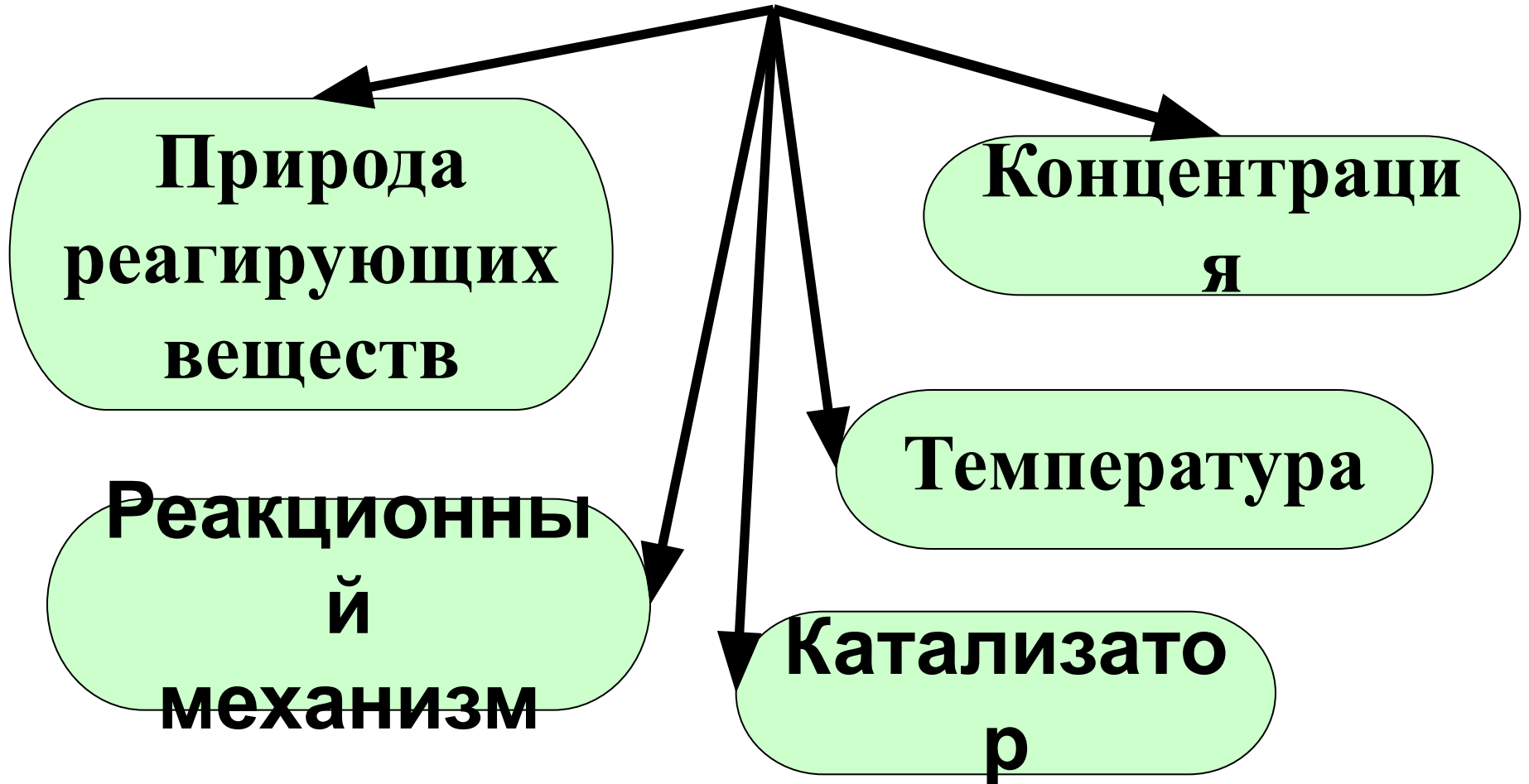
**Химическая кинетика –  
раздел химии, изучающий  
функциональные зависимости  
скоростей химических реакций.**

# Концентрация

**[A]** – молярная концентрация  
вещества A, моль/л



# Факторы, влияющие на скорость реакций



# Теория столкновений

- Протекание реакций обусловлено столкновениями между реагирующими частицами.
- Каждое столкновение может приводить к реакции только в том случае, если ее энергия превосходит некоторую минимальную энергию.
- Каждое столкновение приводит к реакции только в том случае, если сталкивающиеся частицы определенным образом ориентированы одна по отношению к другой.

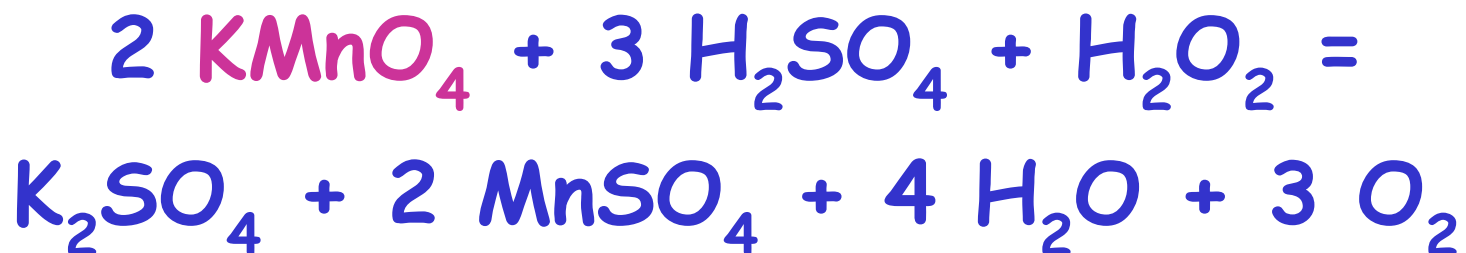
# Природа реагирующих веществ

Реакции между ионами в растворе,  
протекающие без изменения степени  
окисления, обычно протекают очень быстро.



# Природа реагирующих веществ

**Иногда же ионные окислительно-восстановительные реакции идут очень медленно.**



# Концентрация и теория столкновений

Скорость химической реакции обычно возрастает при увеличении концентрации одного или нескольких реагентов.

В случае гетерогенных (гетерофазных) реакций, скорость будет определяться частотой столкновений реагирующих частиц на границе раздела фаз.

# Концентрация реагирующих веществ

Скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ.



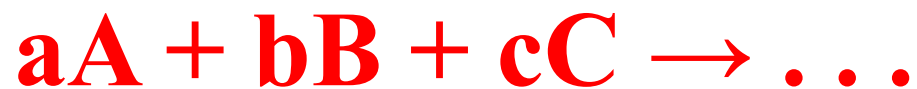
$$V = k[A]^n$$

**k** - константа скорости реакции

**[A]** – концентрация реагента А

**n** - порядок реакции

Для более сложного случая:



$$V = k[A]^n[B]^m[C]^p$$

Порядок реакции

$$N = n + m + p$$

**Порядок реакции** по данному  
веществу - это показатель  
степени при концентрации  
данного вещества в  
кинетическом уравнении.



**Константа скорости реакции  $k$  зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора, но не зависит от значения концентраций реагентов.**

***Физический смысл* константы скорости заключается в том, что она равна скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ.**

# Молекулярность реакции –

число химических частиц,  
принимających участие в  
элементарной стадии  
реакции.



## Мономолекулярная стадия

– стадия реакции, в которой принимает участие всего *одна* реагирующая частица.

## Бимолекулярная стадия

– стадия реакции, в которой принимают участие *две* реагирующие частицы.

Для элементарных стадий реакции  
**порядок** - целочисленная величина,  
совпадающая с **молекулярностью** этой  
стадии.

Для всех других случаев порядки **МОЖНО**  
**ОПРЕДЕЛИТЬ ТОЛЬКО**  
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО.**

# Скорость реакций первого порядка при постоянной температуре



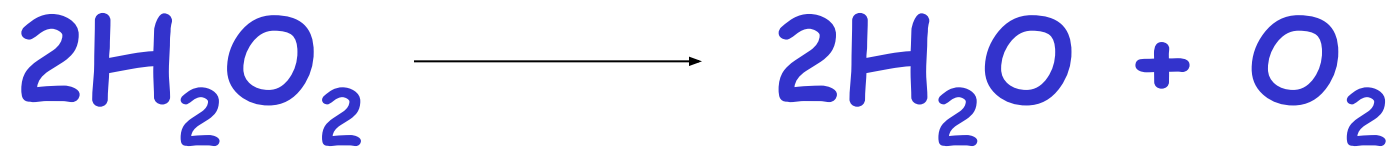
*(реакция первого порядка)*

**Число молекул, распадающихся в результате мономолекулярного процесса в единицу времени, будет пропорционально числу присутствующих молекул.**

Если объем системы постоянный, то концентрация молекул **A** будет уменьшаться со скоростью, пропорциональной этой концентрации.

$$V = k[A] = -\frac{d[A]}{dt}$$

**k** – константа скорости реакции первого порядка,  $\text{сек}^{-1}$



Для реакции  **$aA + bB \rightarrow \dots$**

выражение скорости:

$$V = k[A]^n[B]^m = -\frac{d[A]^n}{dt} = -\frac{d[B]^m}{dt}$$



$$V = k[A] = -\frac{d[A]}{dt}$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = \ln([A]/[A]_0) = -kt + kt_0$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k(t-t_0)}$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

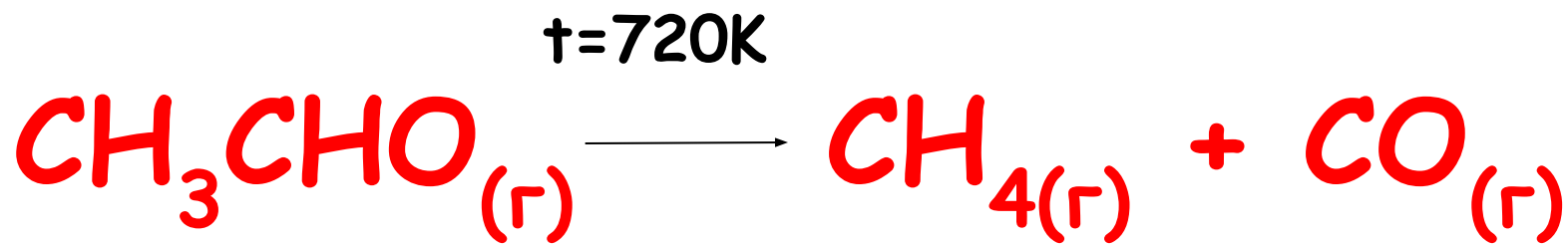
## Реакции высшего порядка



$$V = k[A] \cdot [B]$$

$k$  – константа скорости реакции второго порядка

# Реакции нецелочисленного порядка



$$V = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1,5}$$

Реакция имеет порядок 1,5

# Зависимость константы скорости от температуры



Сванте Август Аррениус  
(1859-1927)

Соотношение между скоростью реакции и температурой впервые установил шведский химик Аррениус в 1889г.

# Уравнение Аррениуса

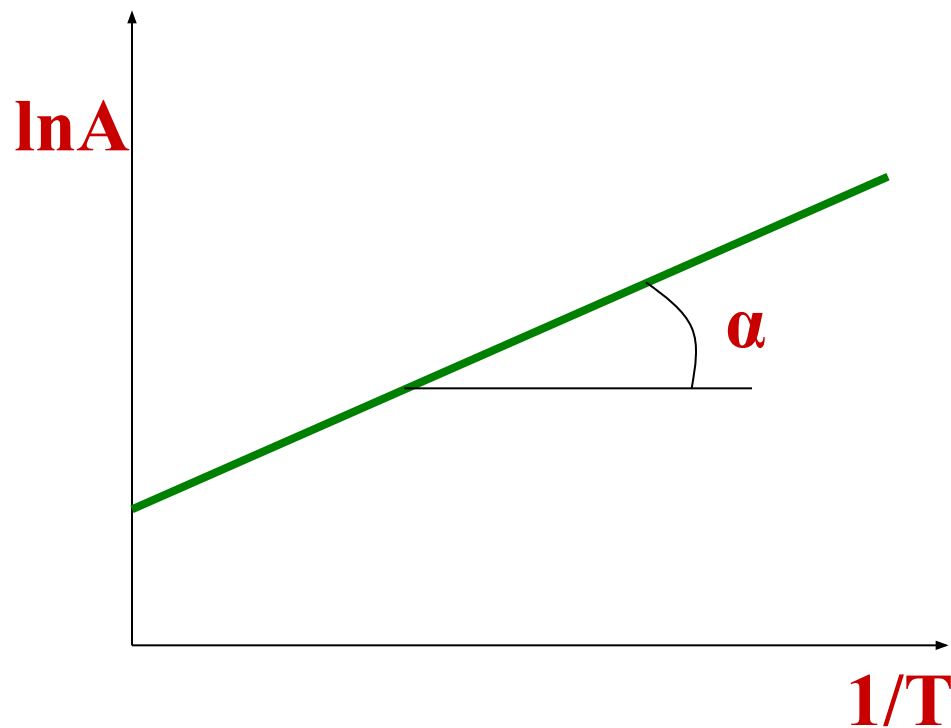
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \rightarrow \frac{d(\ln k)}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{R} \rightarrow \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где **k** - константа скорости реакции;  
**e** - основание натурального логарифма;  
**E<sub>a</sub>** - энергия активации;  
**R** - универсальная газовая постоянная;  
**T** - температура по шкале Кельвина;  
**A** - коэффициент пропорциональности.

- **$E_a$**  – минимальная энергия, которой должна обладать молекула, чтобы произошло превращение:
  1. Всегда положительная величина
  2. Зависит от вида реакции
  3. Не зависит от температуры или концентрации
- **$A$**  – константа Аррениуса, которая характеризует число соударений и вероятность распада в исходные соединения и некоторые другие

- Для определения констант  $A$  и  $E_a$ , характеризующих конкретную реакцию, строят график зависимости  $\ln A$  от величины  $1/T$ .



$$\operatorname{tg} \alpha = E_a$$

# Механизмы реакций

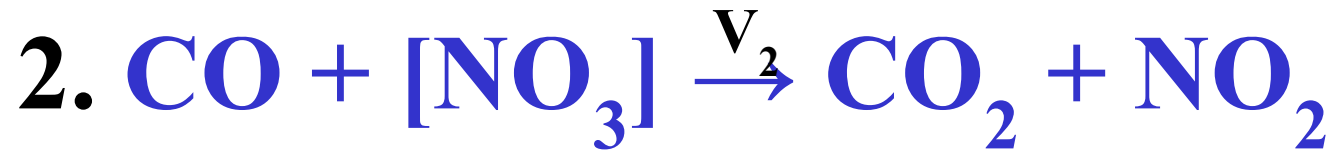
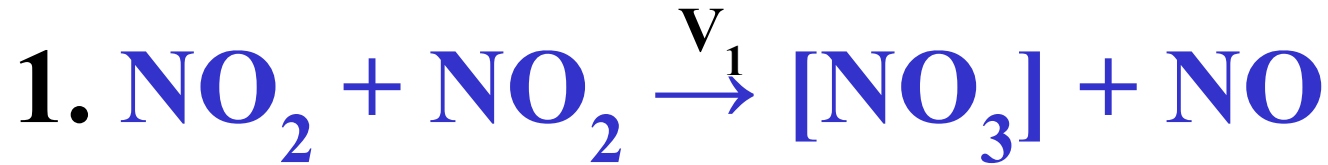
- ✓ Механизм реакции – последовательность элементарных стадий реакции.
- ✓ Молекулярность реакции обсуждается именно для элементарных стадий.
- ✓ Интермедиаты – промежуточные неустойчивые короткоживущие частицы, не указывающиеся в стехиометрическом уравнении реакции.
- ✓ Лимитирующая (скоростьюопределяющая) стадия реакции – наиболее медленная из всех стадий.





1.  $A \rightarrow B$  быстро
2.  $B \rightarrow C$  медленно
3.  $C \rightarrow D$  быстро

Скорость реакции  $A \rightarrow D$  будет равна скорости второй (лимитирующей) стадии.



$$V_1 < V_2$$

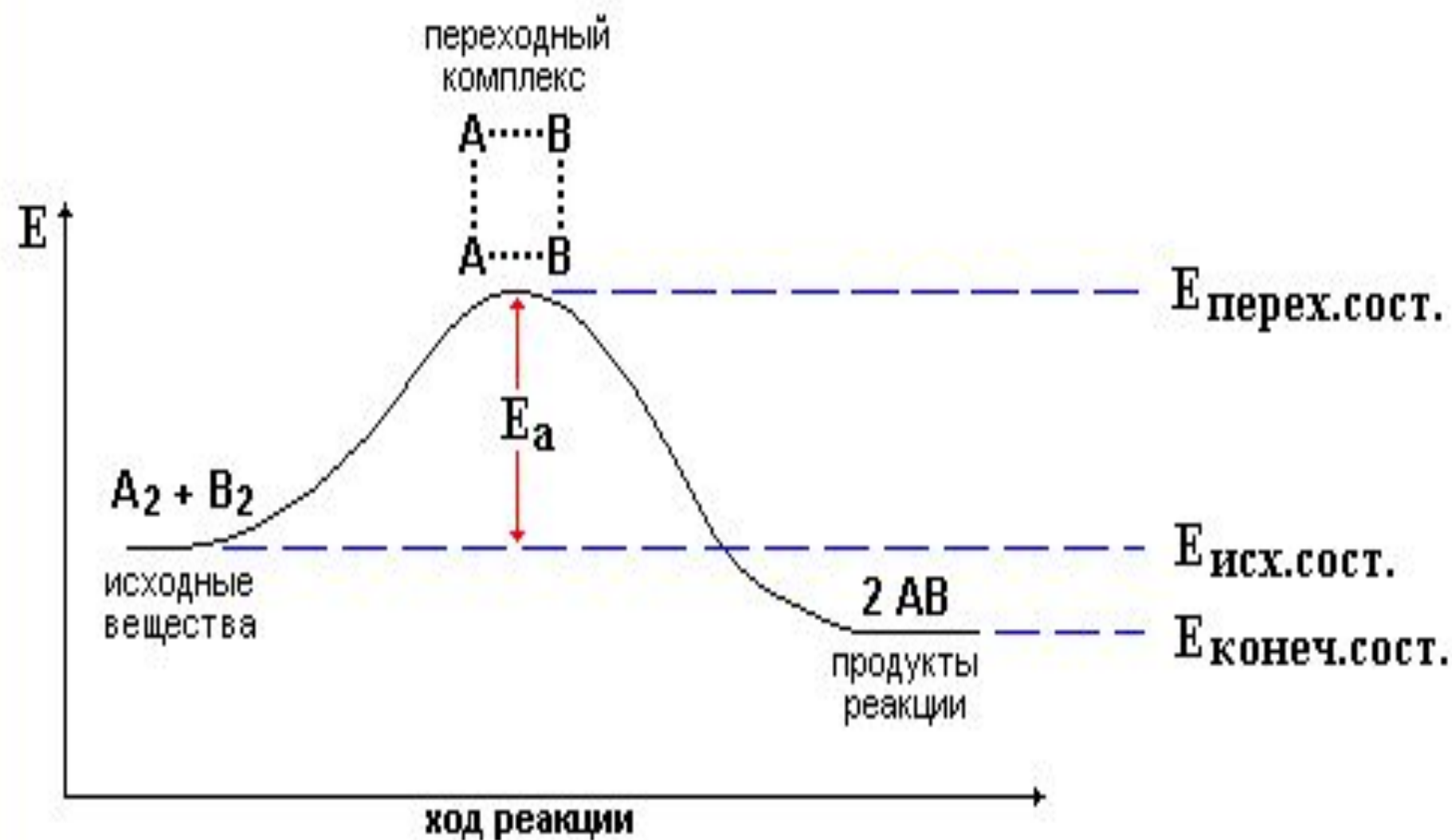
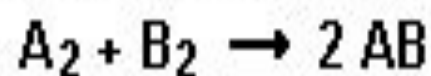
$$V_p = V_1 = k[\text{NO}_2]^2$$

- **Сначала нужно определить *лимитирующую* стадию реакции.**
- **После этого нужно изучать, что происходит на этой стадии с позиции теории переходного состояния.**

# Теория переходного состояния

- Теория переходного состояния рассматривает реагирующие молекулы как единую систему.
- Геометрическое расположение атомов в такой молекулярной системе называется **конфигурацией**.
- В момент достижения максимума энергии молекулы имеют критическую конфигурацию, которая называется **переходным состоянием**, или **активированным комплексом**.

# Энергетическая диаграмма реакции



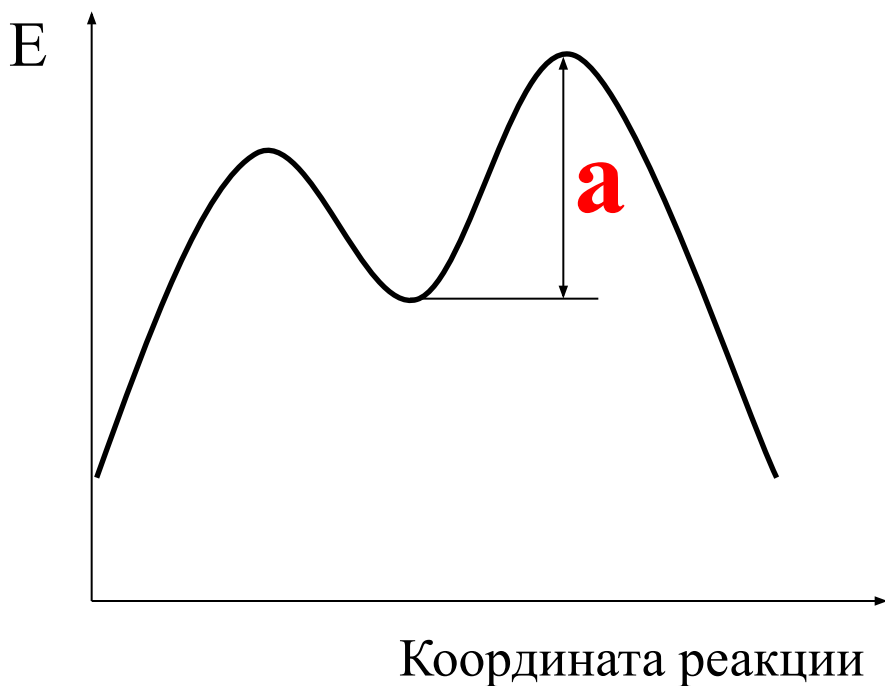
Энергетические диаграммы реакций:  
экзотермической (1) и эндотермической (2)



**Теория переходного состояния** может использоваться для прогнозирования постоянных  $A$  и  $E_a$  в уравнении Аррениуса.

Использование этой теории позволяет устанавливать точную картину протекания химических реакций на молекулярном уровне.

# Различают **промежуточную частицу** и **промежуточное вещество**.



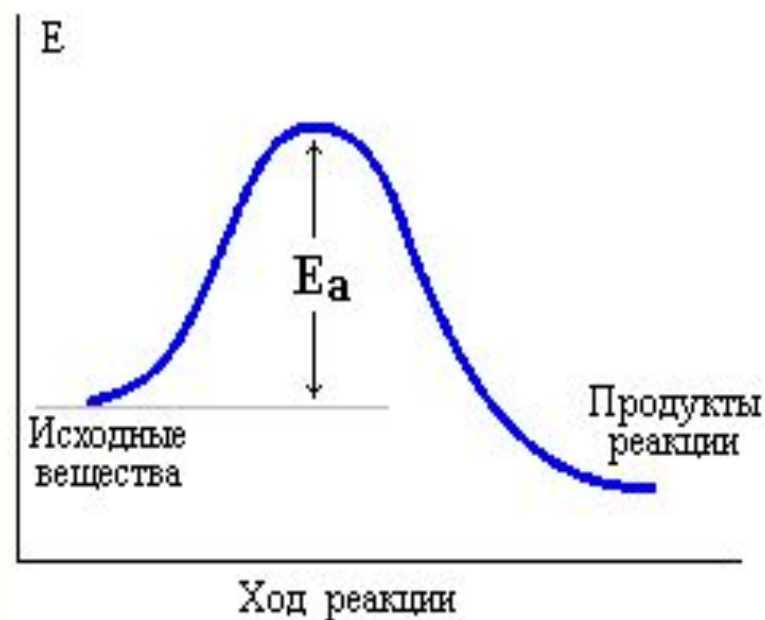
Если при  $T=25^{\circ}\text{C}$  величина

**a** < 30 ккал –  
промежуточная частица

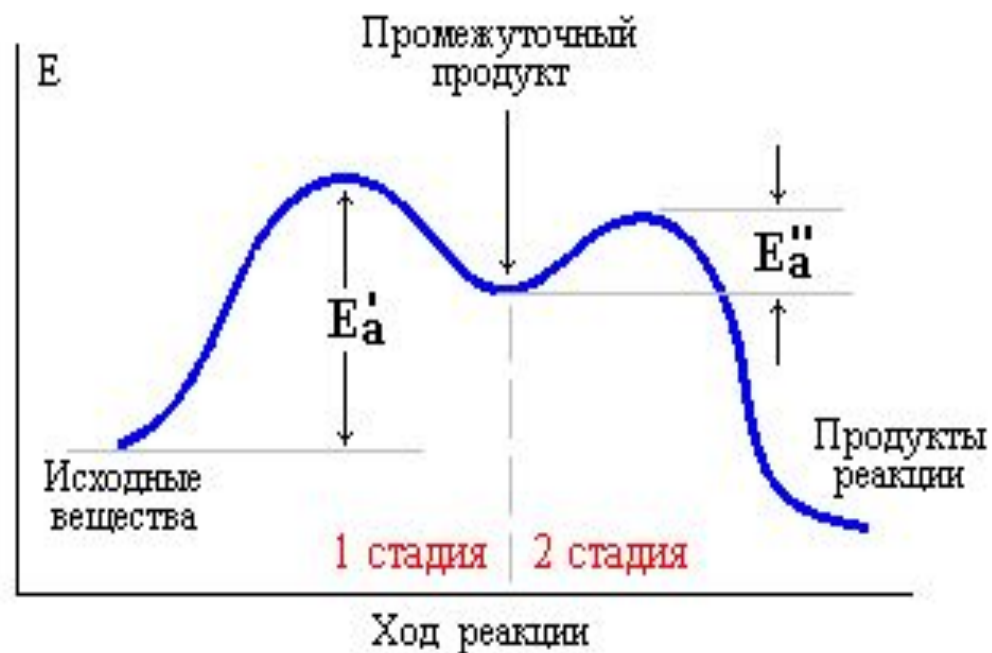
**a**  $\geq$  30 ккал –  
промежуточное вещество



## Энергетические диаграммы одностадийной (а) и двухстадийной (б) реакций



а



б

# Цепные реакции

- **Цепная реакция** – это самоподдерживающаяся химическая реакция, при которой первоначально появляющиеся продукты принимают участие в образовании новых продуктов.
- Цепные реакции протекают обычно с большой скоростью и нередко имеют характер взрыва.

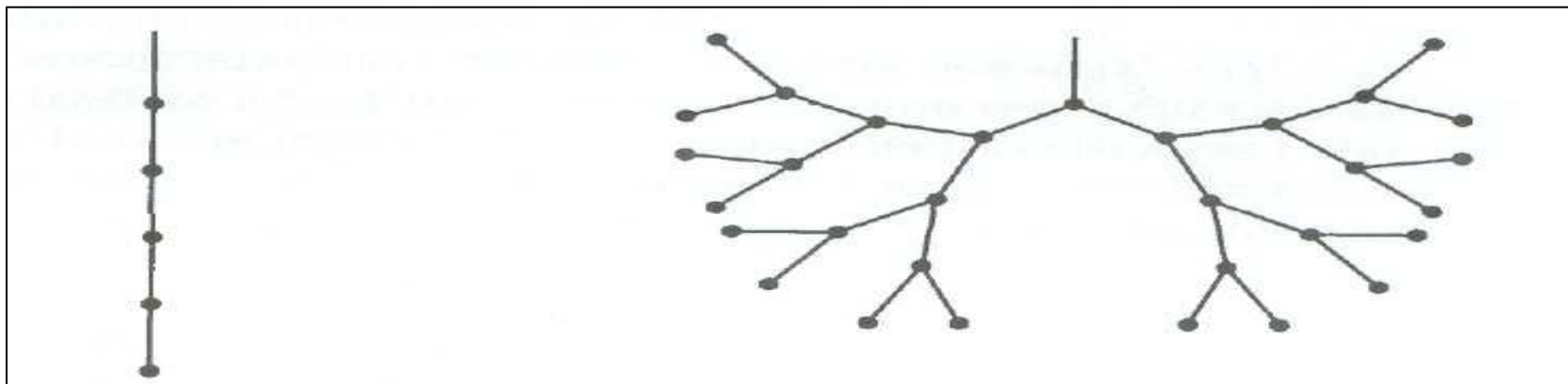
## *В цепных реакциях выделяют три стадии:*

- **зарождение цепи (иницирование)**  
происходит под воздействием  
светового, радиационного,  
термического или другого  
воздействия,
- **развитие цепи,**
- **обрыв.**

# Цепные реакции

**Неразветвленные  
цепные реакции**

**Разветвленные  
цепные реакции**

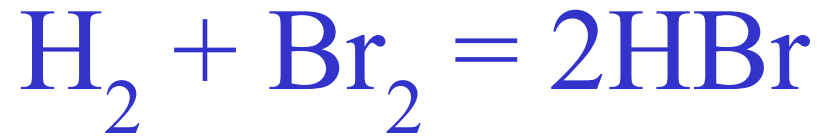


- В **неразветвленной** цепной реакции количество радикалов **не увеличивается!**
- В **разветвленной** цепной реакции количество радикалов **увеличивается** в ходе реакции!

# Неразветвленные цепные реакции

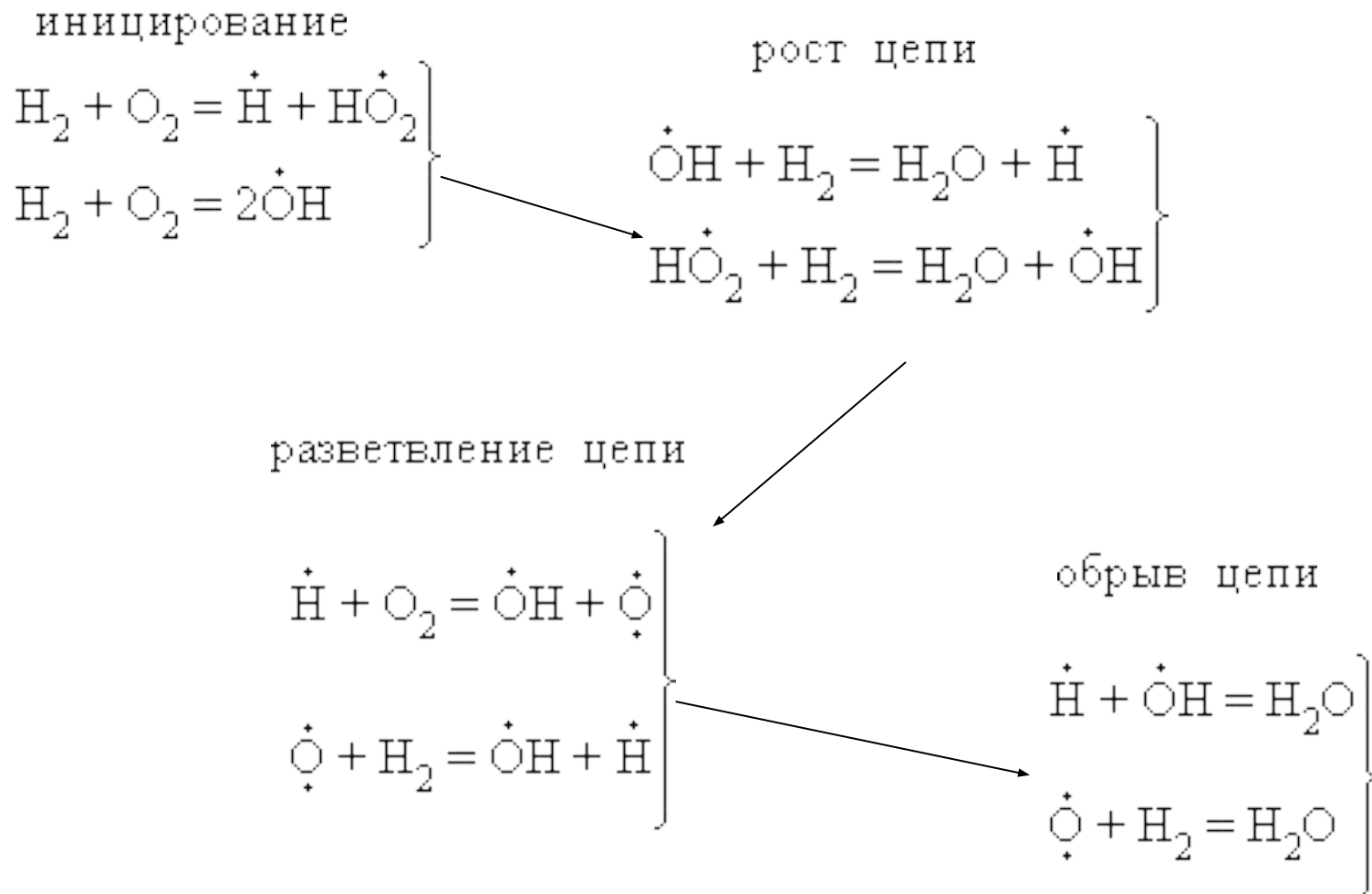
- Включают стадии зарождения и развития цепи, на которых происходит образование радикалов, а также стадию обрыва цепи, на которой радикалы удаляются из системы.
- Если во время реакций развития цепи не происходит увеличения общего количества радикалов, то цепная реакция называется **неразветвленной**.





- иницирование:  $\text{Br}_2 \xrightarrow[\tau]{h\nu_0} 2\dot{\text{Br}}$ ;
- рост цепи (развитие):  $\dot{\text{Br}} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \dot{\text{H}}$   
 $\dot{\text{H}} + \text{Br}_2 = \text{HBr} + \dot{\text{Br}}$  и т.д.;
- обрыв цепи:  $\dot{\text{H}} + \dot{\text{Br}} = \text{HBr}$ .

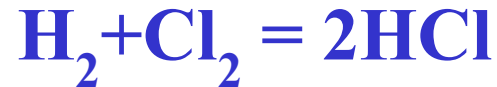
# Горение водорода относится к **разветвленным цепным реакциям**





# ВЗРЫВЫ

- Смесь водорода с хлором при поджигании взрывается.



- В результате реакции высвобождается такое количество теплоты, что газ начинает разогреваться вместо того, чтобы рассеивать теплоту в окружающую среду. Затем реакция ускоряется, температура возрастает более резко и наступает процесс очень быстрого взаимодействия, называемый тепловым взрывом.

- Взрыв смесей водорода и кислорода имеет другой характер, он называется **разветвленно-цепным взрывом**.
- Очень важными цепными реакциями, которые при определенных условиях приводят к взрыву, являются процессы деления и синтеза атомных ядер.
- Цепные реакции могут протекать также с участием других интермедиатов – ионов.

# Катализ

- **Катализ – это явление, в котором инородный материал, названный *катализатором*, присутствуя в относительно малом количестве и не расходуясь, увеличивает скорость химической реакции.**

R.L.Burwell, Pure Appl. Chem. V.45 (1976)

***Каталитическая реакция*** – ЭТО  
замкнутая последовательность  
элементарных стадий.



X-катализатор

# Катализатор обладает следующими особенностями:

1. Катализатор не влияет на общую стехиометрию реакции.
2. Катализатор одинаково ускоряет как прямую так и обратную реакции. Поэтому он увеличивает скорость достижения равновесия. Это означает, что он не меняет равновесные концентрации. Следовательно катализатор не изменяет и выход реакции.

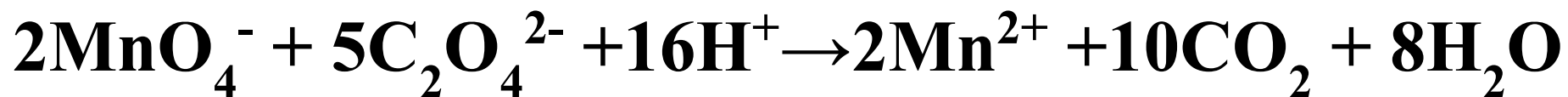
3. Катализатор влияет на механизм реакции, открывая новый путь протекания реакции. Энергия активации на этом новом пути оказывается ниже прежней, в результате оказывается, что большее число реагирующих молекул обладает энергией, необходимой для успешного столкновения. Соответственно этому увеличивается полное число столкновений, приводящих к реакции в единицу времени, а значит, увеличивается и скорость реакции.

4. Катализатор может увеличивать скорость одной реакции, но не увеличивать скорость другой, сходной с ней реакции.
5. Катализатор принимает химическое участие в реакции. Он расходуется на одной стадии и регенерируется на следующей стадии реакции. Таким образом, катализатор может использоваться повторно, не подвергаясь окончательному превращению. Однако катализатор вполне может изменять свое физическое состояние.

# АВТОКАТАЛИЗ

- Катализ реакции каким-либо из ее продуктов. Реакция вначале протекает медленно, но по мере образования продуктов она начинает ускоряться.

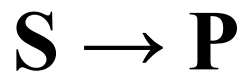
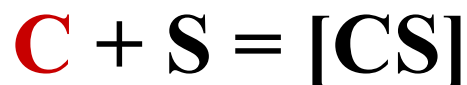




При комнатной температуре эта реакция протекает очень медленно. Однако по мере образования ионов  $\text{Mn}^{2+}$  реакция постепенно ускоряется. Если с самого начала добавить  $\text{Mn}^{2+}$ , то реакция будет сразу же протекать с заметной скоростью.

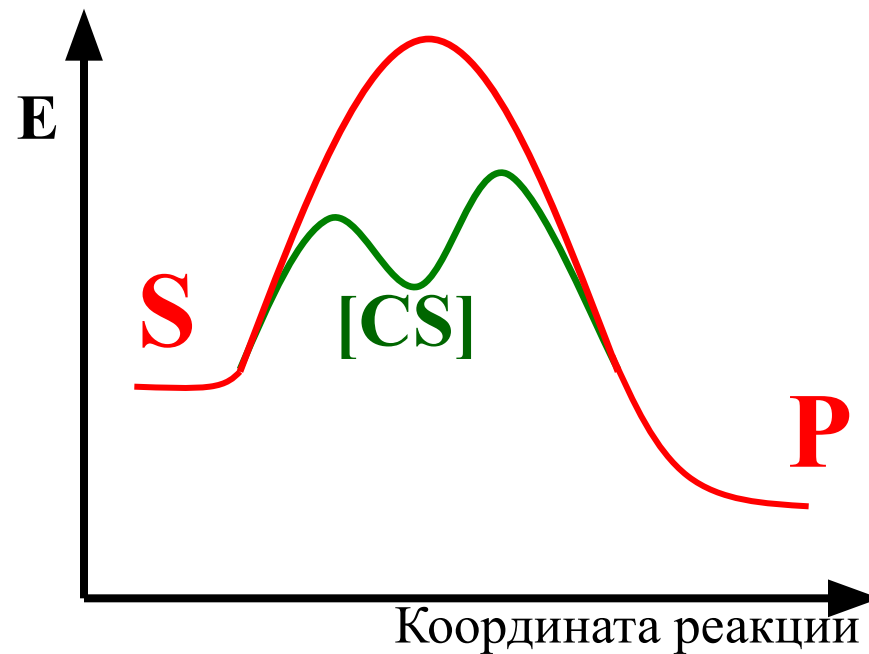
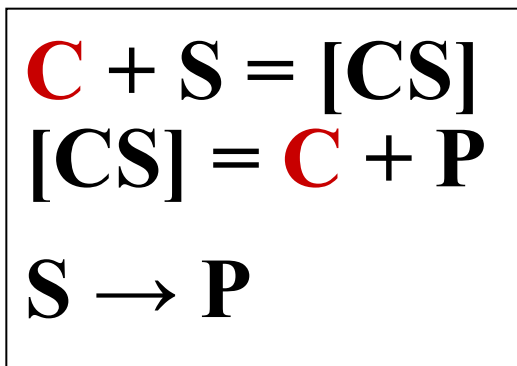
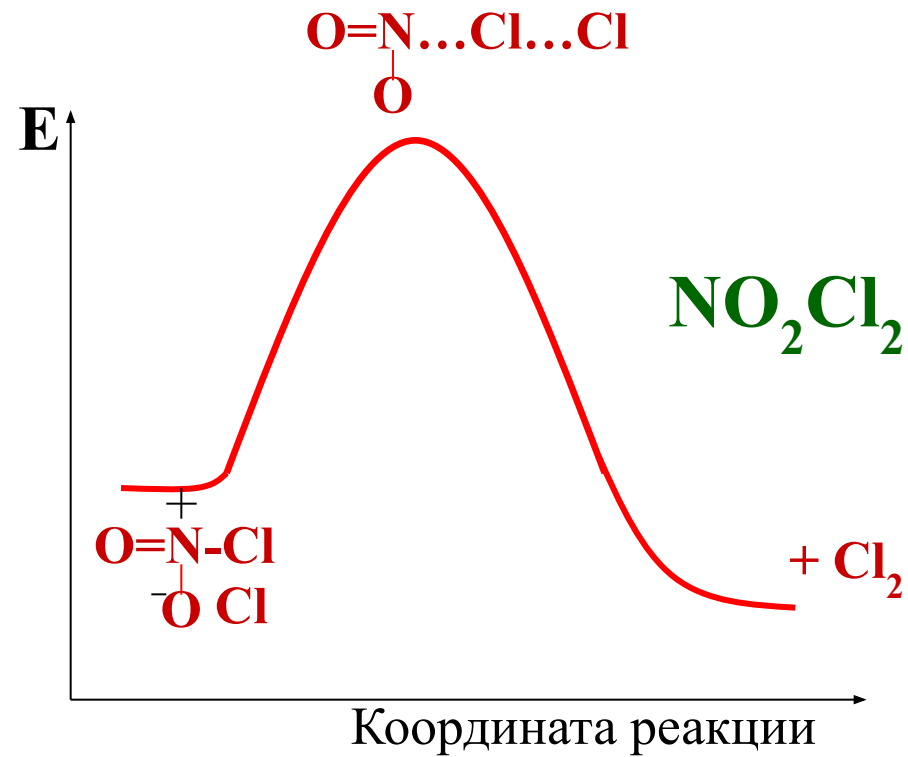
# Теория промежуточных соединений для объяснения действия катализаторов

- 1889г. Аррениус. Предположение об образовании промежуточного соединения (интермедиатов).

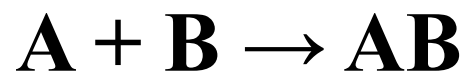
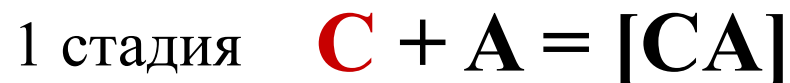


**C** - катализатор

**[CS]** – промежуточное соединение



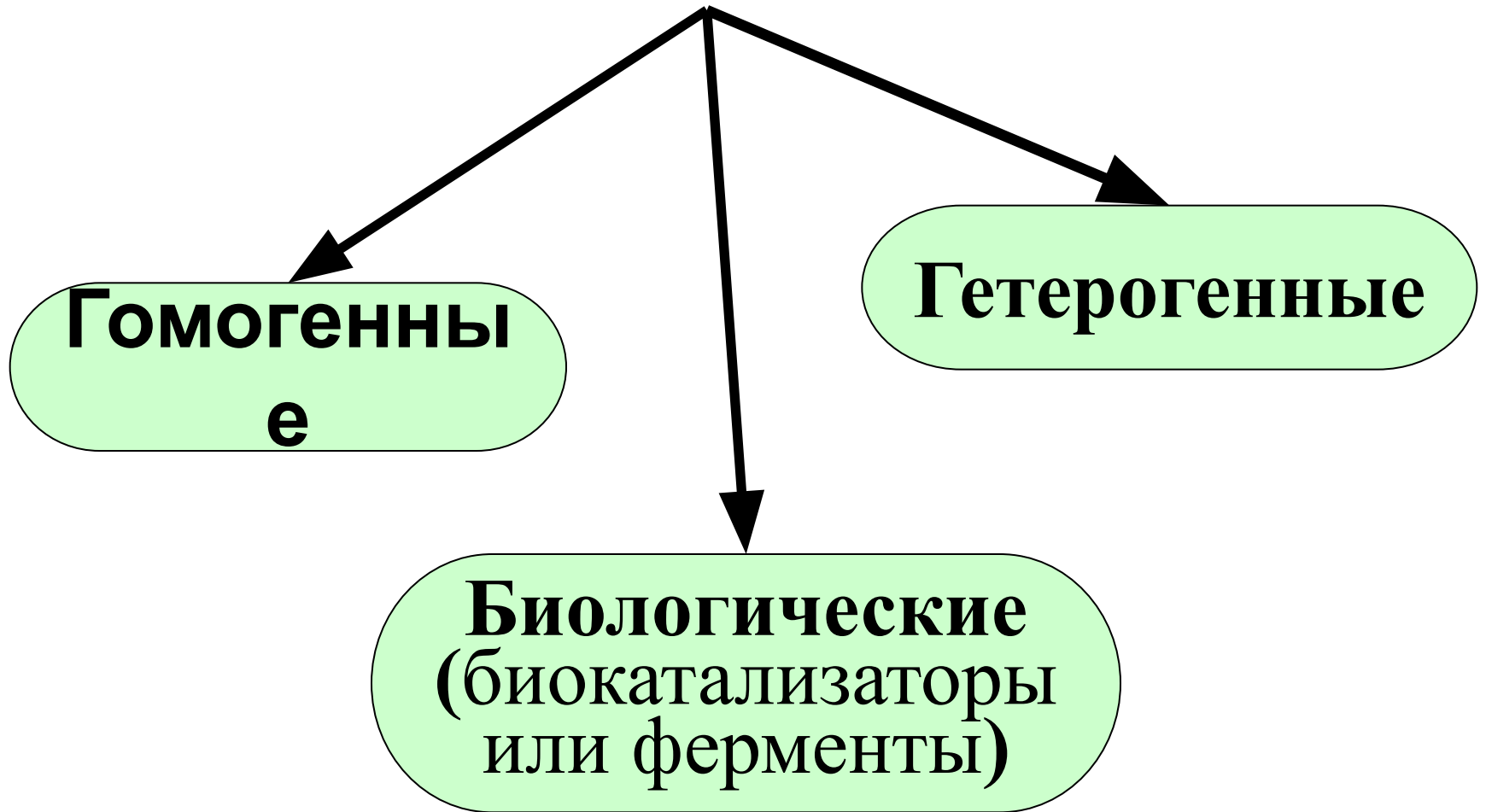
- Для реакции, в которой участвуют 2 реагента:



**C** - катализатор

**[CA]** – промежуточное  
соединение

# Типы катализаторов



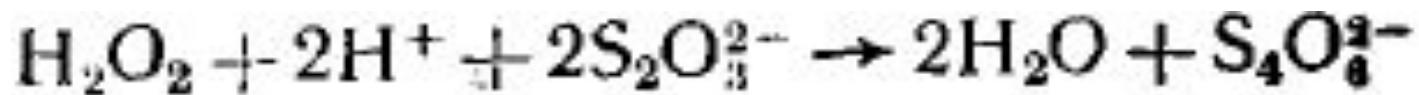
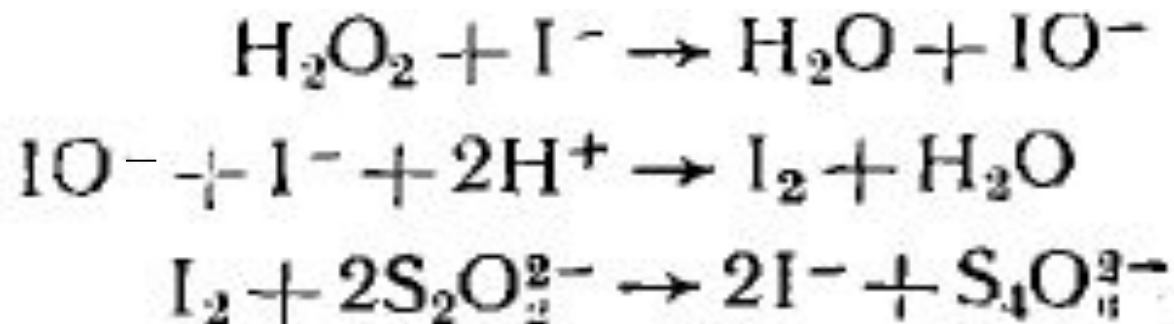
**Ингибиторы** – вещества, которые уменьшают скорость химической реакции.

Они препятствуют обычному пути протекания химической реакции, вступая в реакцию с какими-либо промежуточными веществами и удаляя их из реакционной смеси, что затрудняет протекание всей последовательности стадий в многостадийной реакции.

# Гомогенный катализ

- *Гомогенный катализ* осуществляется, когда катализатор и реагирующая система находятся в одинаковом фазовом состоянии.

- Примером гомогенного катализа является разложение **пероксида водорода** в присутствии ионов **йода**:



- При гомогенном катализе действие катализатора связано с тем, что он вступает во взаимодействие с реагирующими веществами с образованием промежуточных соединений, это приводит к снижению энергии активации.



# Гетерогенный катализ

- Гетерогенный катализ осуществляется в том случае, когда катализатор и реагирующая система находятся в различных фазовых состояниях.
- Все гетерогенные процессы происходят на **поверхности фазового раздела**.

# Адсорбционная теория гетерогенного катализа

- **Адсорбция** – накопление молекул на поверхности раздела фаз.
- Абсорбция – проникновение молекул в объем другого вещества.

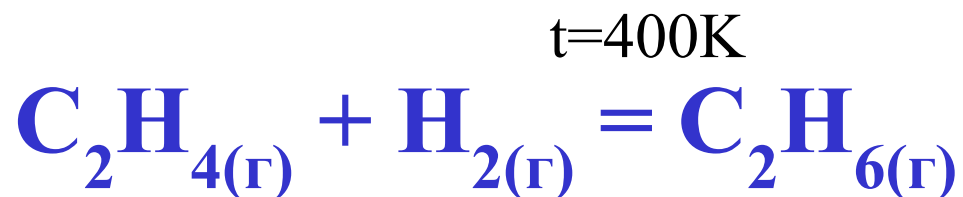
Различают адсорбцию двух типов:

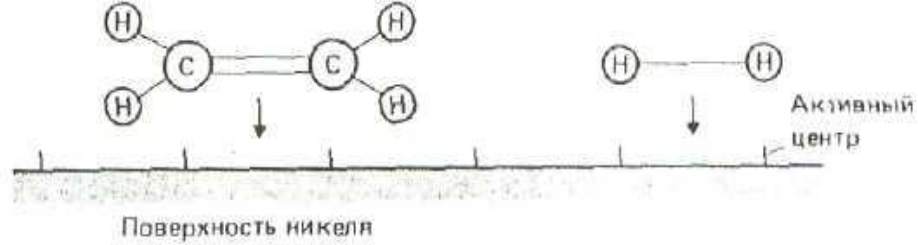
- **Физическая адсорбция** происходит, когда молекулы связываются с активными центрами на поверхности твердого вещества силами Ван-дер-Ваальса.
- **Химическая адсорбция** – хемосорбция, происходит, когда молекулы связываются с активными центрами на поверхности химическими связями.

**Механизм гетерогенного катализа включает пять стадий, причем все они обратимы.**

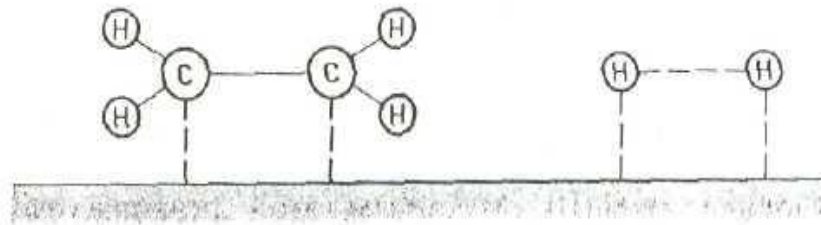
- 1. Диффузия** реагирующих веществ к поверхности твердого вещества.
- 2. Физическая адсорбция** на активных центрах поверхности твердого вещества реагирующих молекул и затем хемосорбция их.
- 3. Химическая реакция** между реагирующими молекулами.
- 4. Десорбция** продуктов с поверхности катализатора.
- 5. Диффузия** продукта с поверхности катализатора в общий поток.

- Реакция каталитического гидрирования этилена с использованием тонкоизмельченного никелевого катализатора:

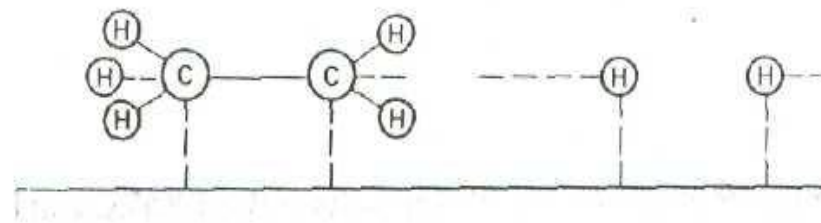




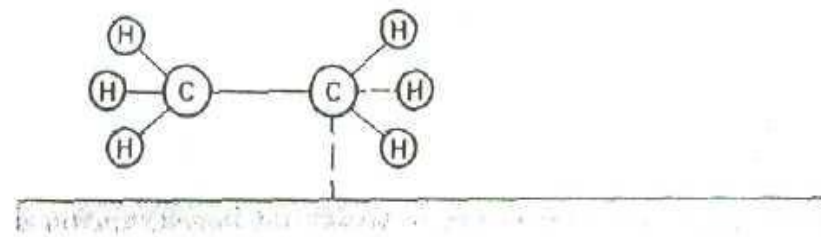
1. Диффузия



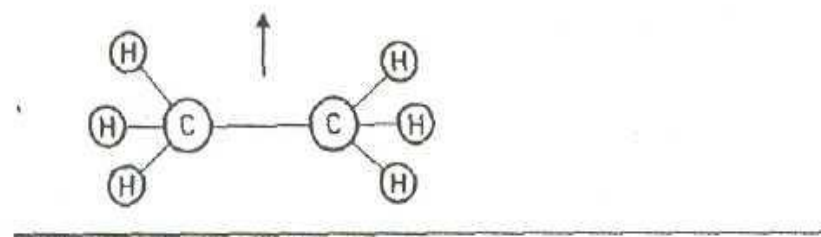
2. Адсорбция



3. Реакция



4. Десорбция



5. Диффузия

# Ферментативный катализ

