



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

КАФЕДРА ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

проф. Дедов Алексей Георгиевич

Лекция

Основы химической кинетики. Катализ.

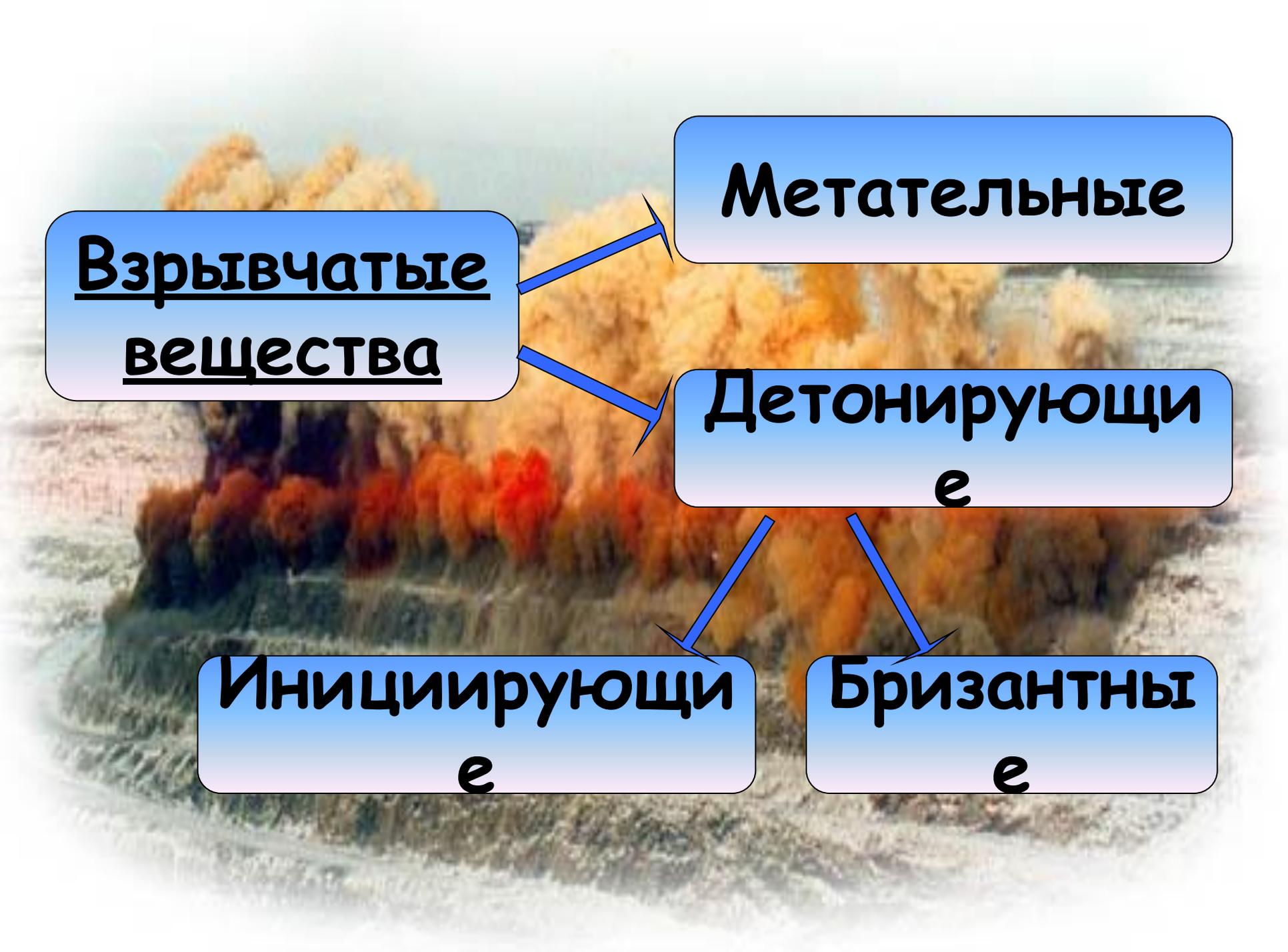
Взрывчатые
вещества

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: 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.

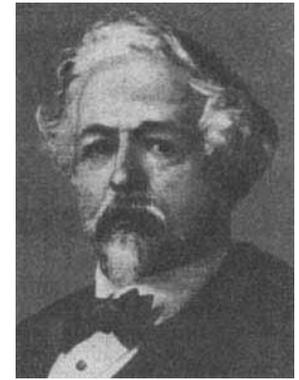
Иницирующие взрывчатые вещества
требуют предельно осторожного
обращения, более чувствительны, чем
бризантные вещества.

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

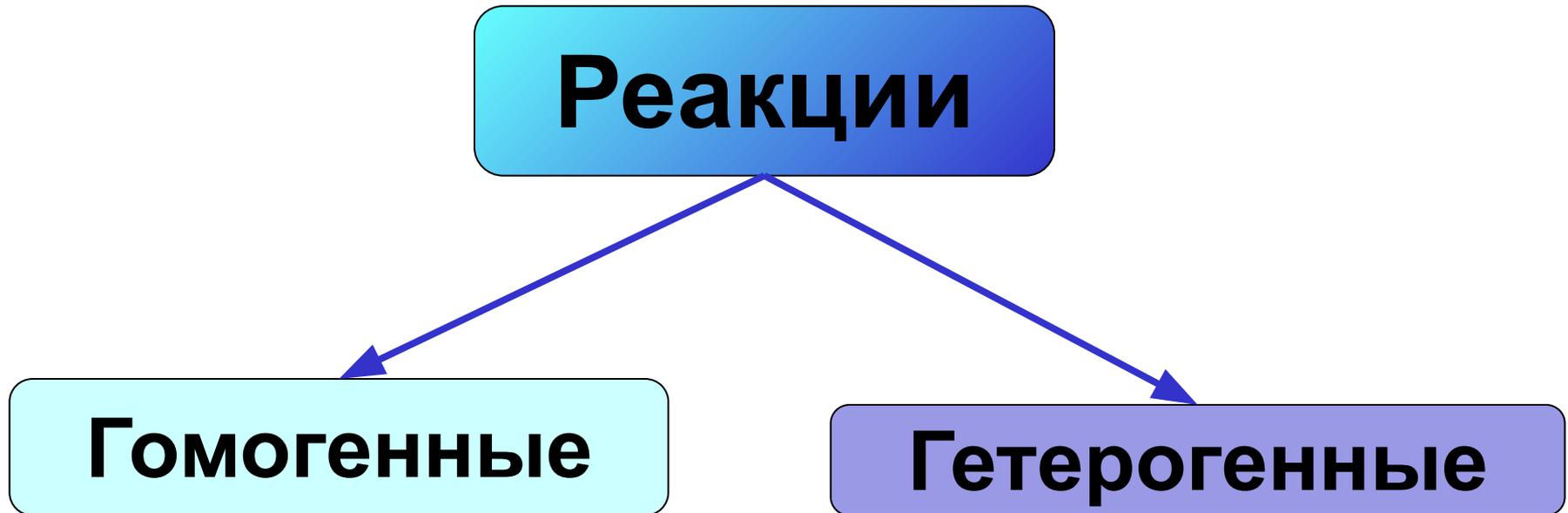
аммония и ТНТ



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.



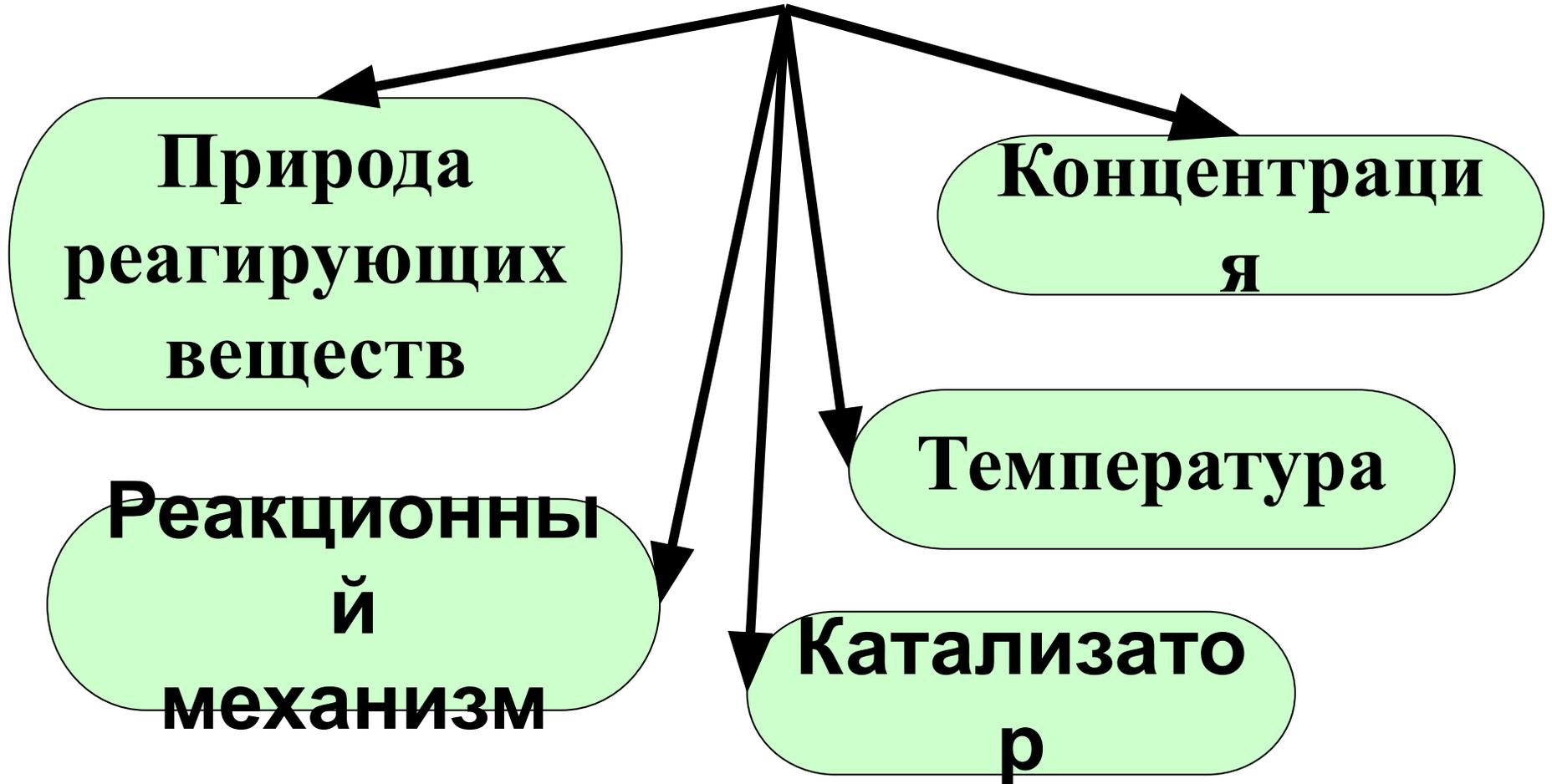
$$V = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{dC_A}{dt}$$

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

Концентрация

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

Факторы, влияющие на скорость реакций

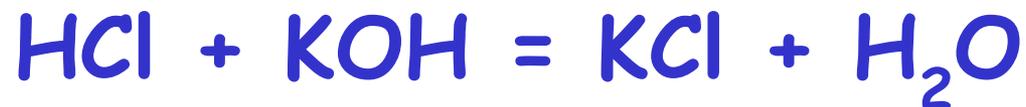


Теория столкновений

- 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.

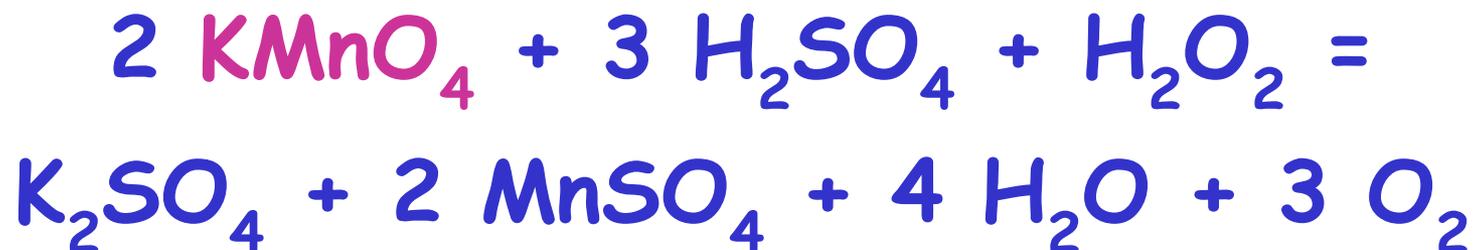
Природа реагирующих веществ

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



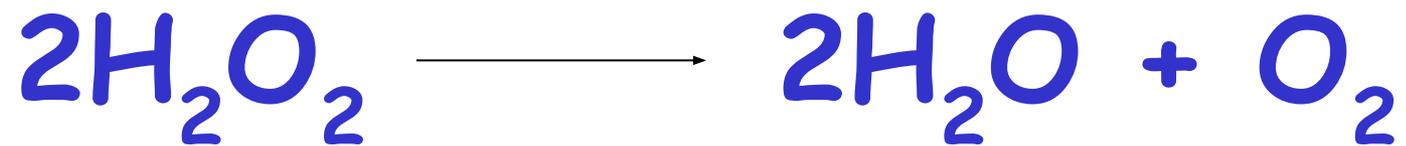
(реакция первого порядка)

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, сек^{-1}



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

выражение скорости:

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

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

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

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

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

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

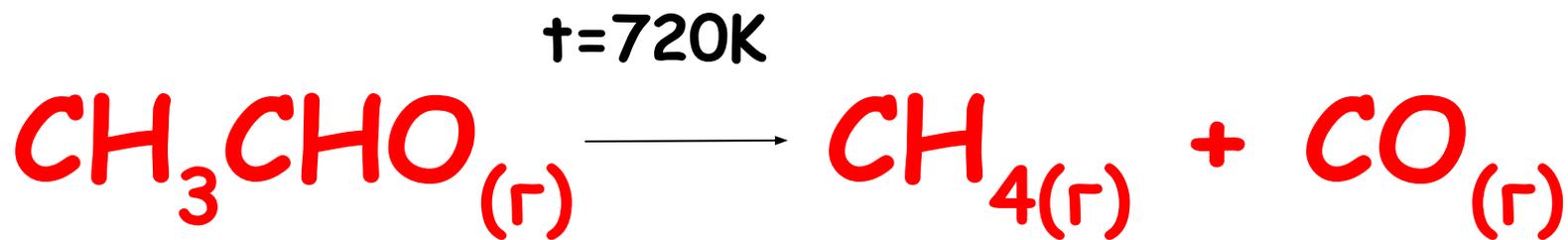
Реакции высшего порядка



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

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

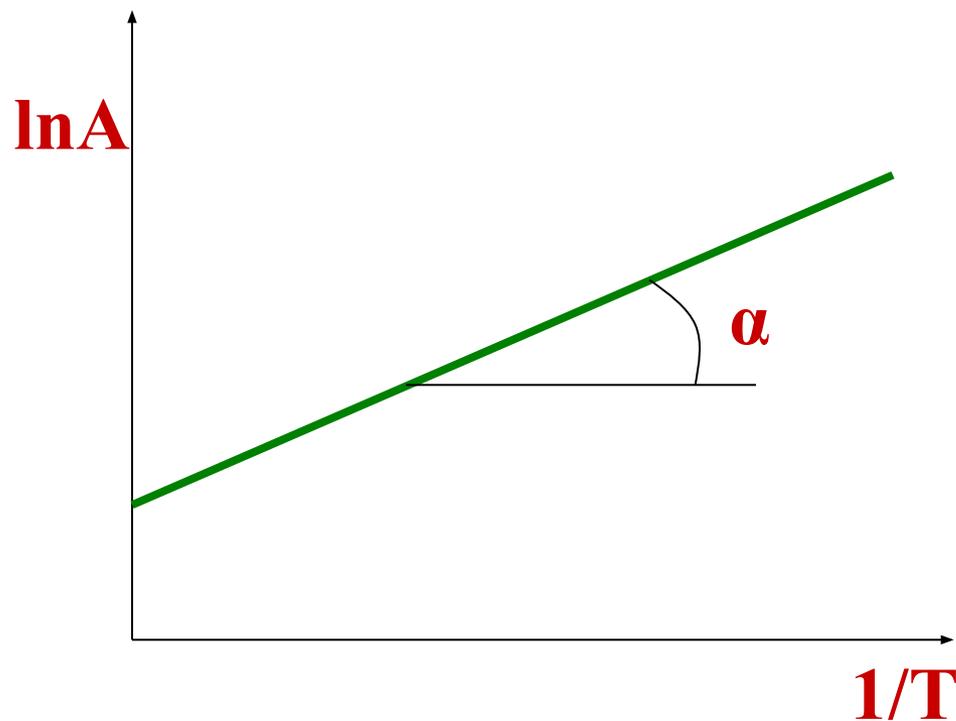
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \rightarrow \frac{d(\ln k)}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{R} \rightarrow \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

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

где **k** - константа скорости реакции;
e - основание натурального логарифма;
E_a - 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 $1/T$.



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

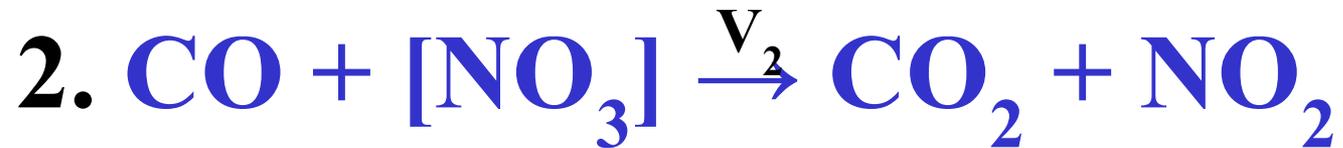
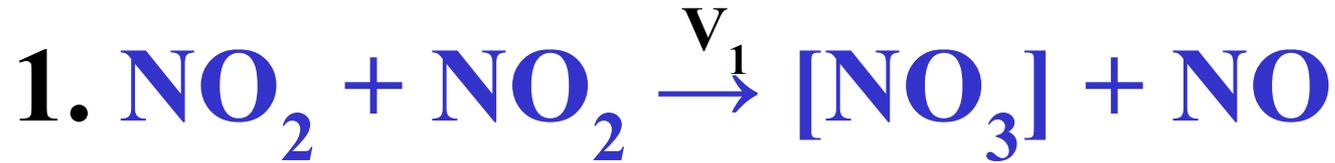
Механизмы реакций

- ✓ 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.



$$V_1 < V_2$$

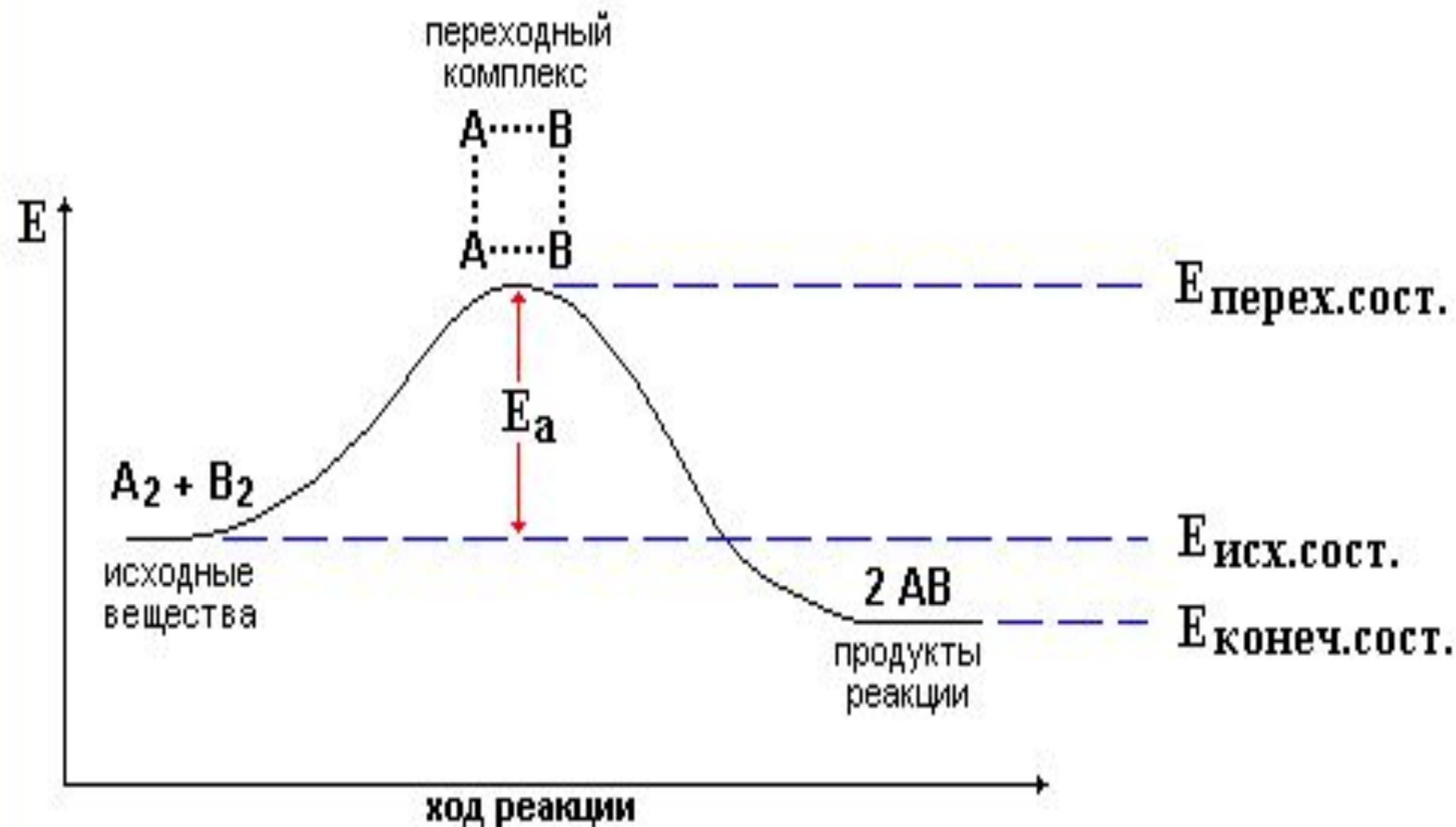
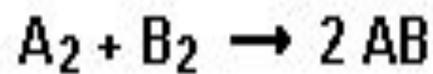
$$V_p = V_1 = k[\text{NO}_2]^2$$

- **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



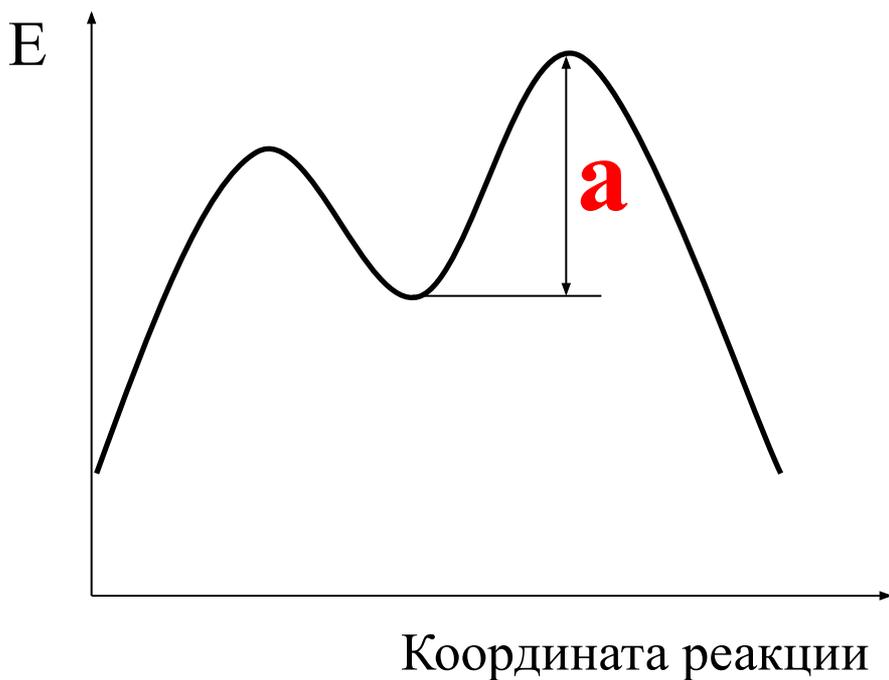
Энергетические диаграммы реакций:
экзотермической (1) и эндотермической (2)



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**.

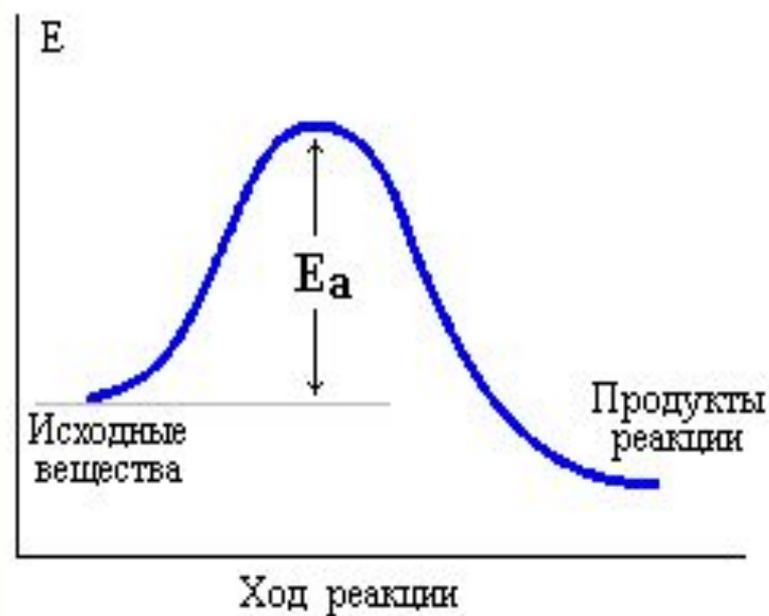


Если при $T=25^{\circ}\text{C}$ величина

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.

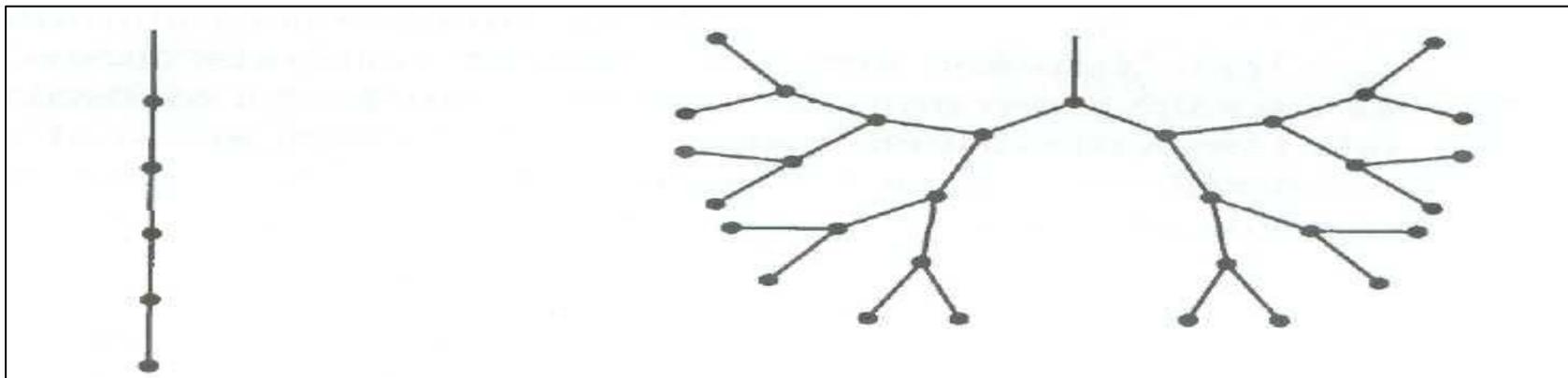
В цепных реакциях выделяют три стадии:

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

Цепные реакции

**Неразветвленные
цепные реакции**

**Разветвленные
цепные реакции**

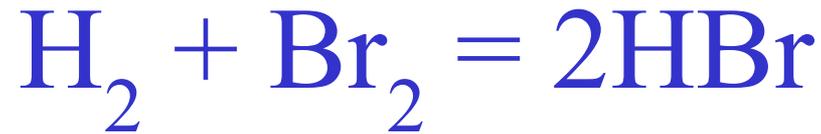


- В **неразветвленной** цепной реакции количество радикалов **не увеличивается!**
- В **разветвленной** цепной реакции количество радикалов **увеличивается** в ходе реакции!

Неразветвленные цепные реакции

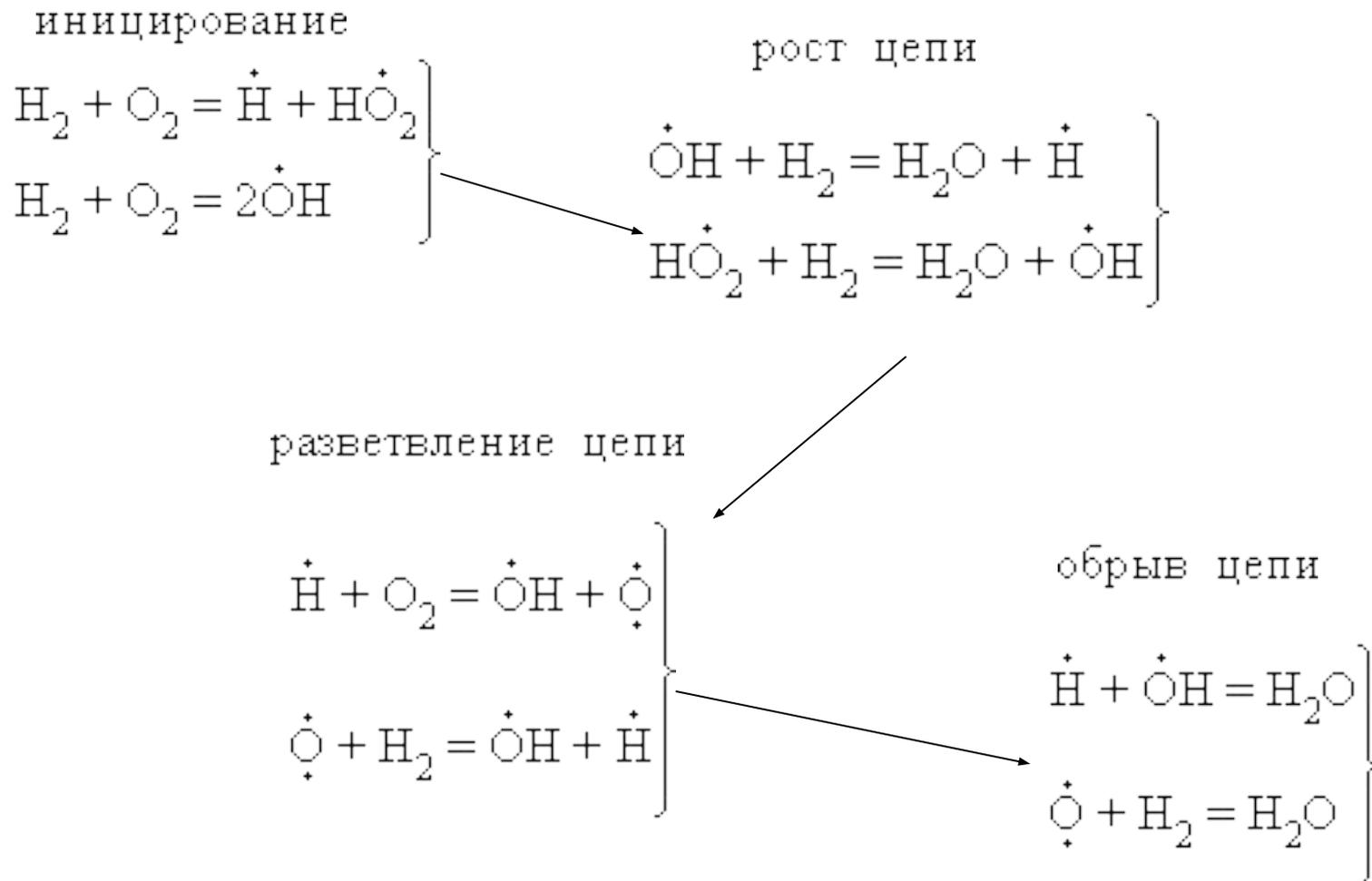
- Включают стадии зарождения и развития цепи, на которых происходит образование радикалов, а также стадию обрыва цепи, на которой радикалы удаляются из системы.
- Если во время реакций развития цепи не происходит увеличения общего количества радикалов, то цепная реакция называется **неразветвленной**.





- 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:

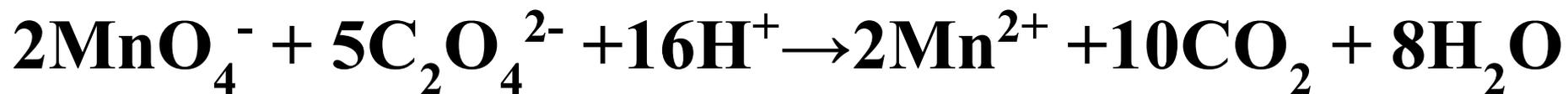
1. Катализатор не влияет на общую стехиометрию реакции.
2. Катализатор одинаково ускоряет как прямую так и обратную реакции. Поэтому он увеличивает скорость достижения равновесия. Это означает, что он не меняет равновесные концентрации. Следовательно катализатор не изменяет и выход реакции.

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

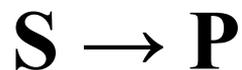
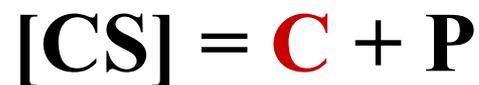
- Катализ реакции каким-либо из ее продуктов. Реакция вначале протекает медленно, но по мере образования продуктов она начинает ускоряться.



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

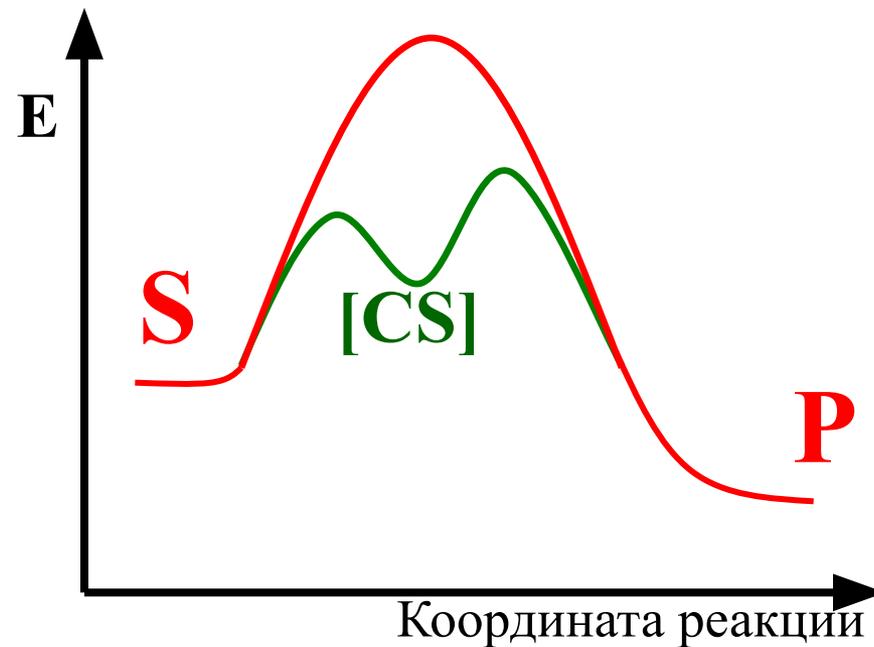
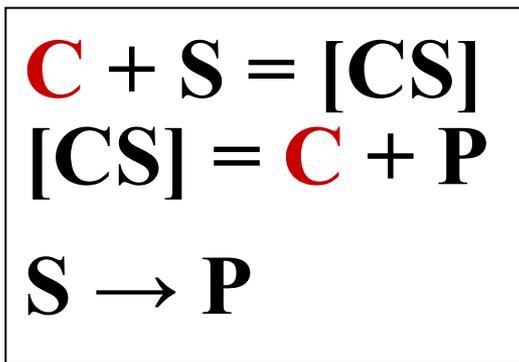
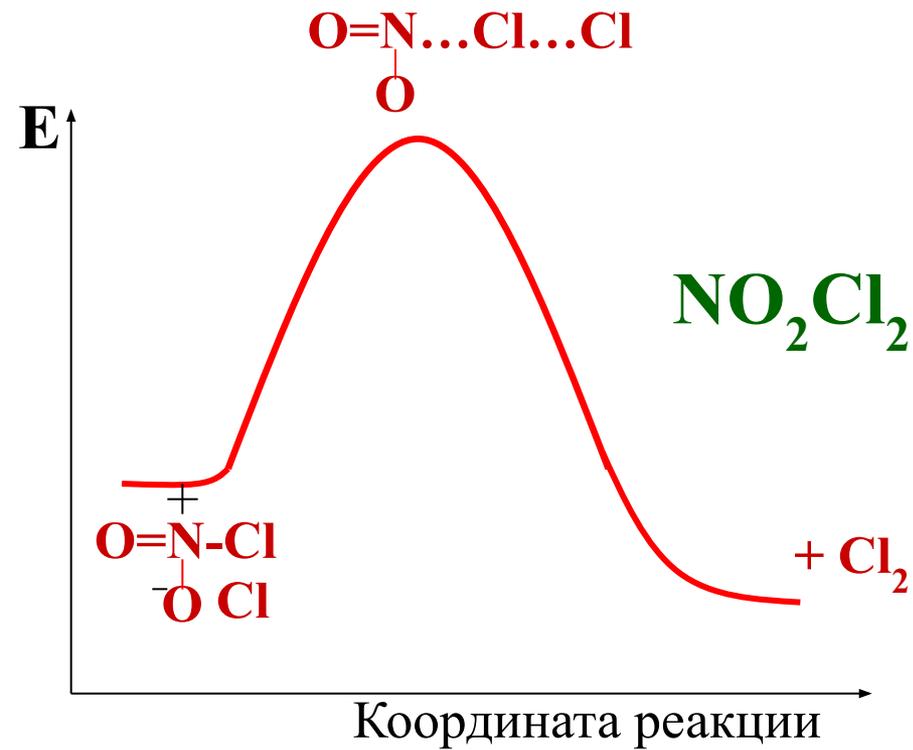
Теория промежуточных соединений для объяснения действия катализаторов

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

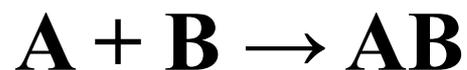
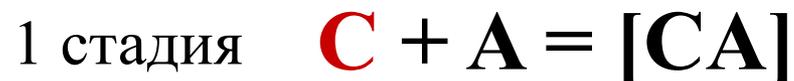


C - катализатор

[CS] – промежуточное
соединение



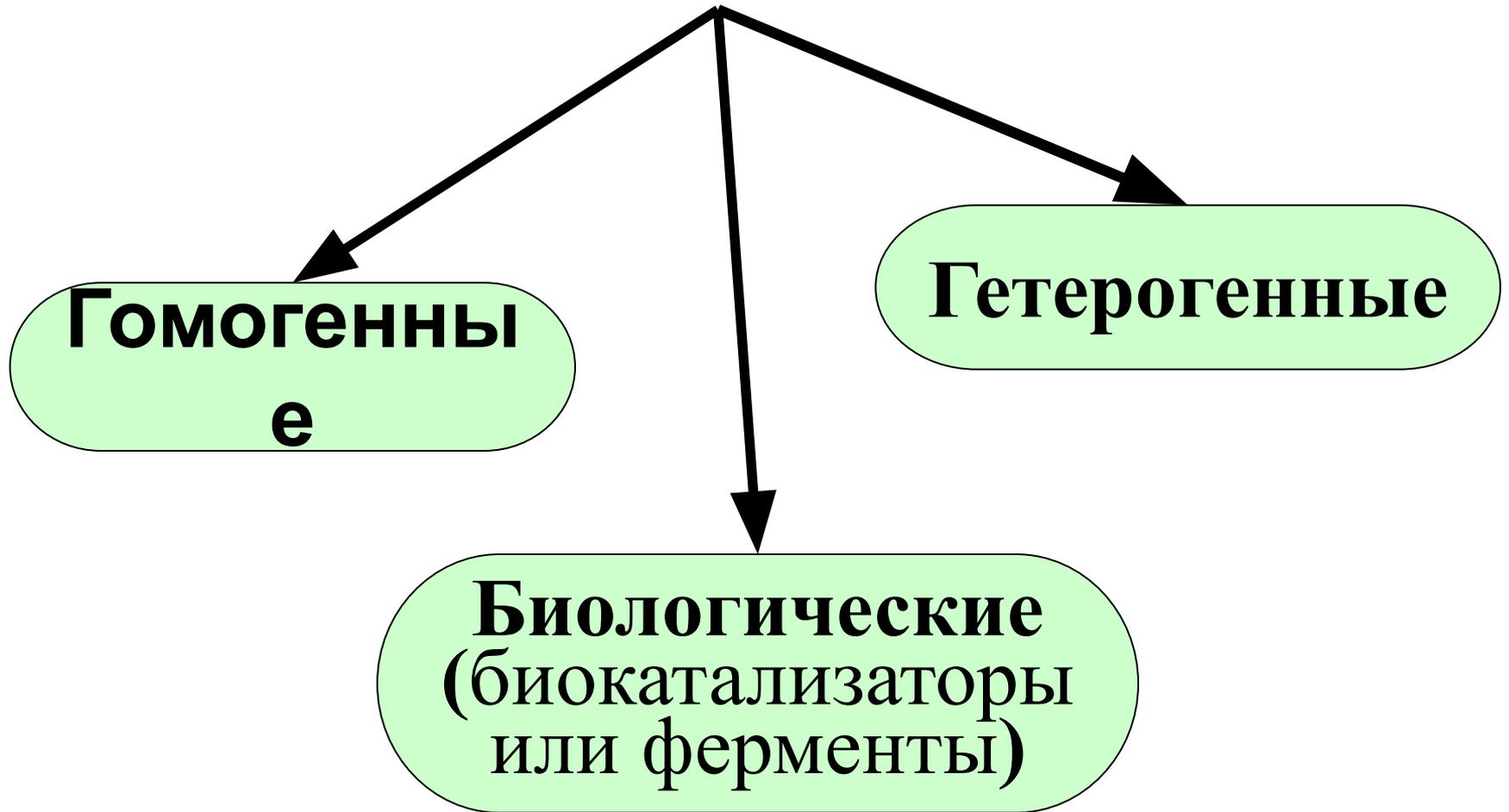
- Для реакции, в которой участвуют 2 реагента:



C - катализатор

[CA] – промежуточное
соединение

Типы катализаторов



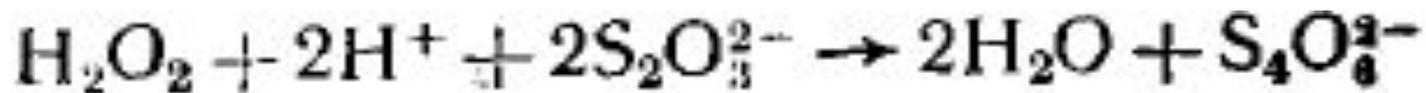
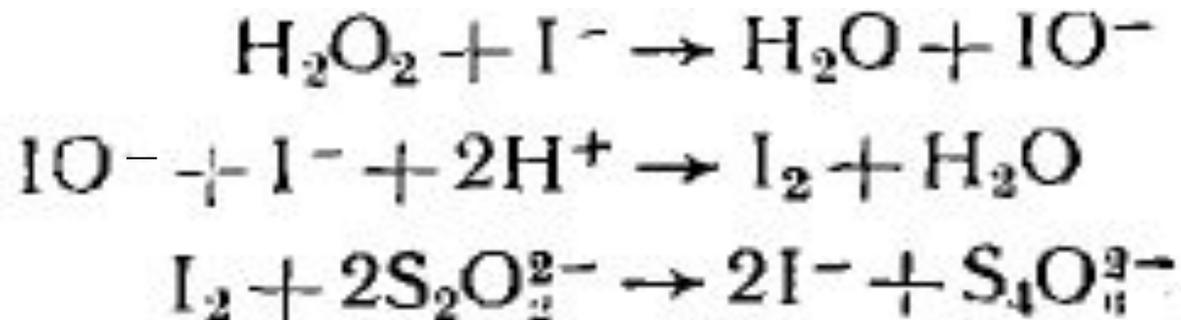
Ингибиторы – вещества, которые уменьшают скорость химической реакции.

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.

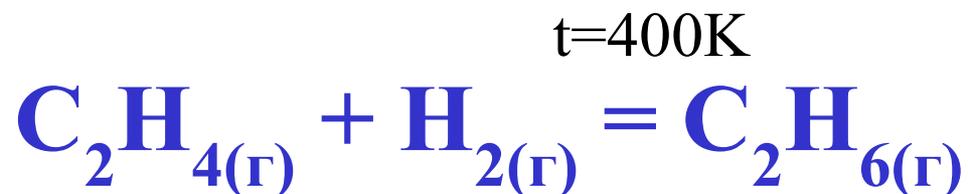
Различают адсорбцию двух типов:

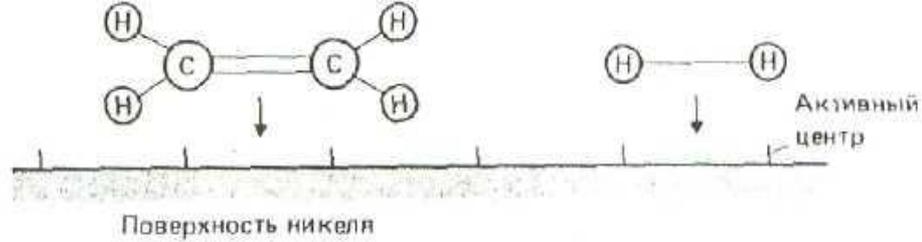
- **Физическая адсорбция** происходит, когда молекулы связываются с активными центрами на поверхности твердого вещества силами Ван-дер-Ваальса.
- **Химическая адсорбция** – хемосорбция, происходит, когда молекулы связываются с активными центрами на поверхности химическими связями.

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

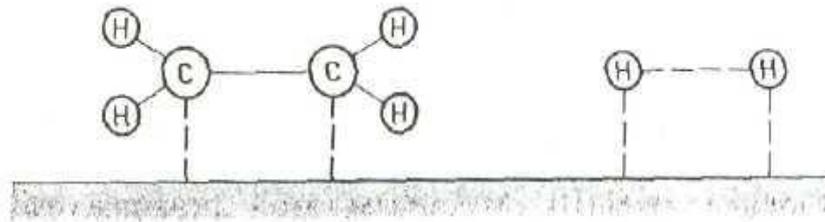
- 1. Диффузия** реагирующих веществ к поверхности твердого вещества.
- 2. Физическая адсорбция** на активных центрах поверхности твердого вещества реагирующих молекул и затем хемосорбция их.
- 3. Химическая реакция** между реагирующими молекулами.
- 4. Десорбция** продуктов с поверхности катализатора.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

- Реакция каталитического гидрирования этилена с использованием тонкоизмельченного никелевого катализатора:

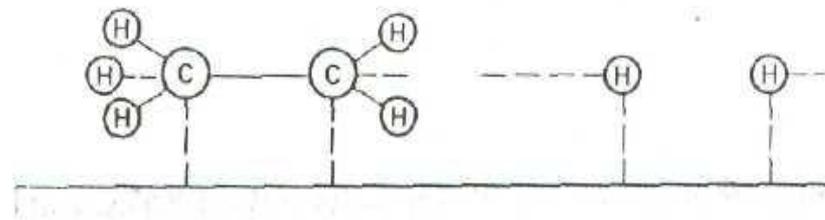




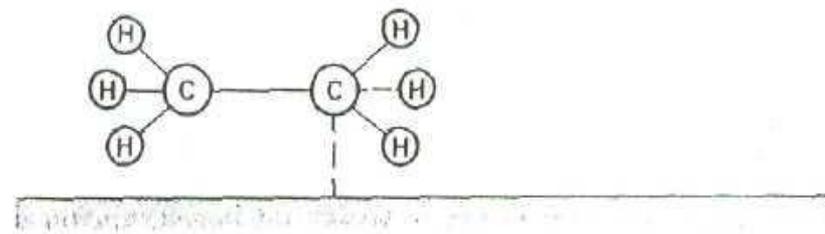
1. Диффузия



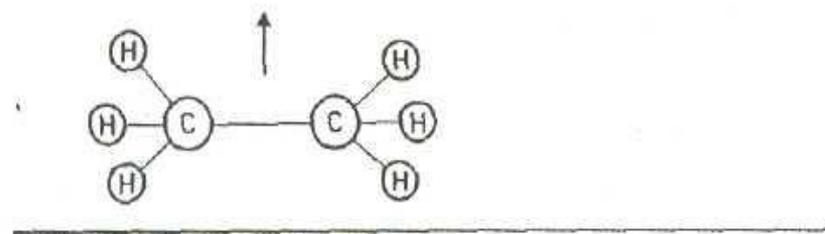
2. Адсорбция



3. Реакция



4. Десорбция



5. Диффузия

Ферментативный катализ

