

Химические превращения и время

Елена Владимировна Голубина
доцент, к.х.н.

Лаборатория катализа и газовой электрохимии
Кафедра физической химии
Химический факультет



Временные масштабы превращений

2

Адсорбция

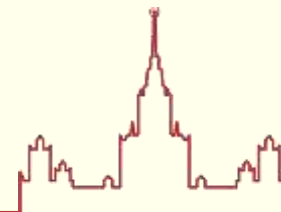
Кристаллизация
минералов

Реакции в
растворах

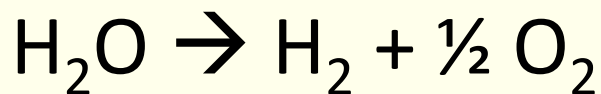


Разложение / образование воды

3

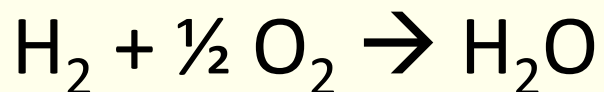


$P = 1 \text{ атм}; T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$



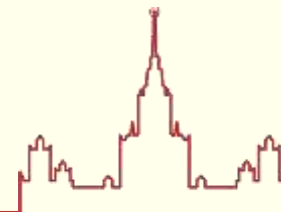
$$\Delta G^{\circ} = 228.71 \text{ кДж/моль}$$

При нормальных условиях самопроизвольное
разложение воды невозможно

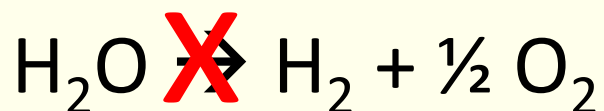


$$\Delta G^{\circ} = -228.71 \text{ кДж/моль}$$

Стехиометрическая смесь водорода и кислорода при нормальных
условиях достигнет состояния равновесия через 10^{17} лет

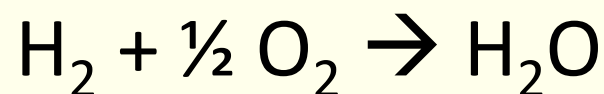


Термодинамика



Реакция не может протекать
самопроизвольно

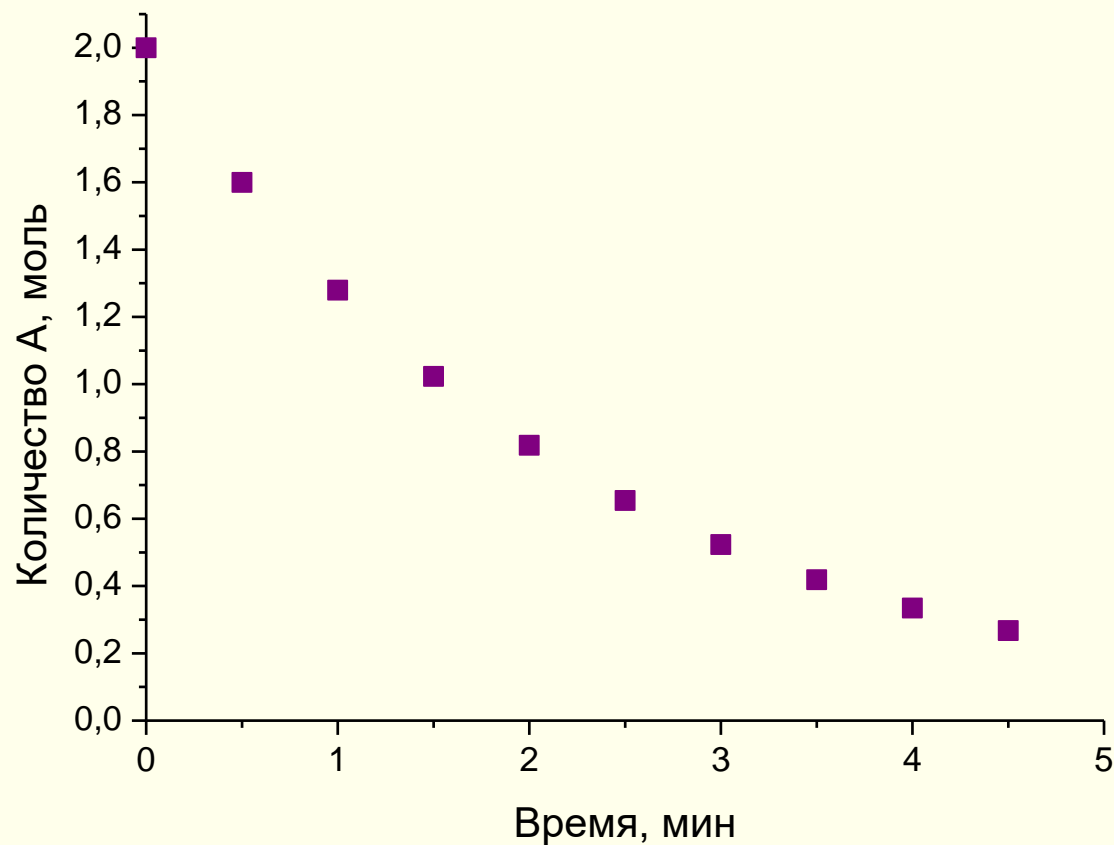
Кинетика



Реакция может протекать
самопроизвольно,
но она очень медленная

Скорость химической реакции

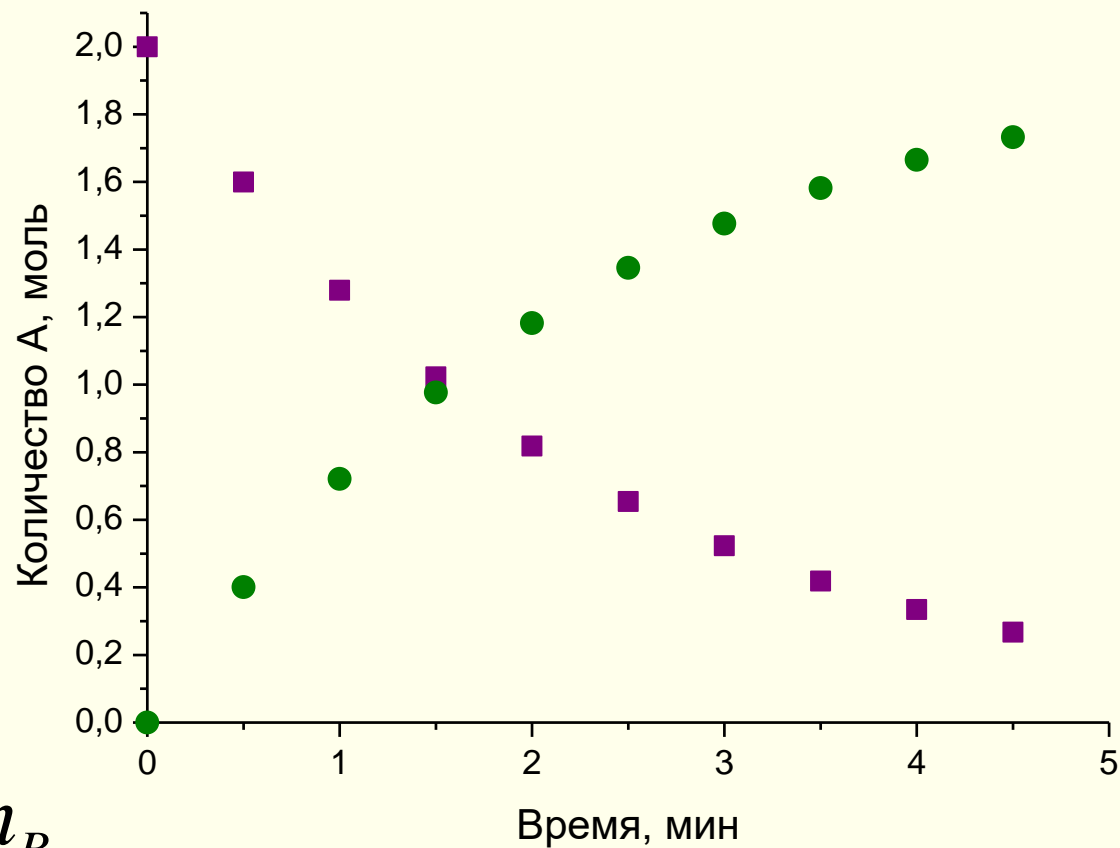
5



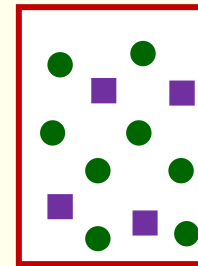
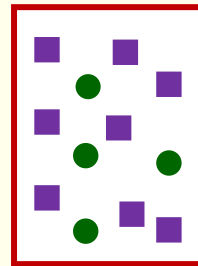
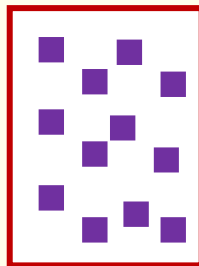
$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

Скорость химической реакции

6

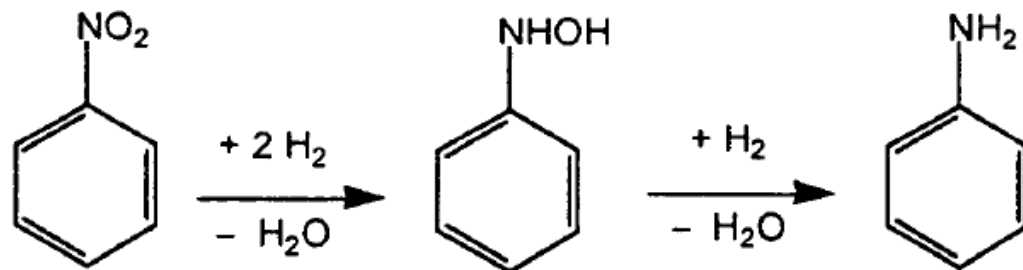


$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_R}{dt}$$



Использование различных методов

7

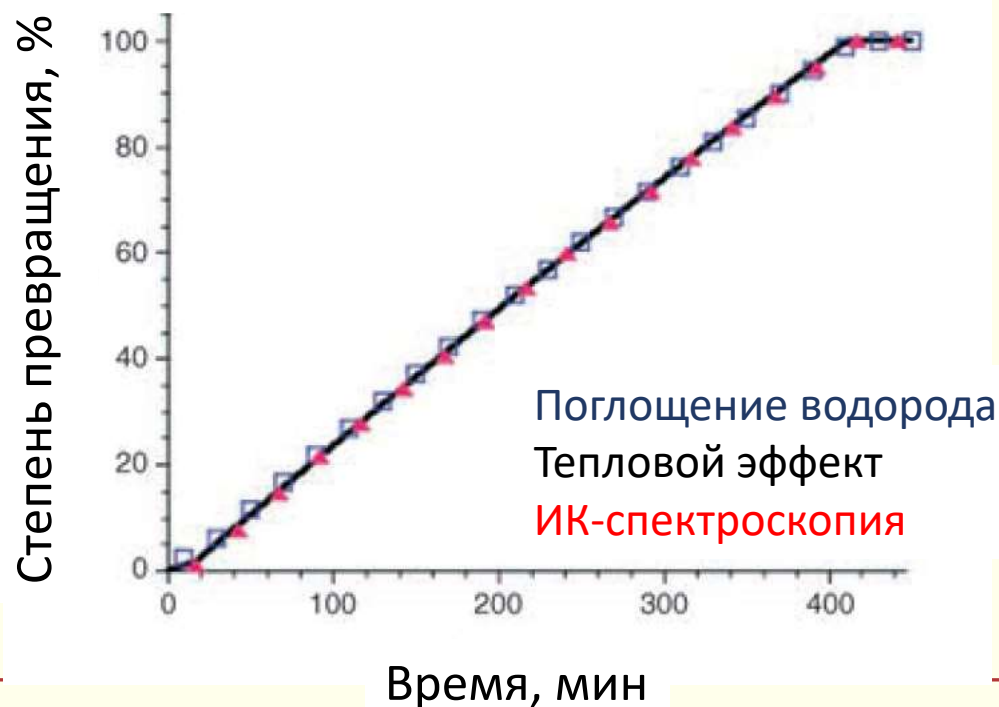


Гидрирование
нитробензола

Важно!

определять скорость
реакции можно
любым методом

Кинетические данные, полученные тремя
различными методами

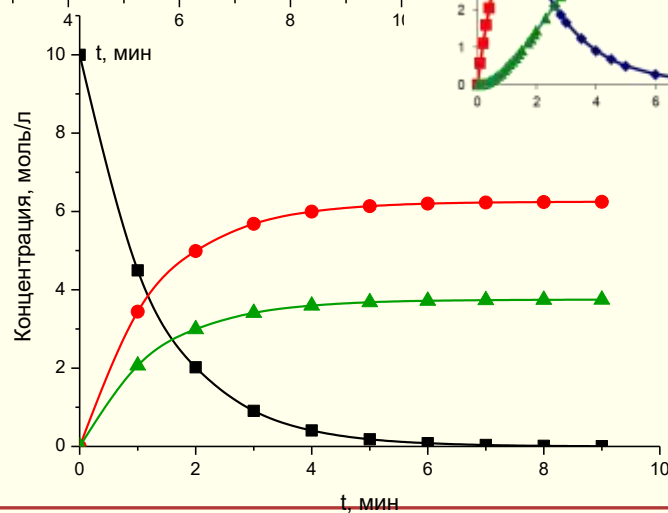
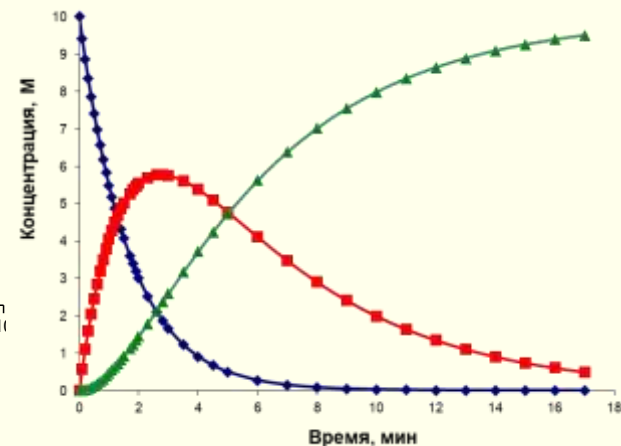
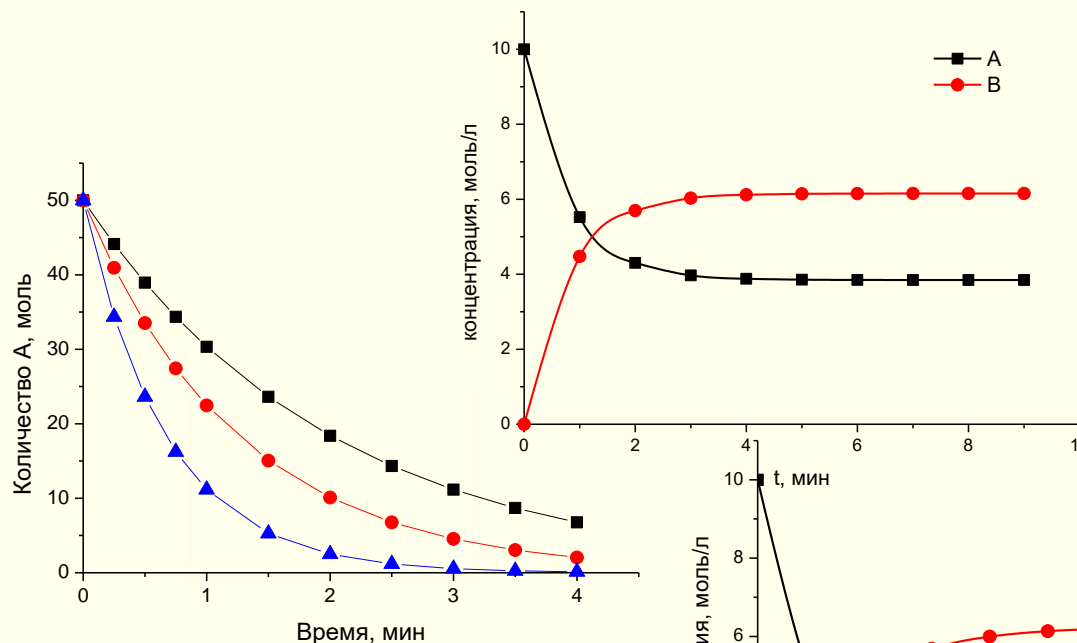
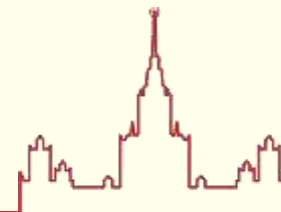


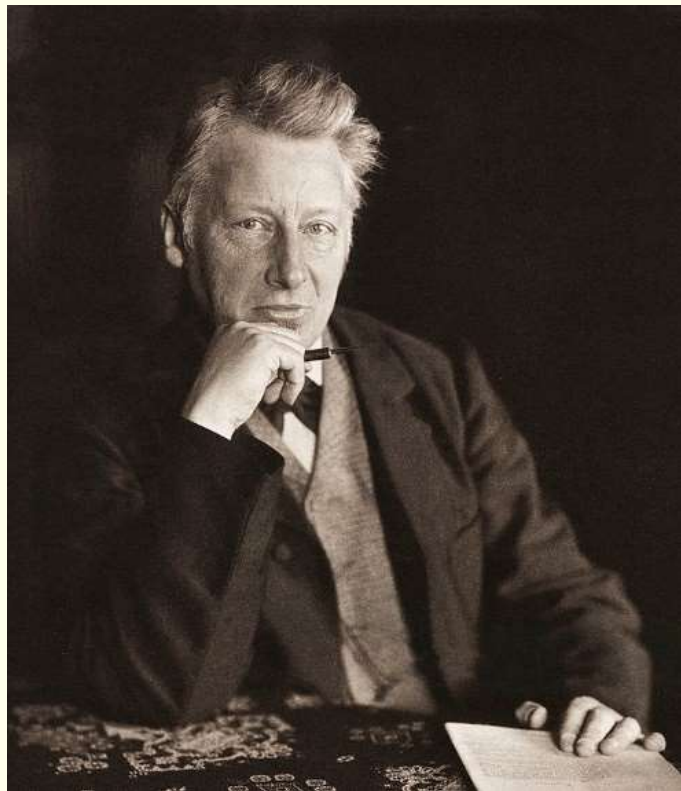
Кинетические кривые: варианты

9

$$r = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{dC_i}{dt}$$

$V = \text{Const}$





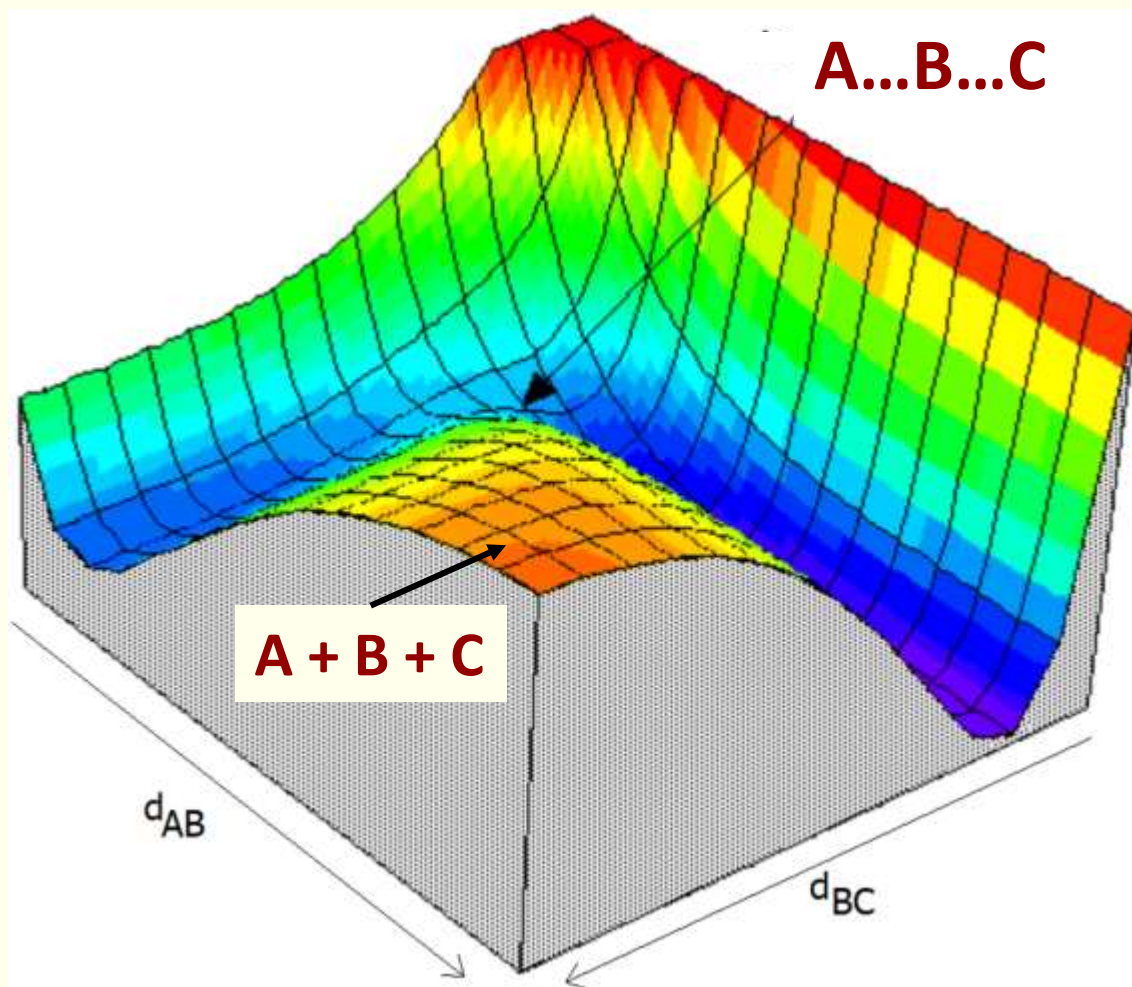
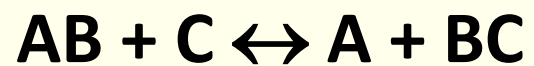
Якоб Хендрик Вант-Гофф

1901 г.
Первая Нобелевская премия
ПО ХИМИИ

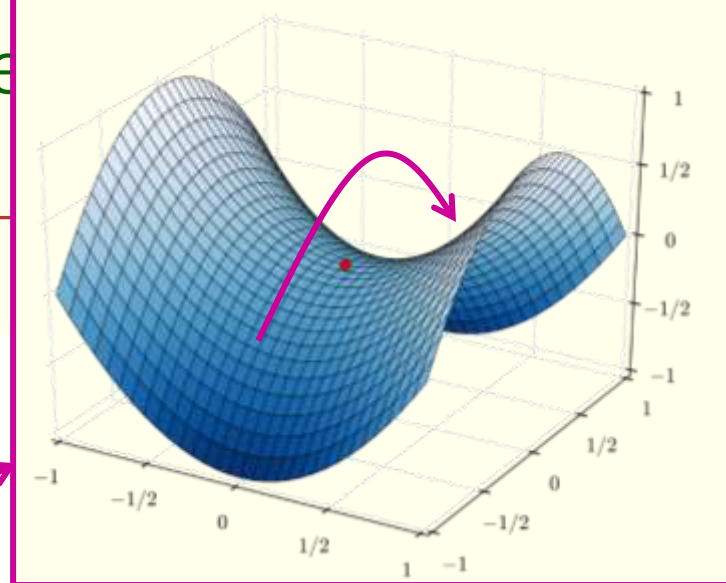
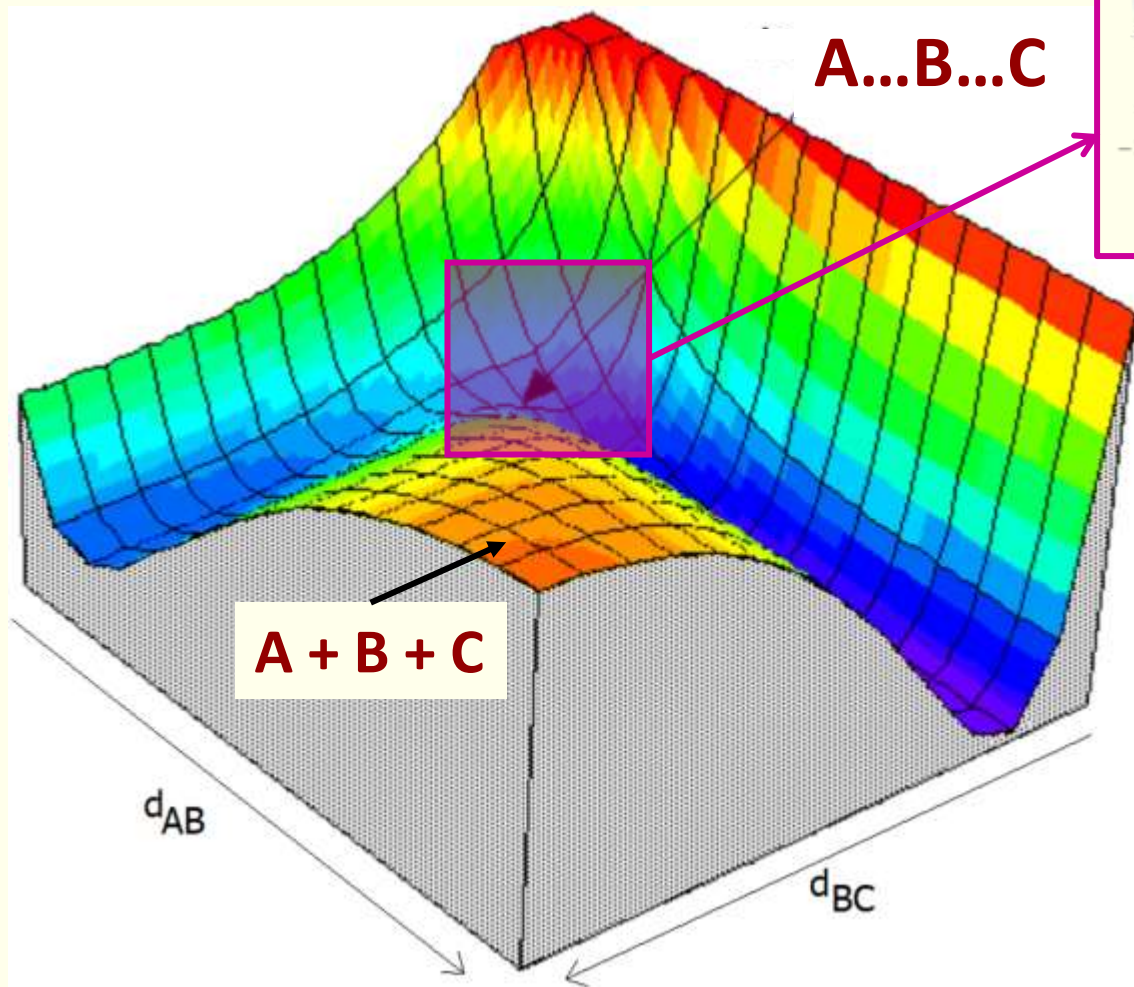
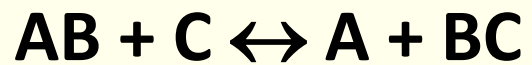
«в знак признания огромной важности
открытия законов химической динамики
и осмотического давления в растворах»

$$r = k \cdot C_A^m$$

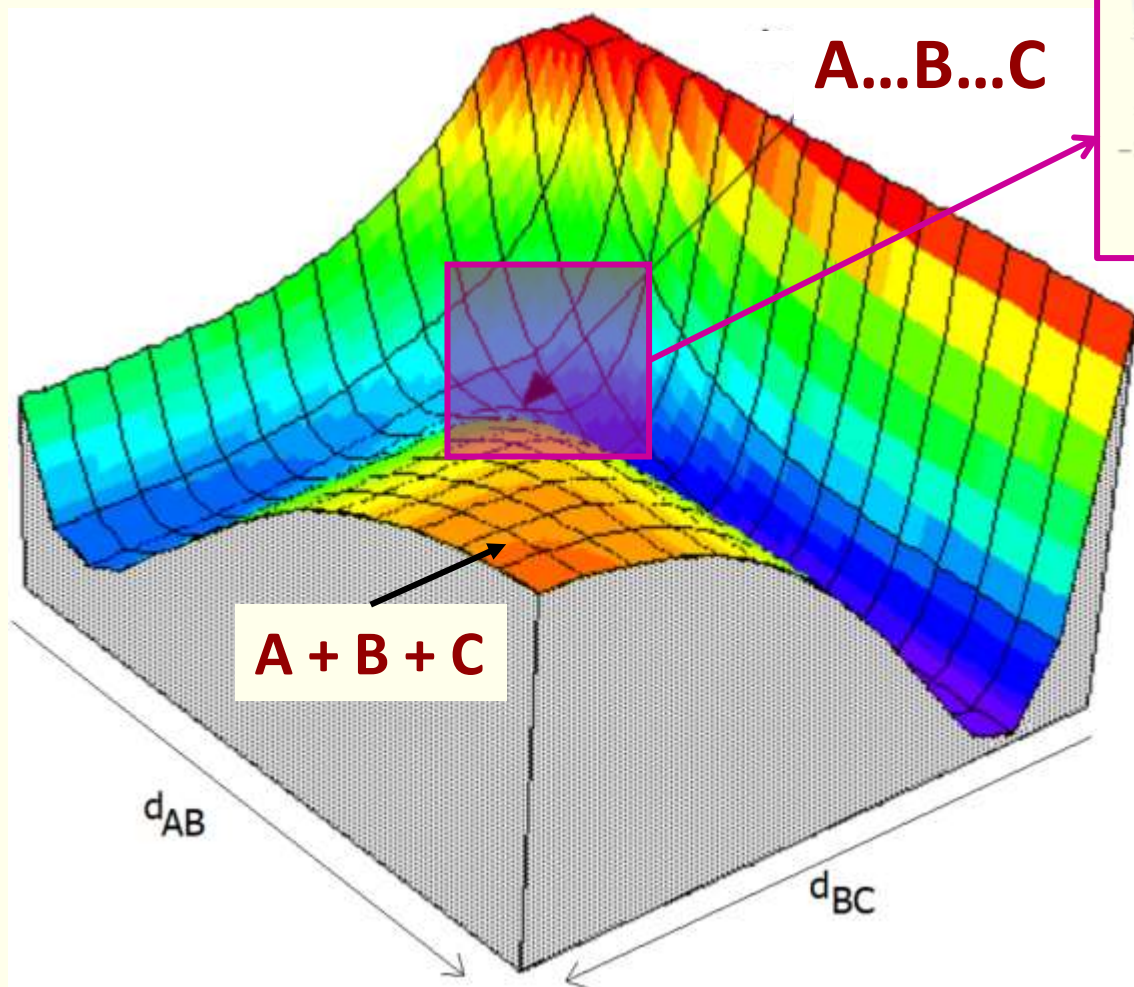
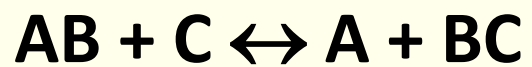
1884 г. Вант-Гофф предложил использовать константу скорости реакции – количество, превращающееся за одну минуту при концентрации, равной единице



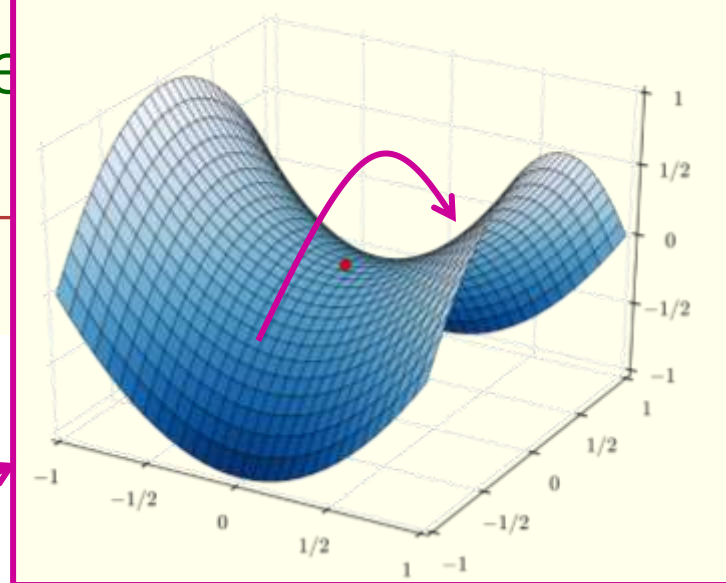
Поверхность потенциальной энергии



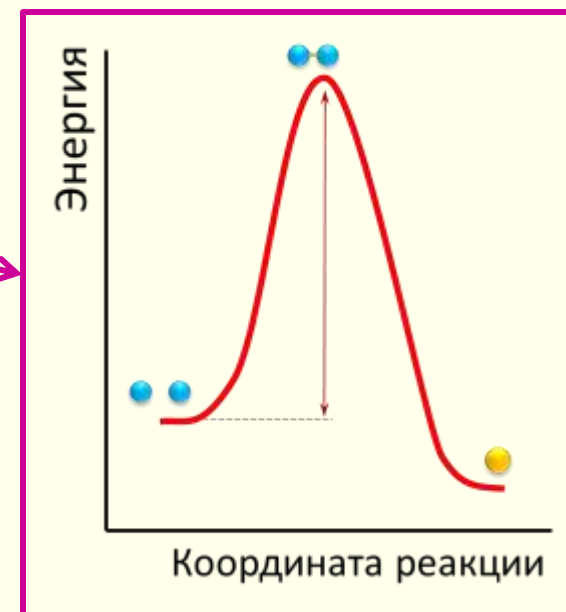
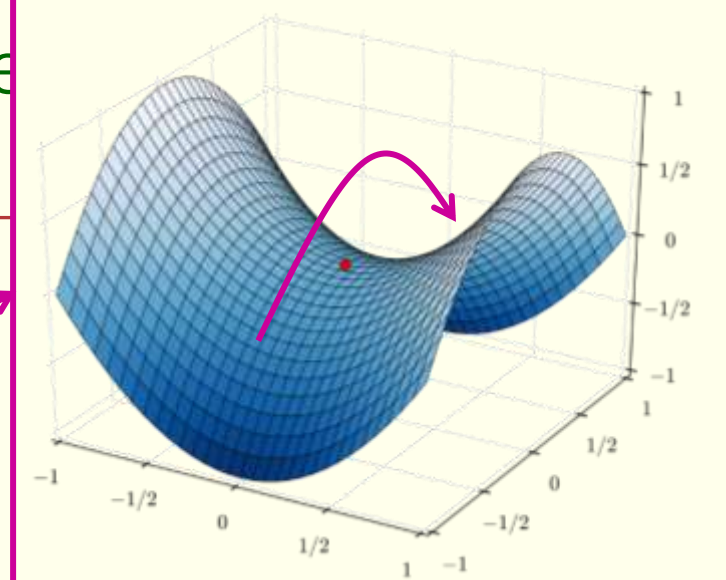
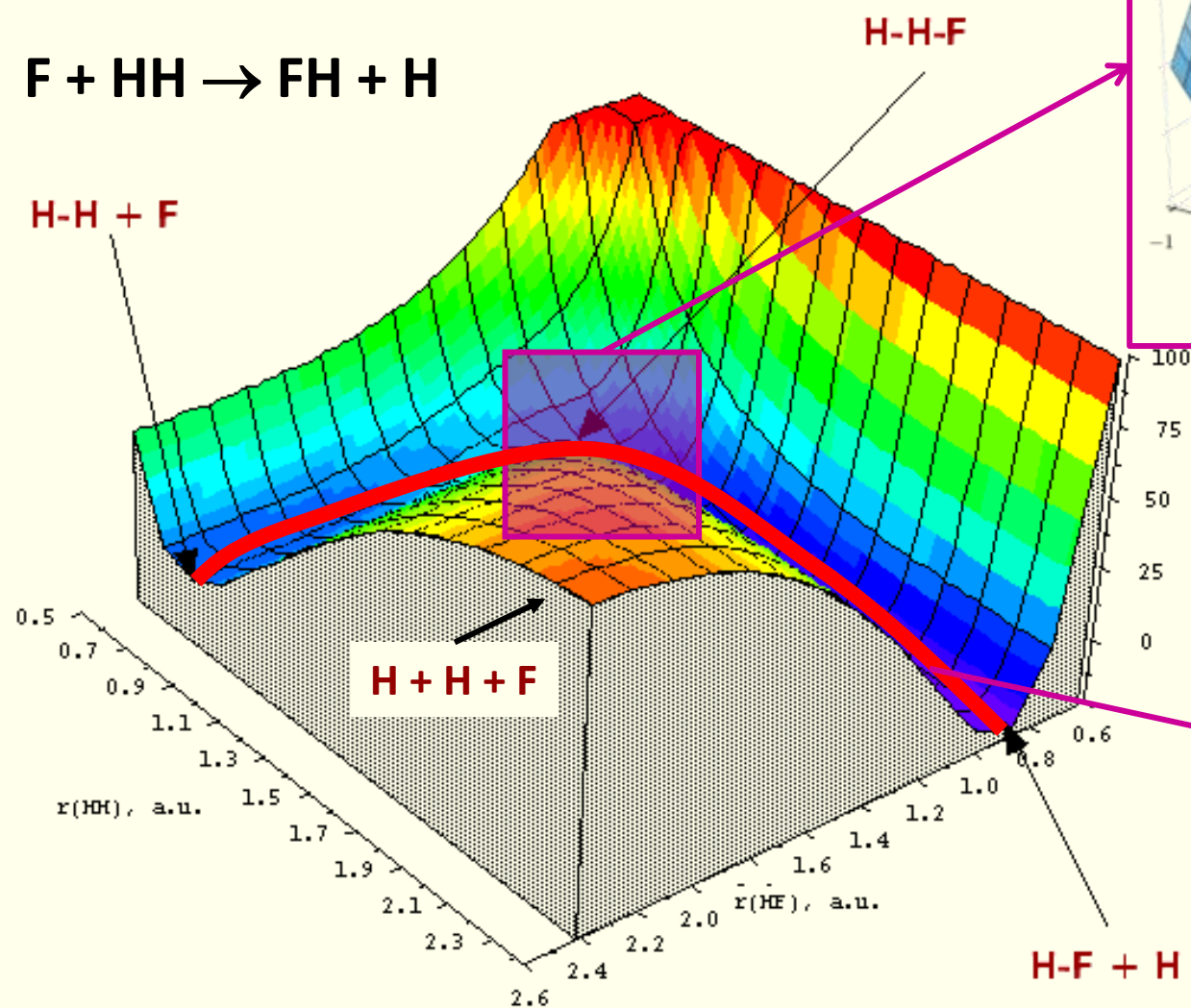
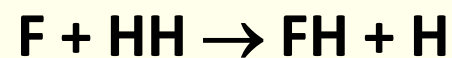
Поверхность потенциальной энергии



$A \dots B \dots C$



Поверхность потенциальной энергии



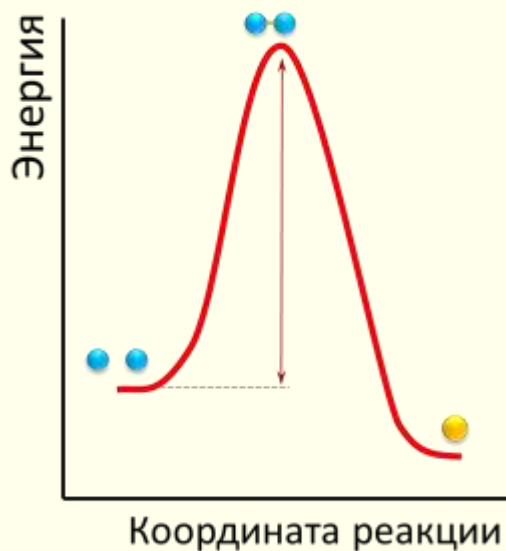
Типы химических реакций (по кинетическим различиям)

17

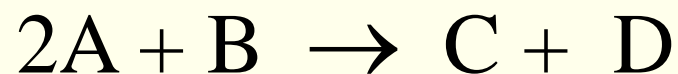
простые
(элементарные)



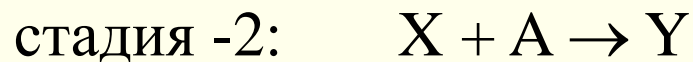
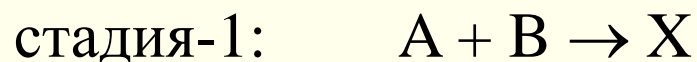
$$r = k[A]^2$$



сложные



Механизм
(набор простых реакций):



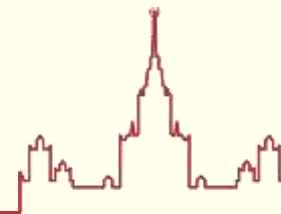
$$r = k[A]^n[B]^m$$



$$r = k[A]^a$$

Простая реакция

Сложная реакция



$$r = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$



$$r = \frac{2k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k''[\text{HBr}][\text{Br}_2]^{-1}}$$

Что влияет на скорость реакции?

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m$$

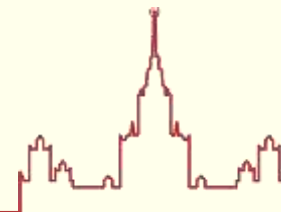
$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Концентрация

Температура

Энергия активации

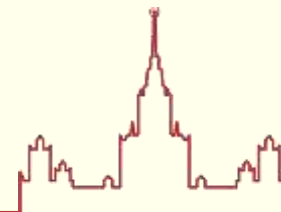
k_0 : строение реагентов и промежуточного активированного комплекса



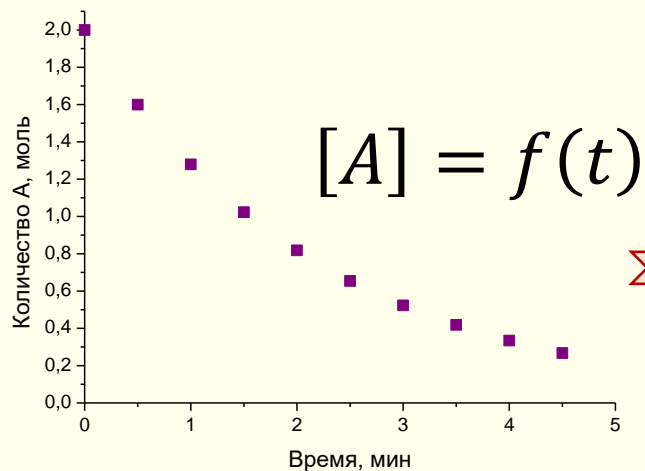
Расчеты по зависимости концентрации от времени

Определение механизмов химических реакций

Использование знаний о механизме на практике



Расчеты по зависимости концентрации от времени



$$r = k[A]^m$$

$$k = ?$$

$$m = ?$$

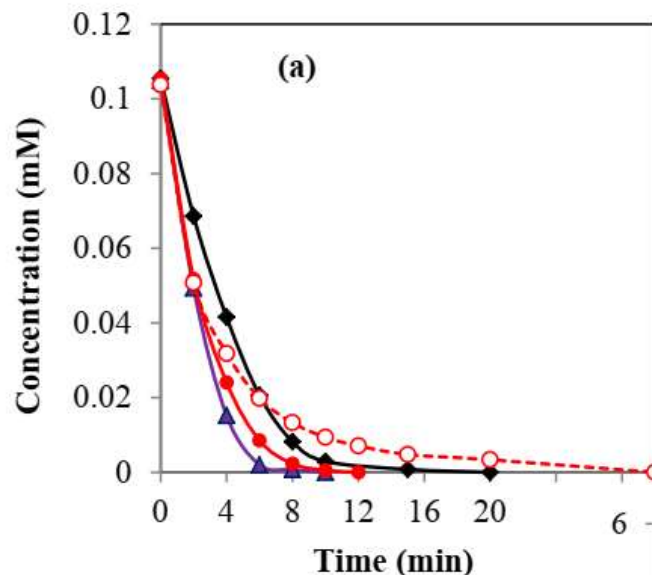
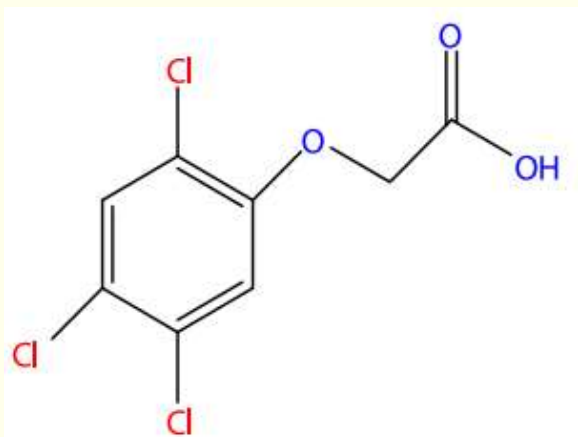
Пример: реакция 1 порядка

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt$$

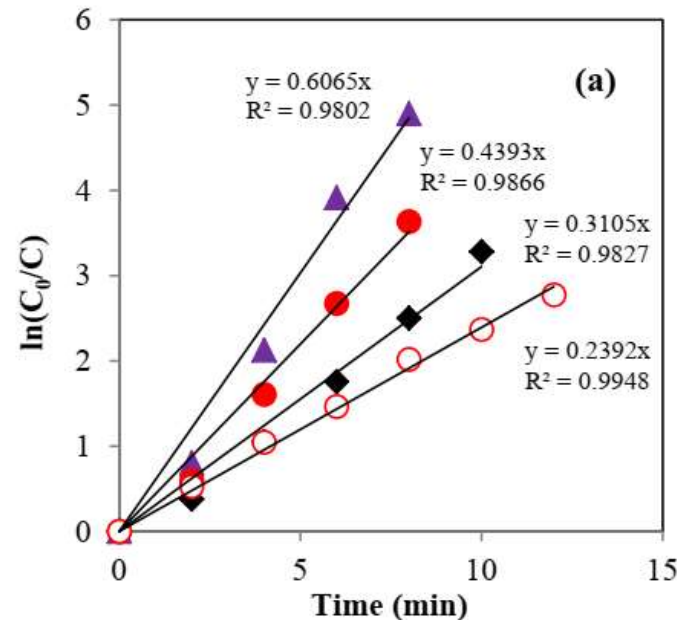
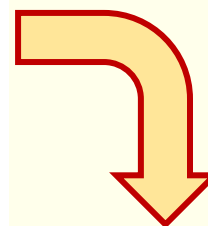
$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \quad \longrightarrow \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]} d[A] = -\int_0^t kdt$$

Минерализация 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты

25



$$kt = \ln \frac{C_0}{C}$$

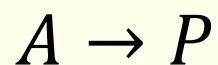
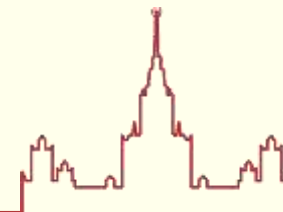


Важно:

Необходимо получить надежные экспериментальные данные о скорости реакции

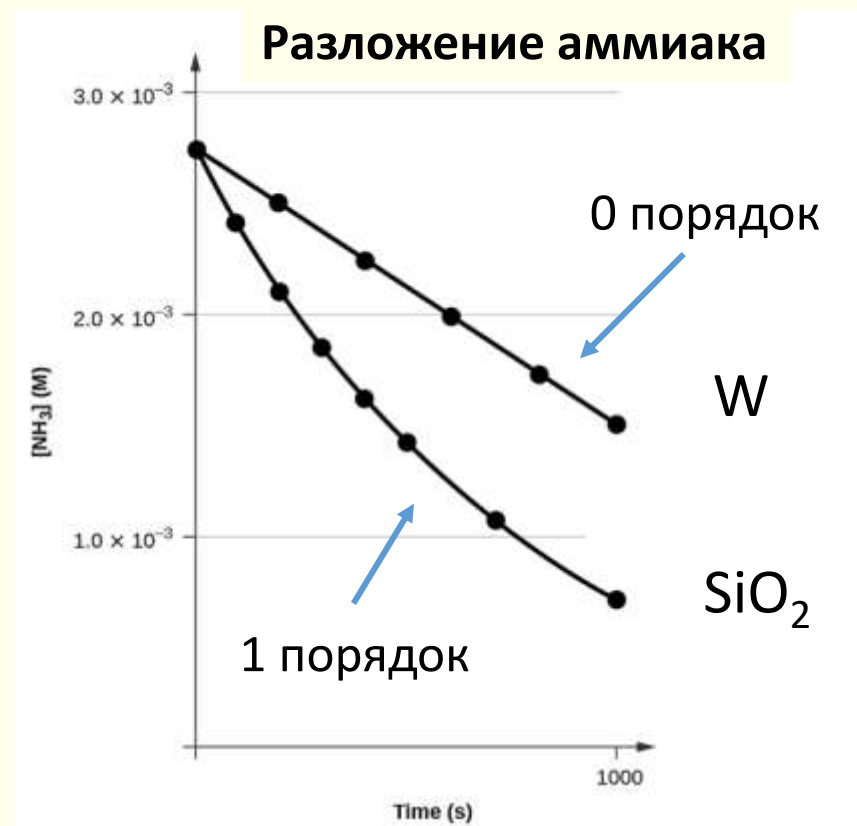
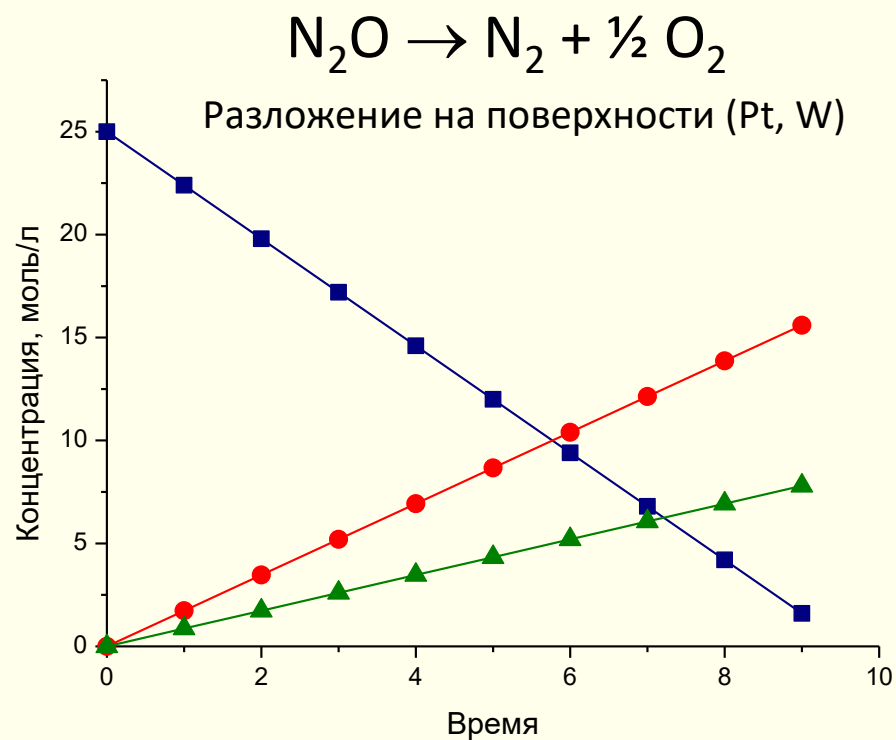
Реакция 0-го порядка

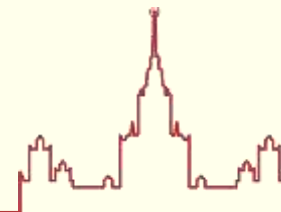
26



$$r = k$$

$$[k] = [\text{моль/л} \cdot \text{мин}]$$





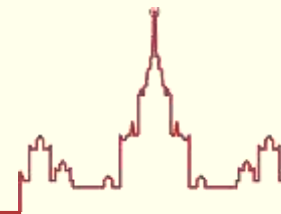
Расчеты по зависимости концентрации от времени

Определение механизмов химических реакций

Использование знаний о механизме на практике

Установление возможного механизма химической реакции

28



Химическая реакция \longrightarrow Предполагаемый механизм реакции



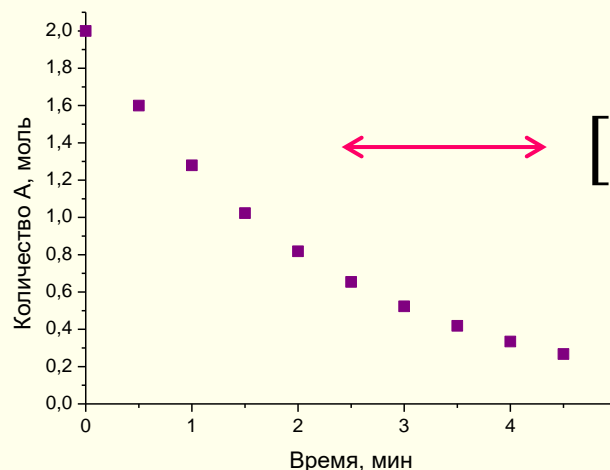
Предположение порядка реакции для каждой стадии



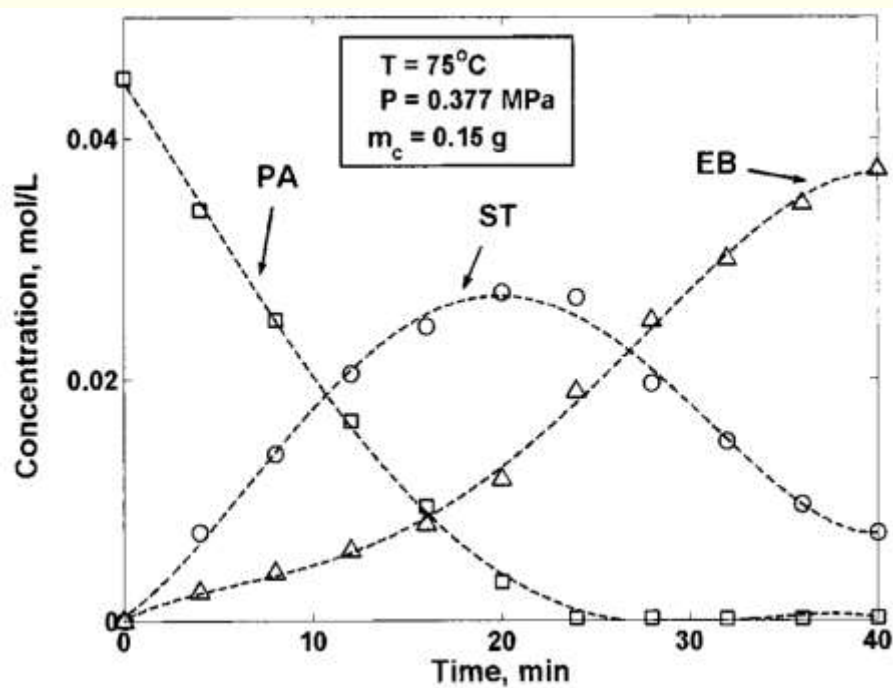
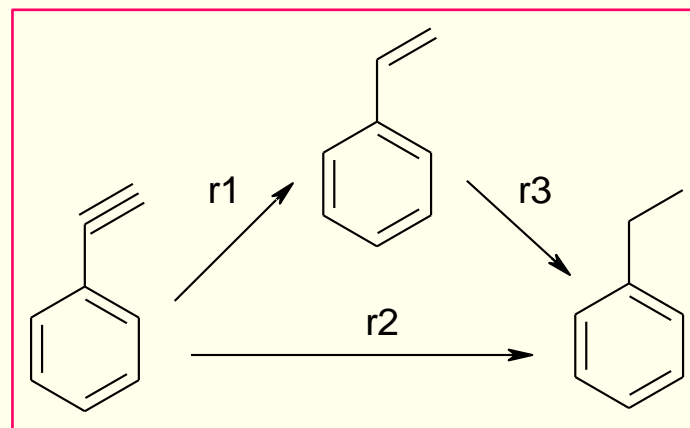
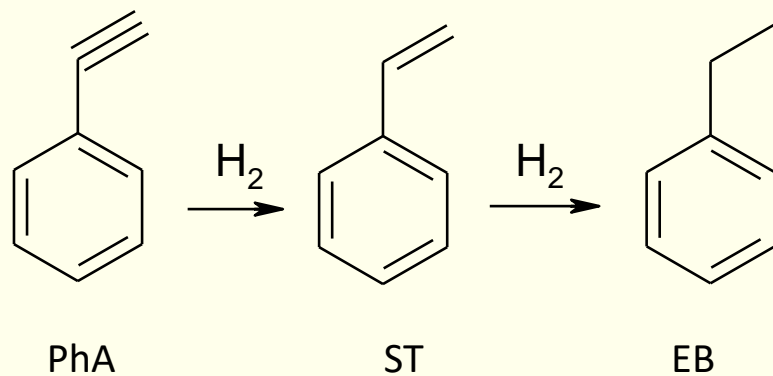
Кинетическое уравнение



Соответствие
экспериментальных
данных теоретическому
уравнению



$$[A] = f(t)$$



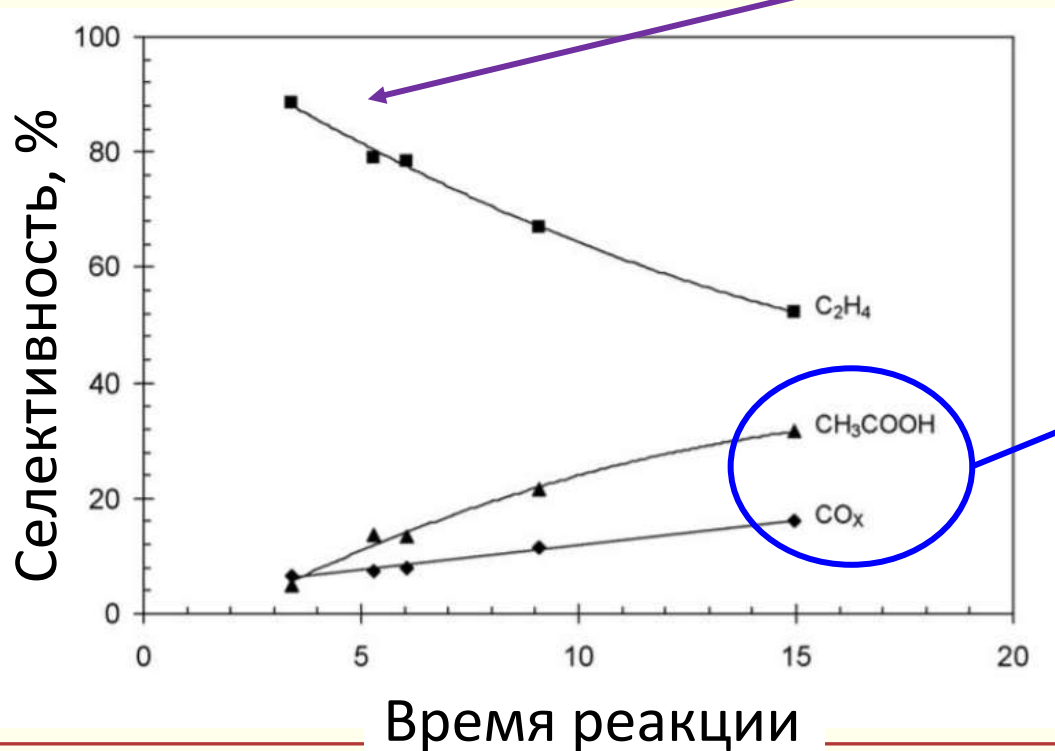
$$r_1 = k_1[\text{Ph}^*_2]p_{H_2}$$

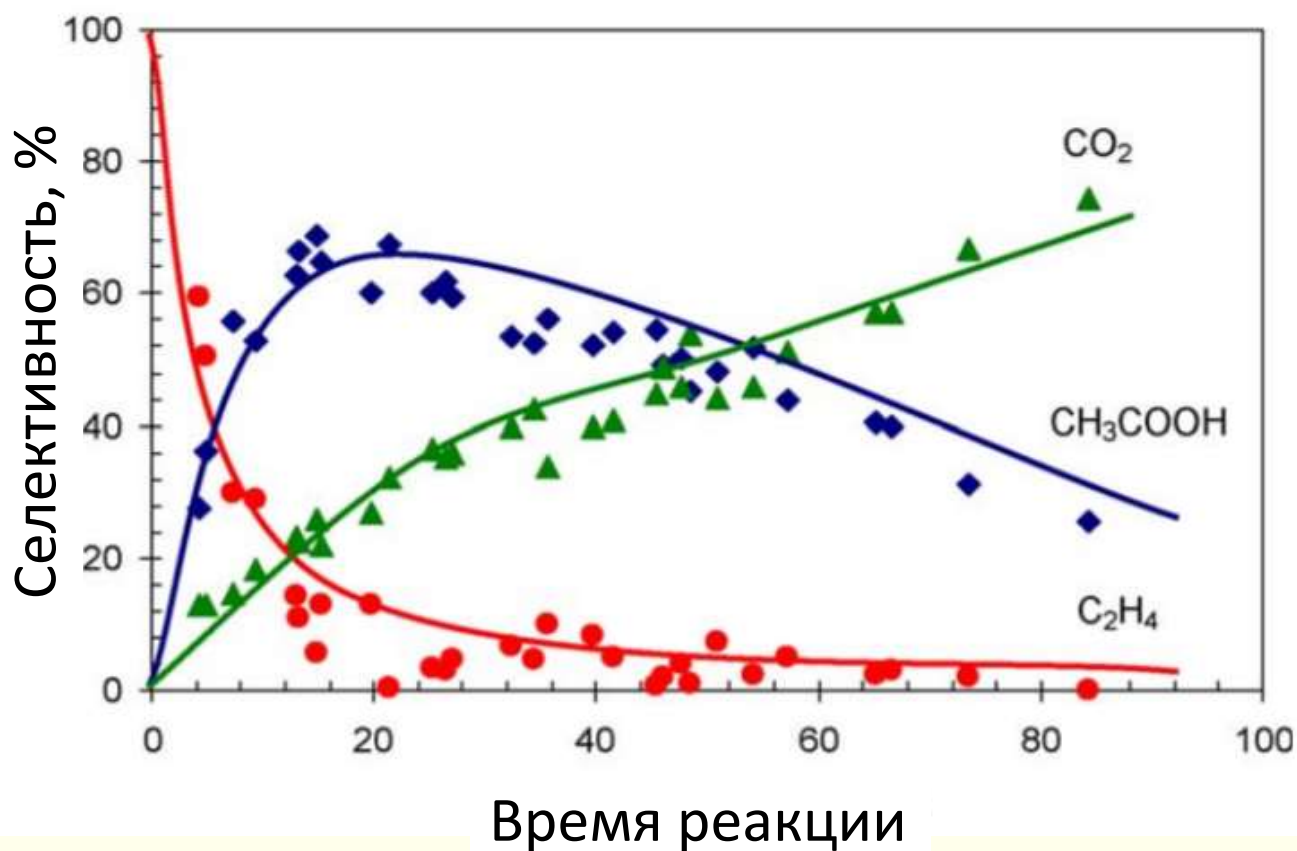
$$r_2 = k_2[\text{Ph}^*_2]p_{H_2}^{3/2}$$

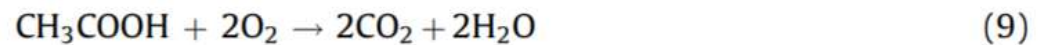
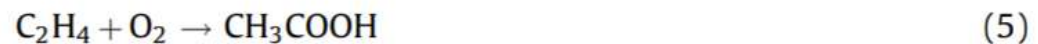
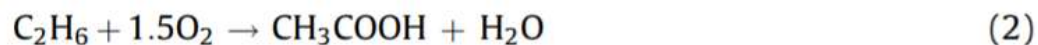
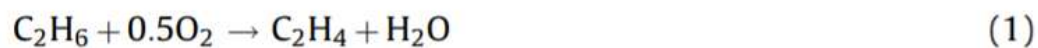
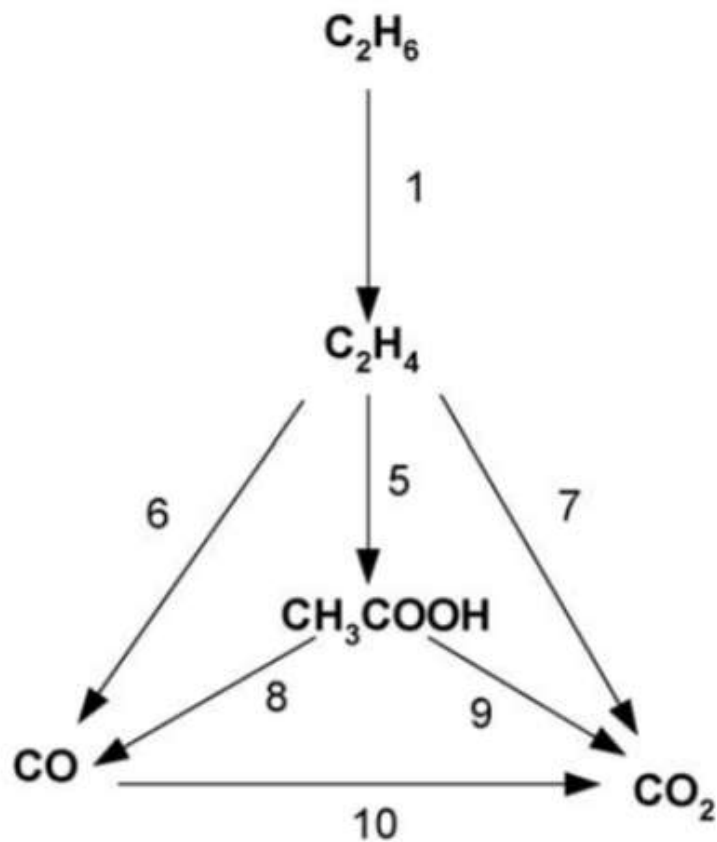
$$r_3 = k_3[\text{St}^*_2]p_{H_2}$$



Этилен – первичный продукт







Кинетические уравнения, полученные из модельной схемы

33

At site Z: Ethane to ethylene

$$r_{1a} = \frac{k_b k_{1a} C_{C_2H_6} (A_1 C_{O_2})^{1/2}}{\left\{ v_1 k_{1a} C_{C_2H_6} \left[1 + (A_1 C_{O_2})^{1/2} + (K_3 C_{H_2O})^{1/2} (A_1 C_{O_2})^{1/4} (1 + K_4 C_{H_2O}) \right] + k_b (A_1 C_{O_2})^{1/2} \right\}}$$

where $A_1 = (K_1 K_2)$

At site X: Ethylene oxidation

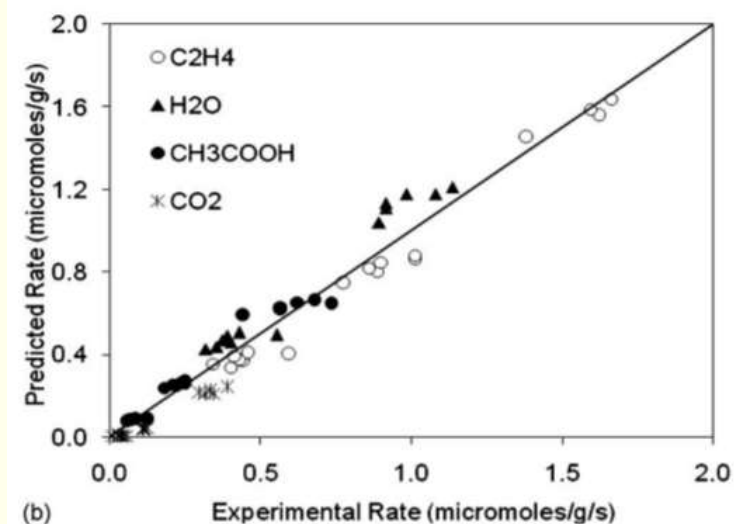
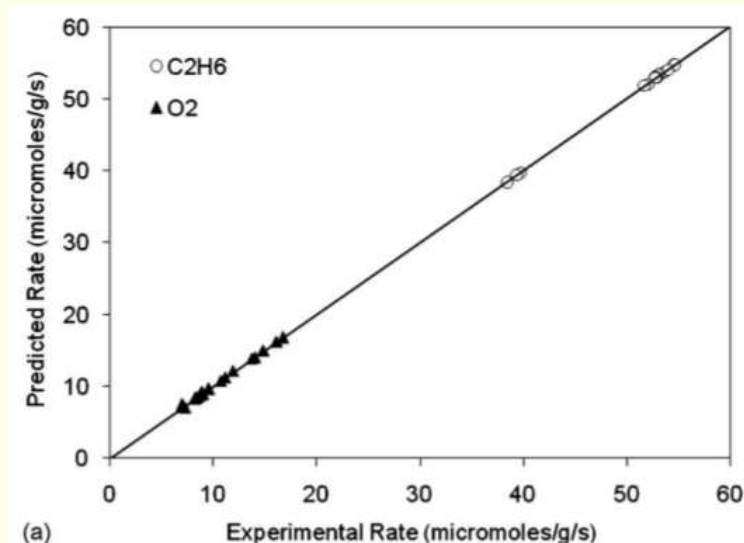
$$r_{5a} = \frac{k_{5a} K_{13} C_{C_2H_4} (A_2 C_{O_2})^{1/2}}{1 + (A_2 C_{O_2})^{1/2} \left[1 + K_{13} C_{C_2H_4} + K_{24} C_{CH_3COOH} + \sqrt{K_{12} C_{H_2O} (A_2 C_{O_2})^{-1/4} (1 + K_{14} C_{H_2O})} \right]}$$

$$r_{5b} = \frac{k_{5b} K_{13} C_{C_2H_4} (K_{12} C_{H_2O})^{1/2} (A_2 C_{O_2})^{1/2}}{1 + (A_2 C_{O_2})^{1/2} \left[1 + K_{13} C_{C_2H_4} + K_{24} C_{CH_3COOH} + \sqrt{K_{12} C_{H_2O} (A_2 C_{O_2})^{-1/4} (1 + K_{14} C_{H_2O})} \right]}$$

$r_5 = r_{5a} + r_{5b}$, where $A_2 = (K_{10} K_{11})$

$$r_7 = \frac{k_7 K_{13} C_{C_2H_4} (A_2 C_{O_2})}{\left\{ 1 + (A_2 C_{O_2})^{1/2} \left[1 + K_{13} C_{C_2H_4} + K_{24} C_{CH_3COOH} + \sqrt{K_{12} C_{H_2O} (A_2 C_{O_2})^{-1/4} (1 + K_{14} C_{H_2O})} \right] \right\}^2}$$

$$r_9 = \frac{k_9 K_{24} C_{CH_3COOH} (A_2 C_{O_2})}{\left\{ 1 + (A_2 C_{O_2})^{1/2} \left[1 + K_{13} C_{C_2H_4} + K_{24} C_{CH_3COOH} + \sqrt{K_{12} C_{H_2O} (A_2 C_{O_2})^{-1/4} (1 + K_{14} C_{H_2O})} \right] \right\}^2}$$

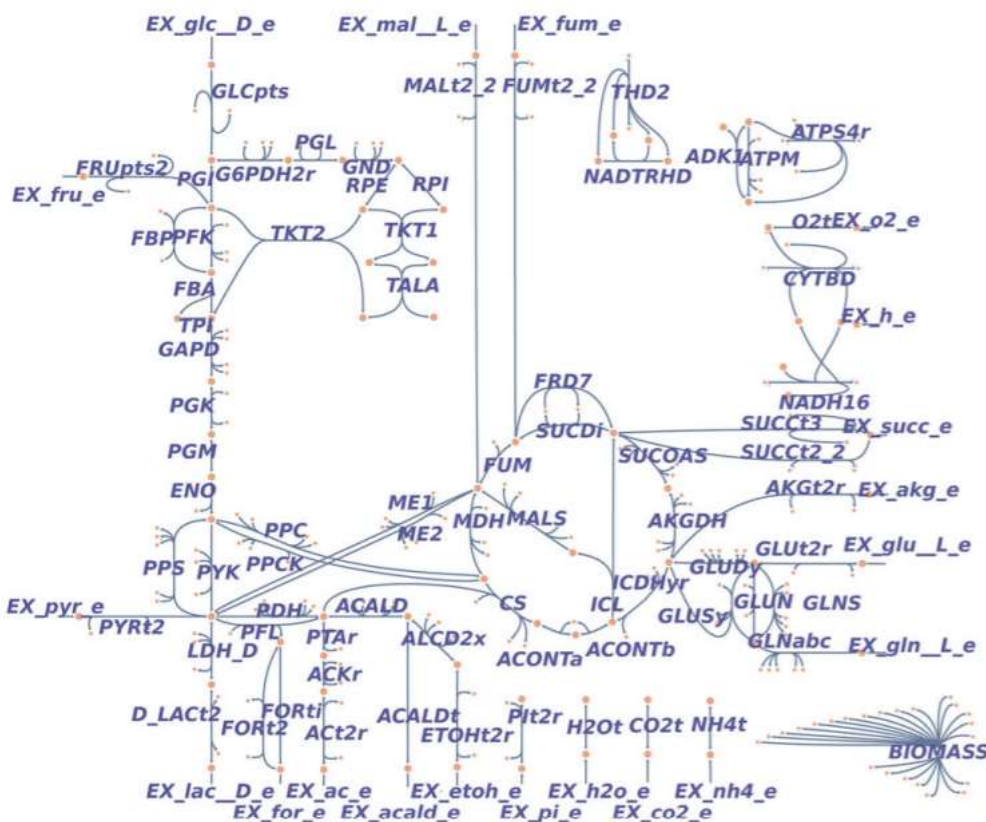


Анализ метаболических путей

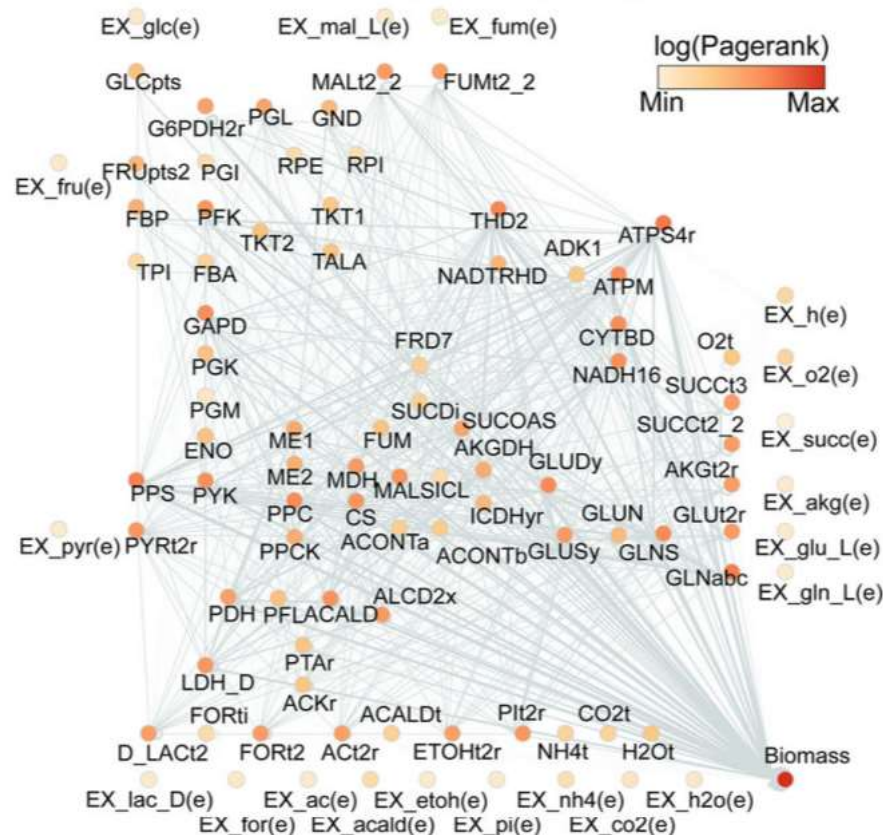
34

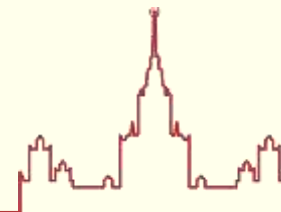
Метаболизм углерода кишечной палочки и гепатоцитов человека

A *E. coli* core metabolism



B Reaction Adjacency Graph A

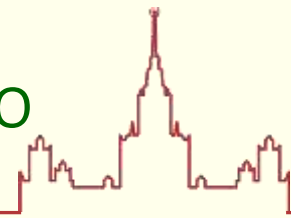




Расчеты по зависимости концентрации от времени

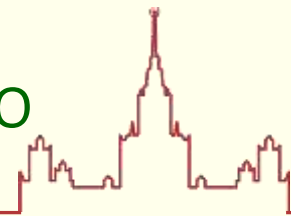
Определение механизмов химических реакций

Использование знаний о механизме на практике



Можем рассчитать:

- Сколько времени необходимо для протекания реакции
- Какую концентрацию выбрать, чтобы получить продукт за необходимое время
- Сколько продукта можно получить для заданного времени опыта
- Условия реакции: объем реактора, скорости подачи реагентов и т.д.



Уксусная кислота при 700°C разлагается по механизму реакции первого порядка. При этой температуре значение константы скорости 0.45 мин⁻¹.

Сколько потребуется времени для разложения 90% кислоты?

$$kt = \ln \frac{C_0}{C}$$

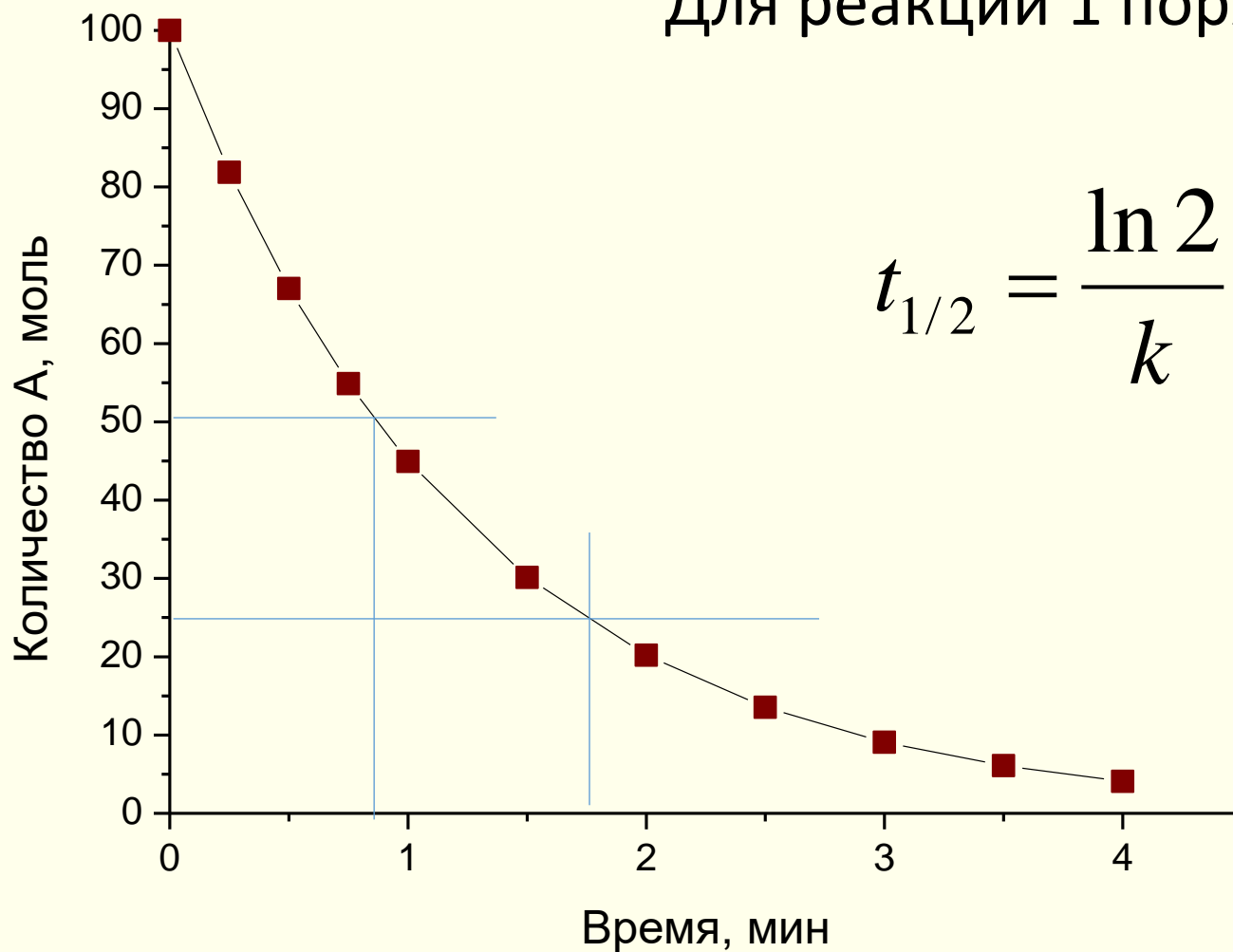
осталось 10%: $C = 0,1 \cdot C_0$

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{0.45} \cdot \ln \frac{C_0}{0.1 \cdot C_0} = 5.1 \text{ мин}$$

Период полупревращения

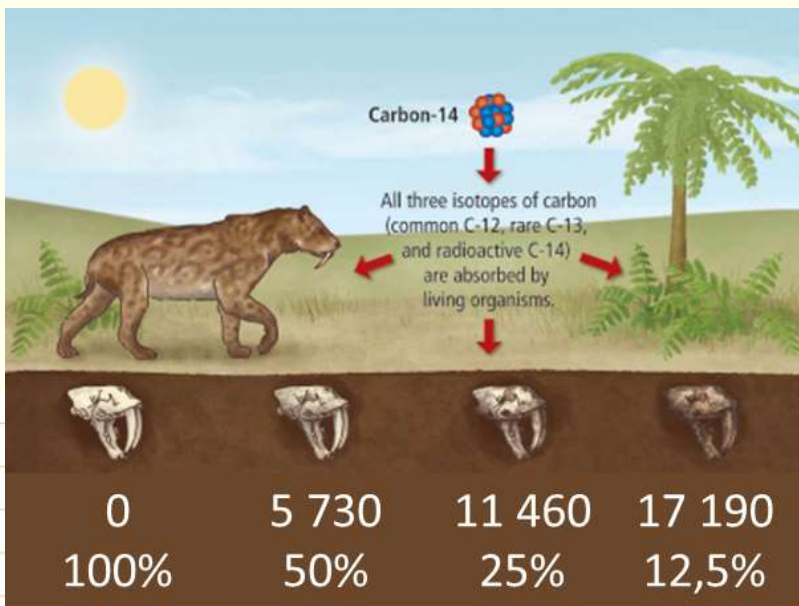
Для реакции 1 порядка:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

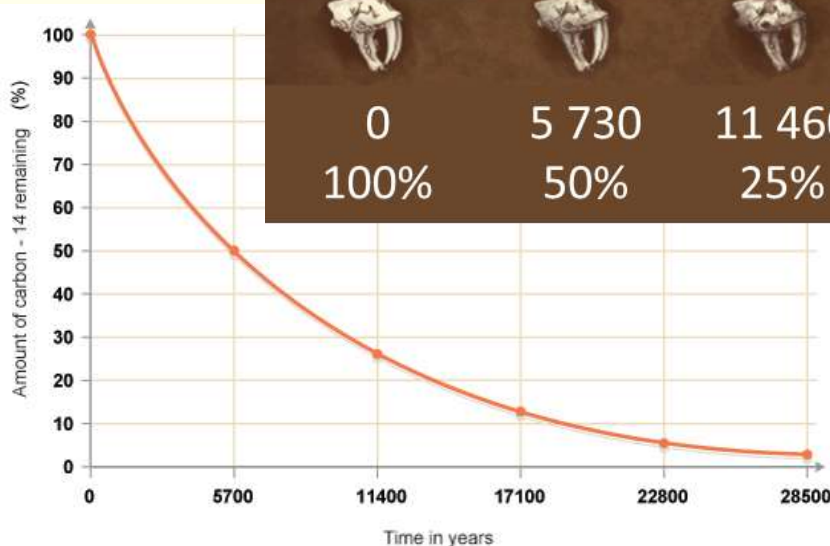


Радиоуглеродное датирование

39

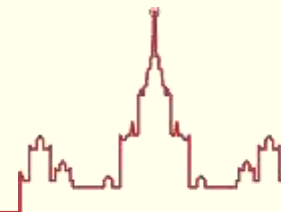


Уиллард Франк Либби
(1908 – 1980)



Нобелевская премия по химии 1960 года.

«За введение метода использования углерода-14 для определения возраста в археологии, геологии, геофизике и других областях науки»



2020 год

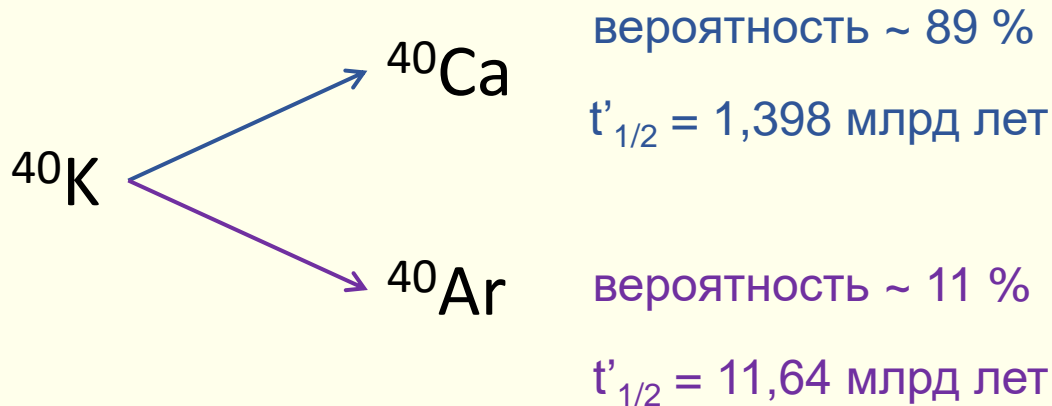
Новая калибровка (IntCal20) соотношения $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$ с использованием годовых колец, слоев донных отложений и других образцов

"The IntCal20 Approach to Radiocarbon Calibration Curve Construction: A New Methodology Using Bayesian Splines and Errors-in-Variables".
Radiocarbon. 2020. 62 (4): 821–863

Калий-аргоновый метод

Возраст магматической породы

изотоп ^{40}K (содержание 0,012 %)

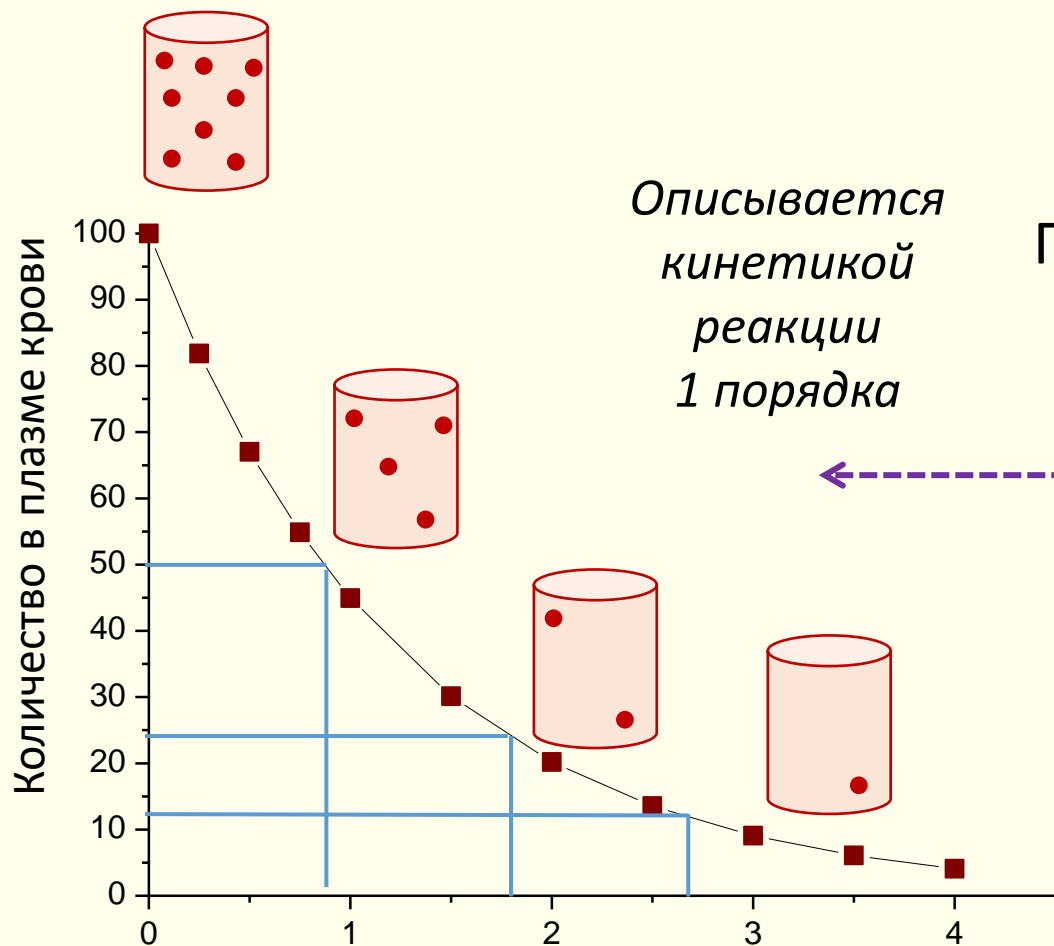


$$t = \frac{1}{k_{Ca} + k_{Ar}} \ln \left[\frac{k_{Ca} + k_{Ar}}{k_{Ar}} \cdot \frac{C_{Ar}}{C_K} + 1 \right]$$

Расчет дозирования лекарственных препаратов

42

Пути выведения лекарств



Почки

ЖКТ

Легкие

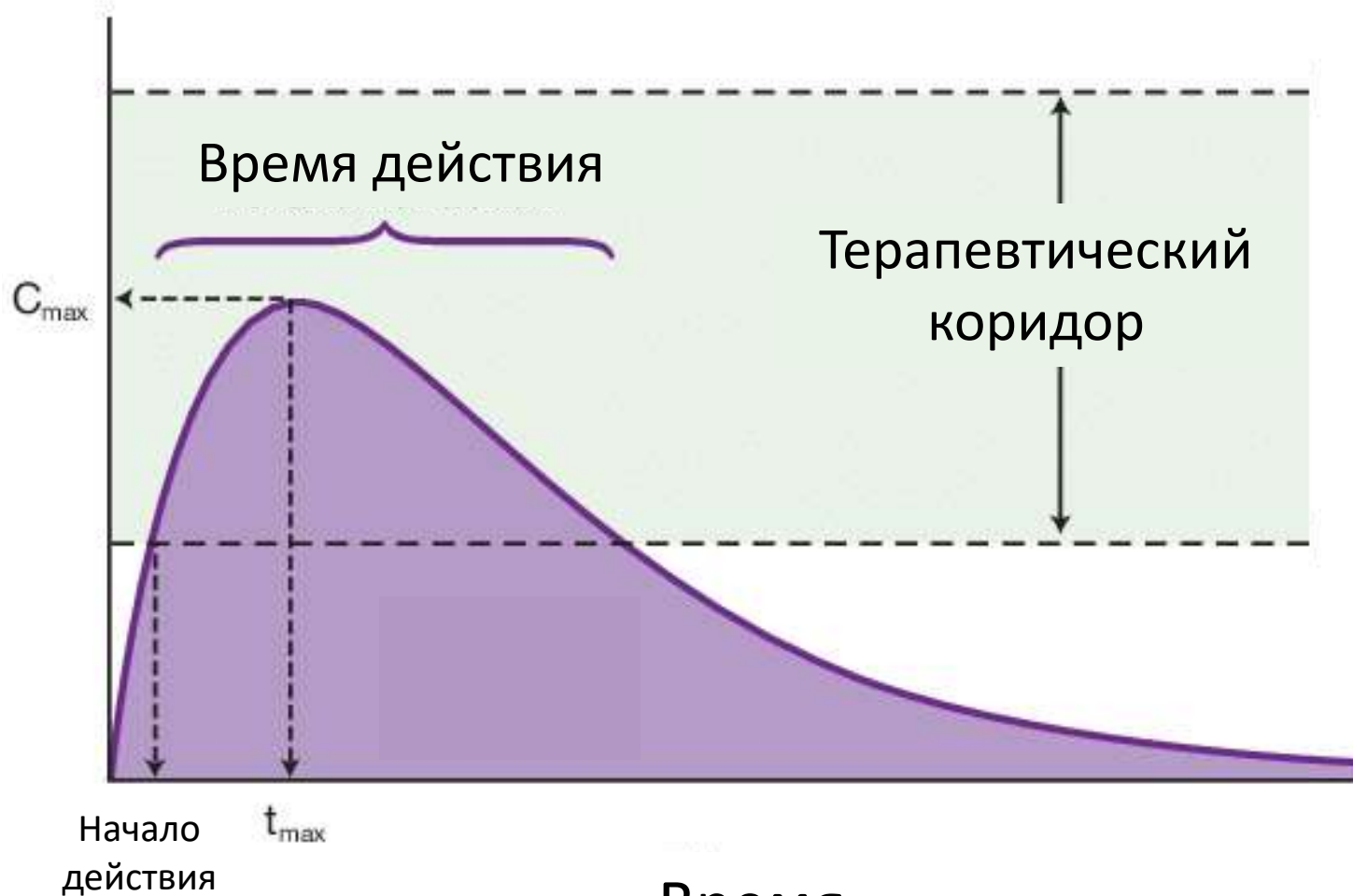
Потовые железы

Печень

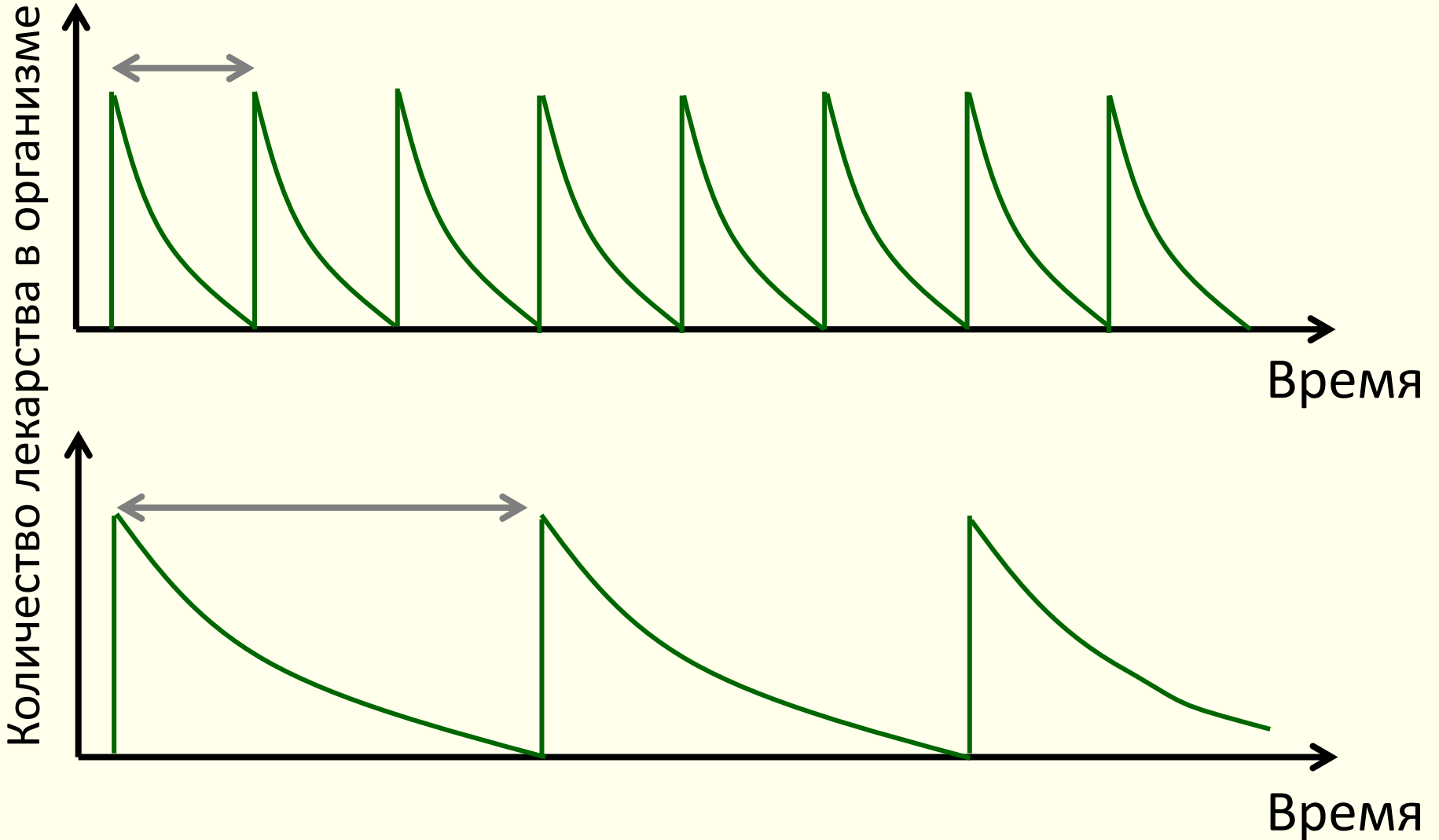
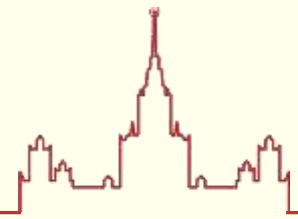
Однократный прием ЛС

43

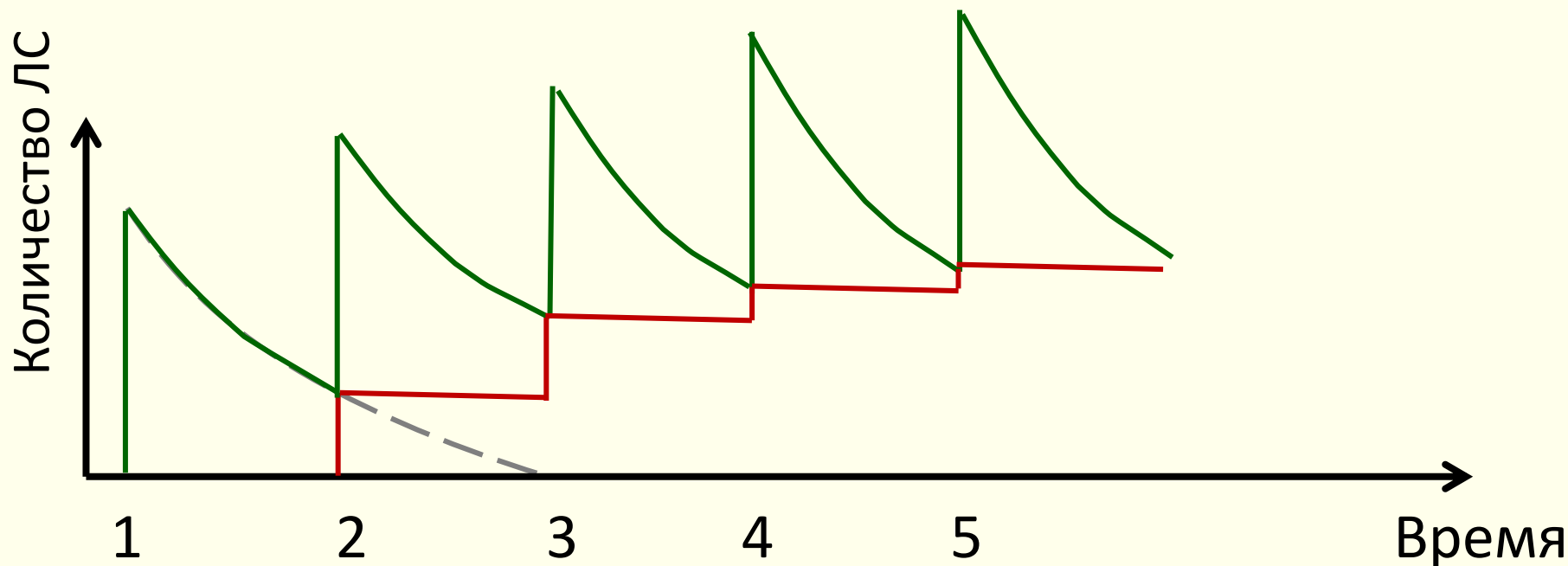
Концентрация в плазме крови



Дискретное введение препарата



Дискретное введение препарата



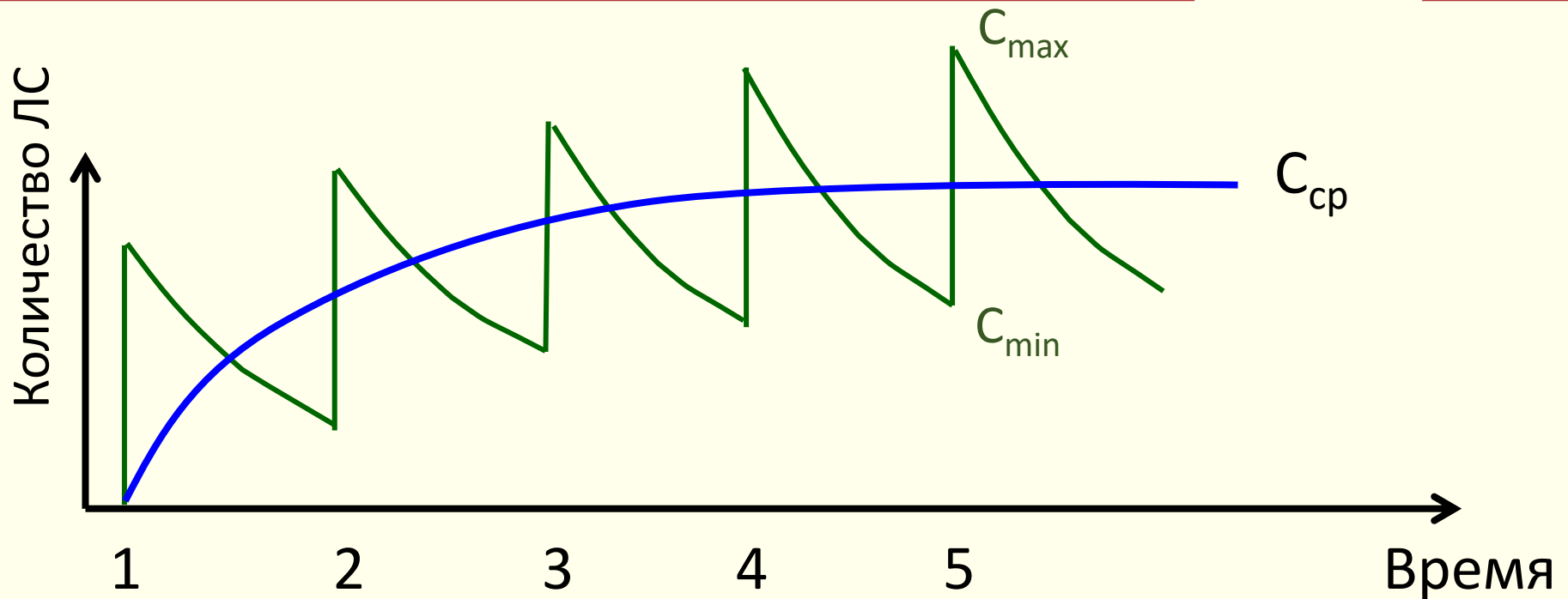
После первого $t_{1/2}$ (1-я доза ЛС) = 50%

второго $t_{1/2}$ (2-я доза ЛС) = 25%+50% = 75%

третьего $t_{1/2}$ (3-я доза ЛС) = 12,5%+25%+50% = 87,5%

четвертого $t_{1/2}$ (4-я доза ЛС) = 6,25%+12,5%+25%+50% = 93,75%

Дискретное введение препарата



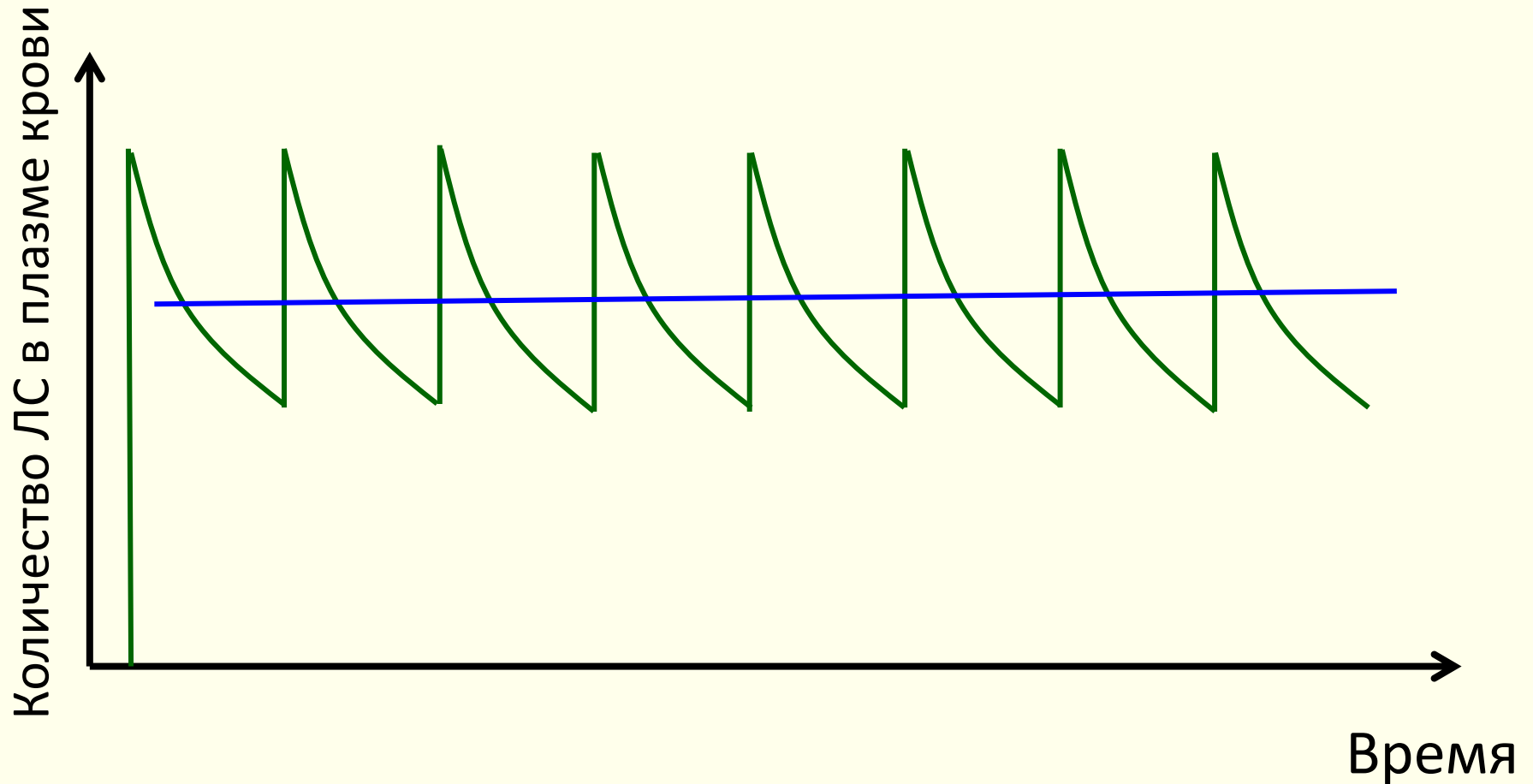
C_{cp} достигается через 4-5 периодов $t_{1/2}$

Время достижения C_{cp} не зависит от дозы ЛС

C_{max}/C_{min} – колебания концентрации –
прямо пропорционально $\Delta t/t_{1/2}$

Дискретное введение препарата

48



Современные подходы к получению кинетических данных

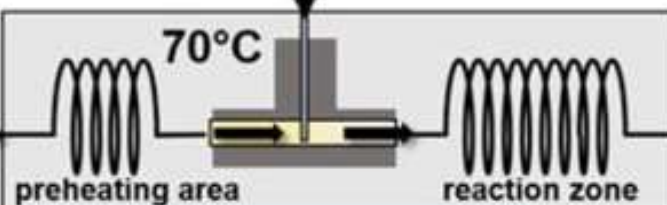
49

N-изопропил
акриламид

NIPAM/BIS

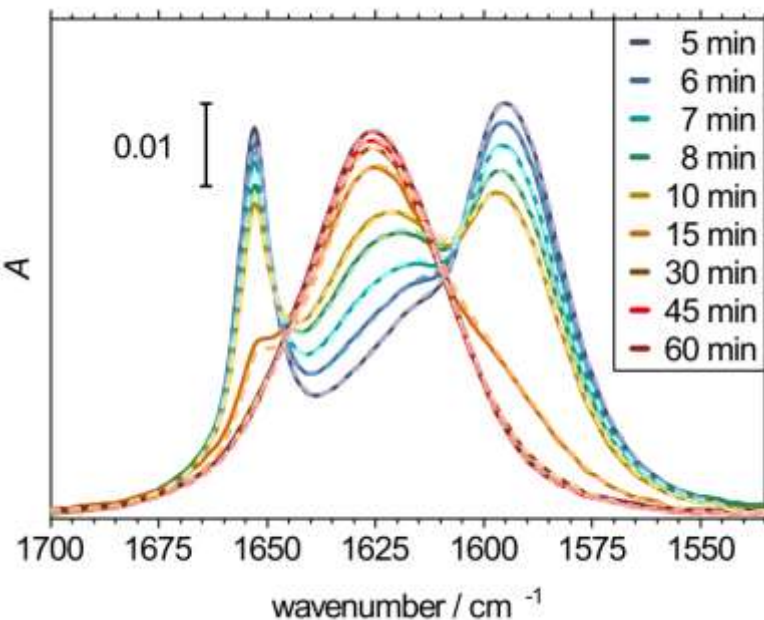
APS

персульфат аммония



содержание мономера
ИКДО (*in situ*)

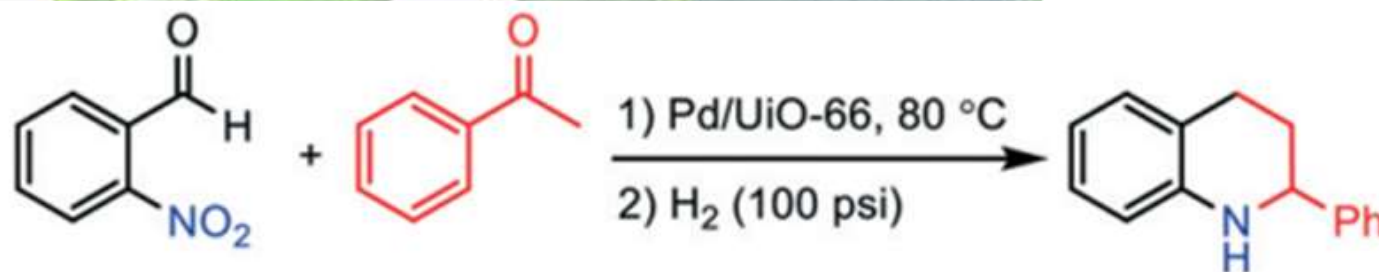
кинетическая кривая



Определение промежуточных соединений

50

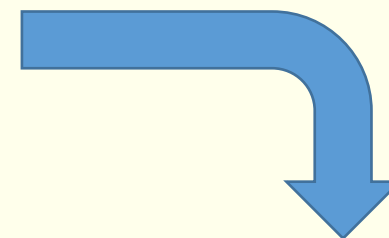
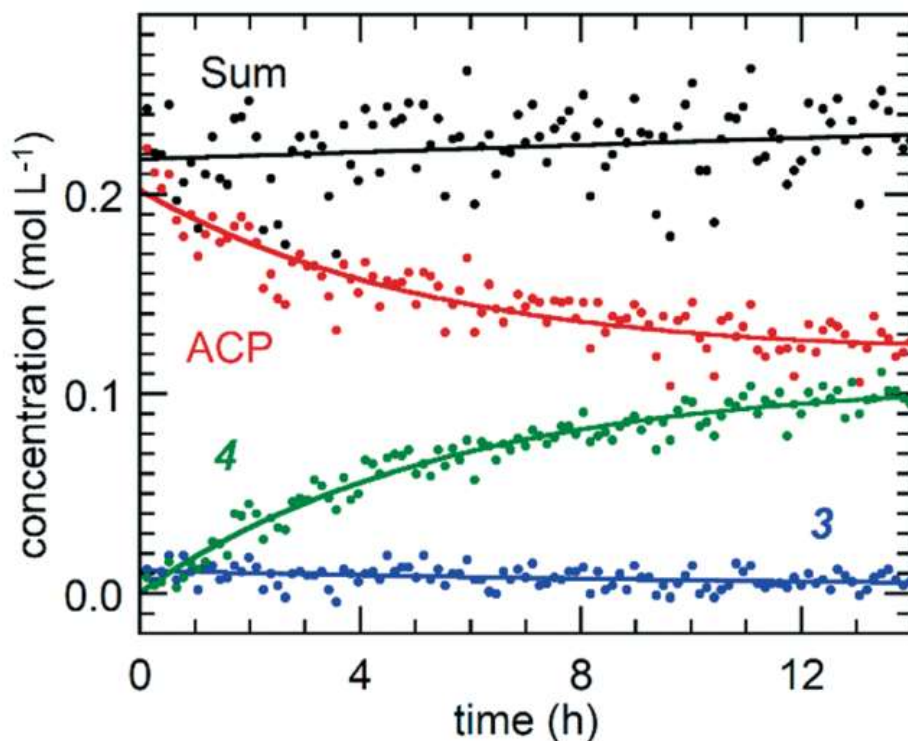
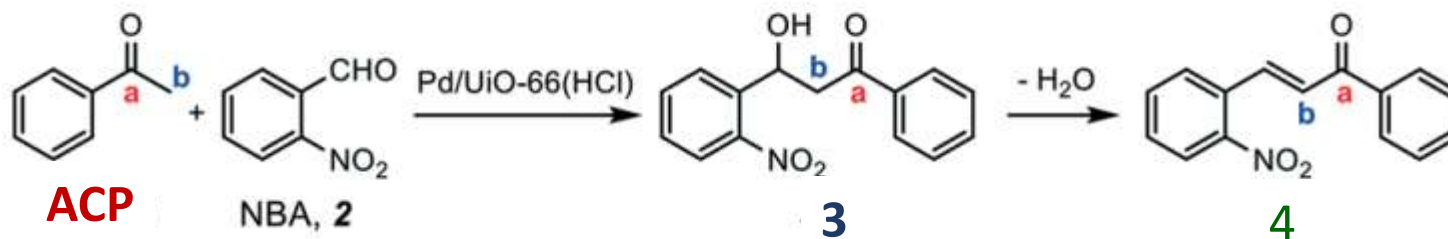
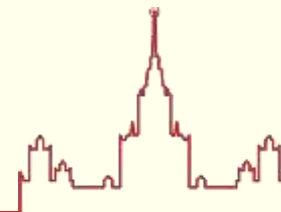
конденсация
Кляйзена-Шмидта



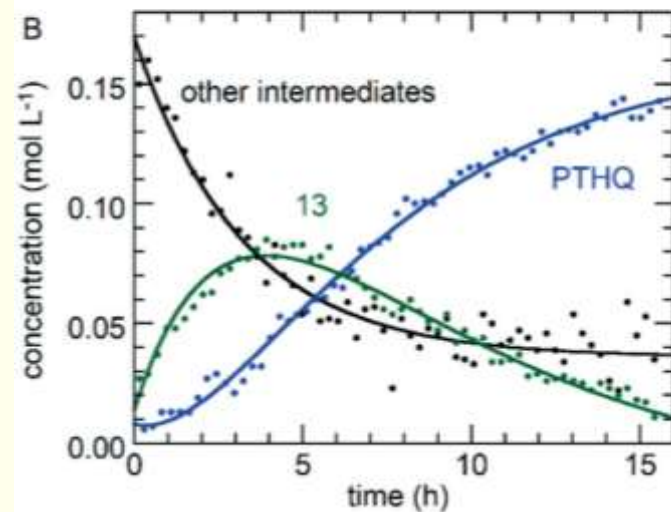
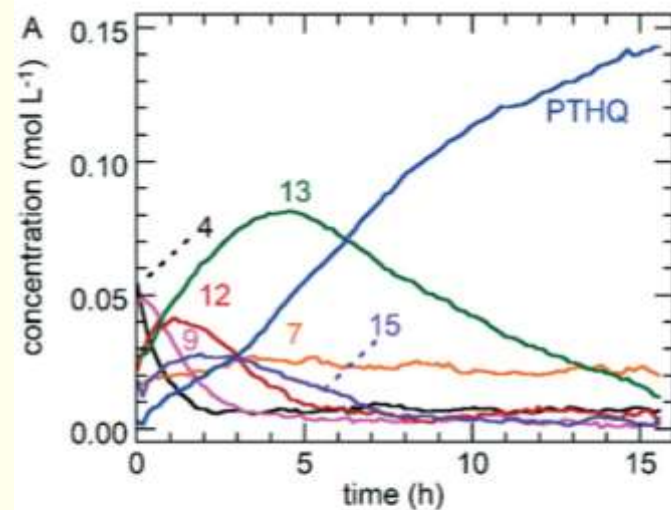
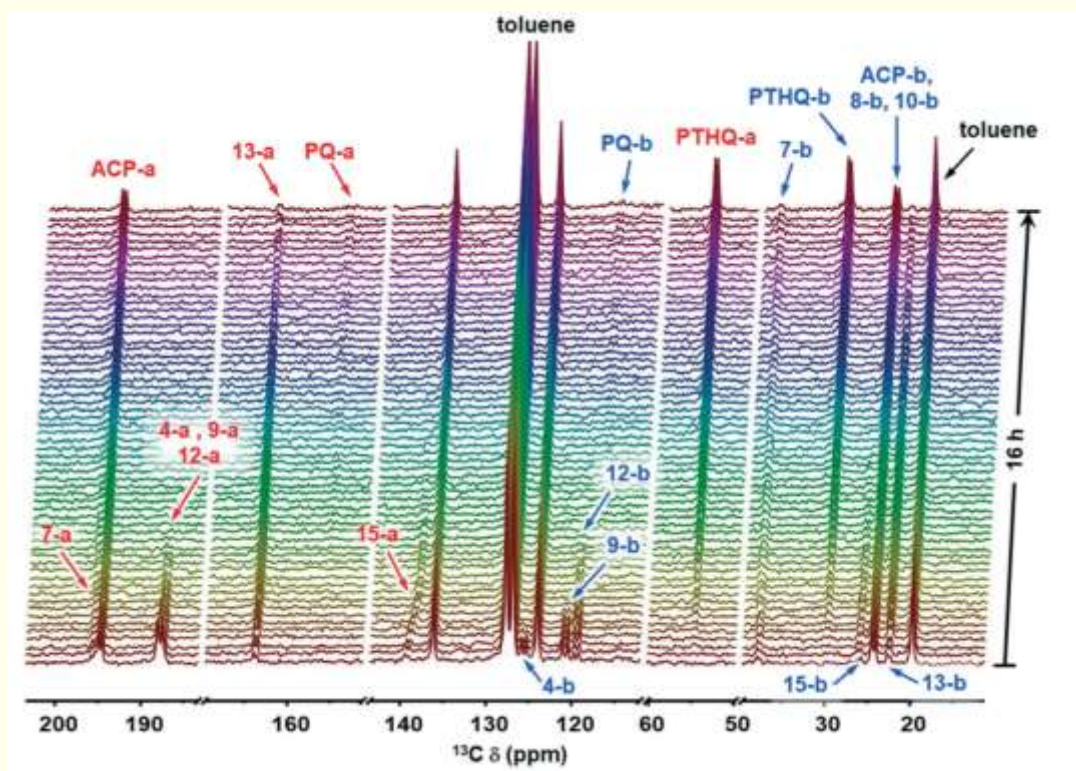
Определение промежуточных соединений

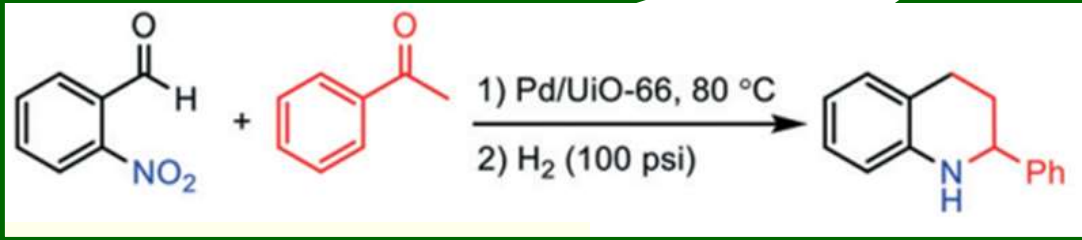
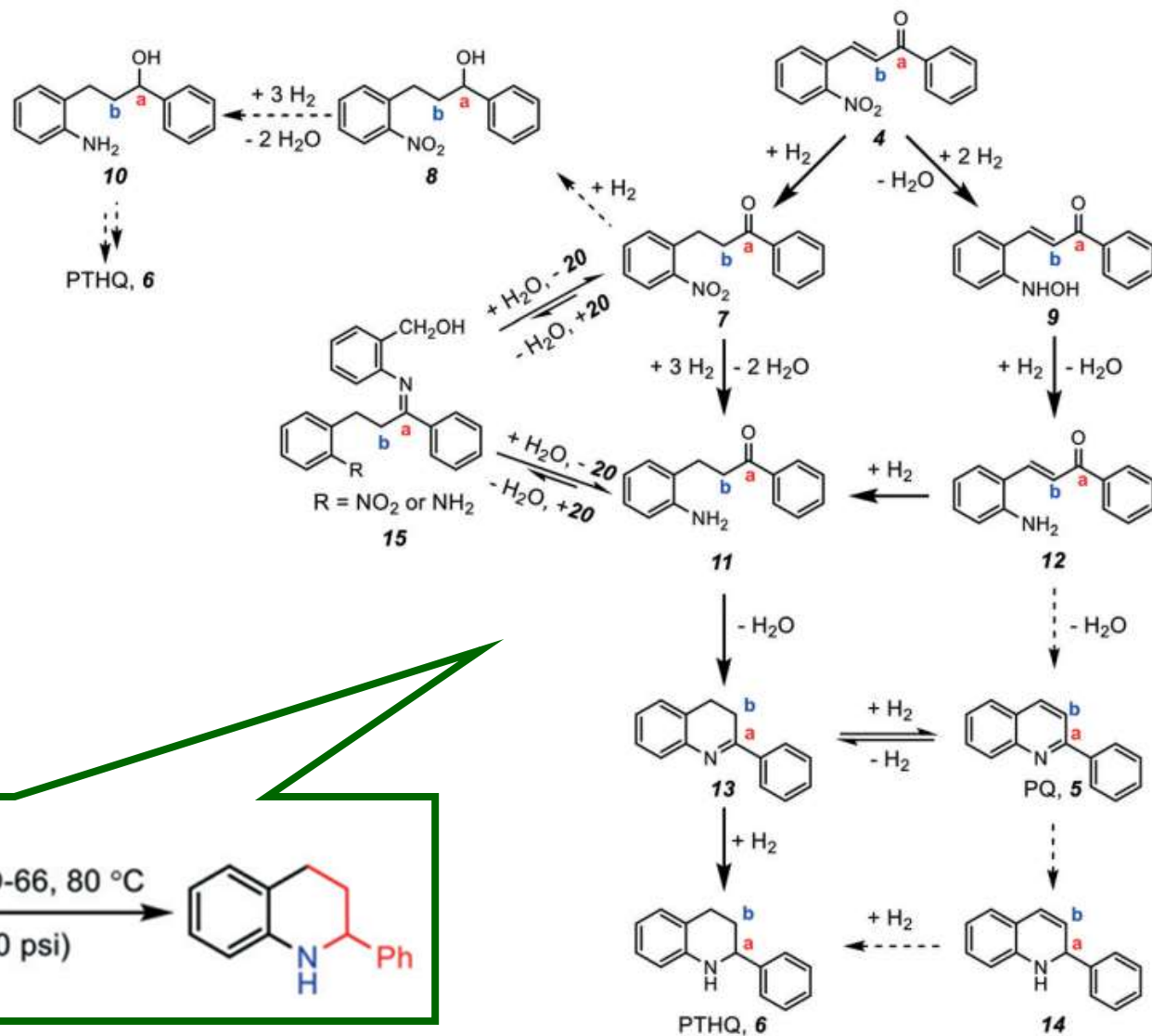
operando ЯМР

51



повышение температуры
подача H₂





Как повлиять на скорость реакции?

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \boxed{k} \cdot \boxed{[A]^m}$$

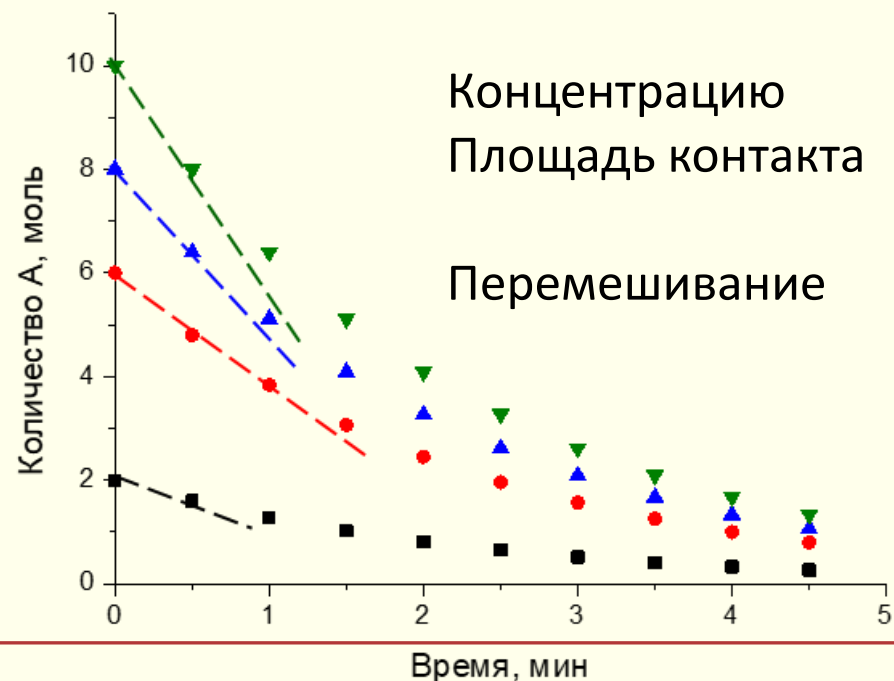
Изменить
константу скорости:

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

Температура

E_A (катализатор)

Изменять:



Влияние площади контакта

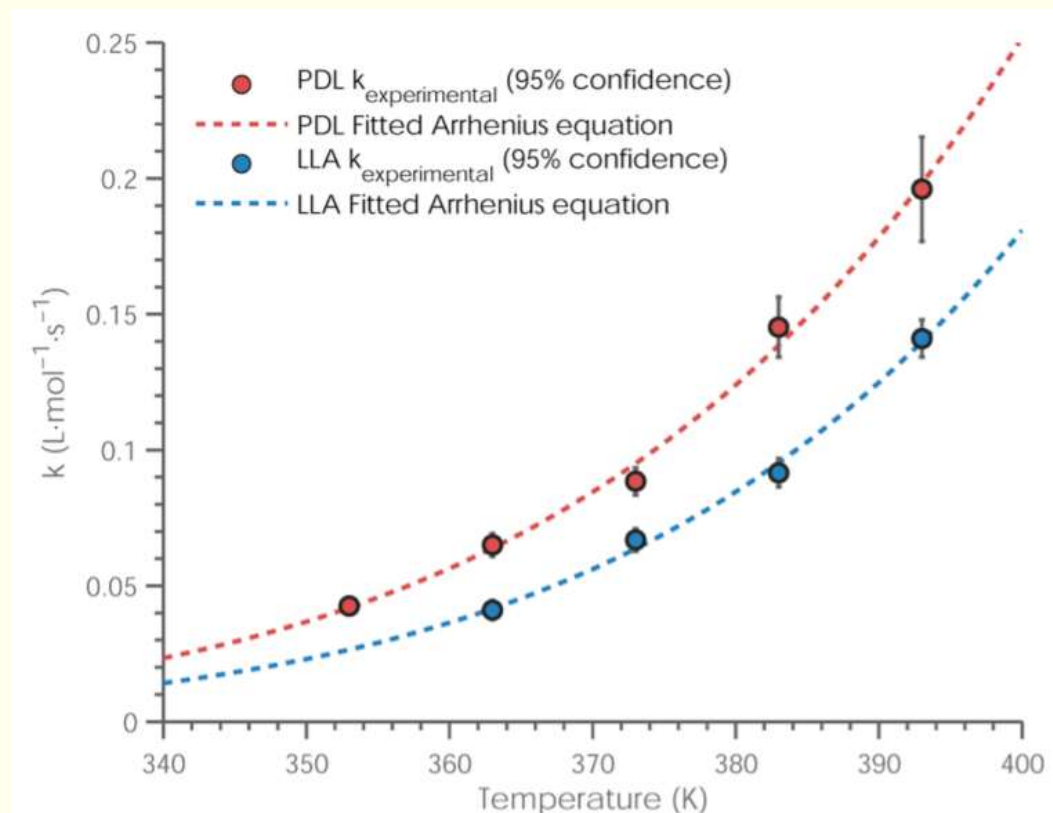
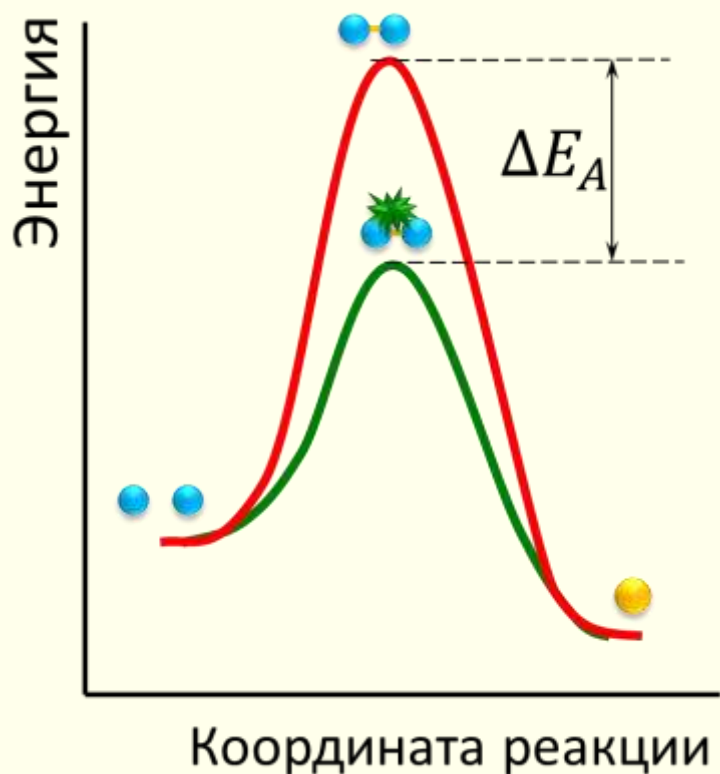
55



Изменение константы скорости

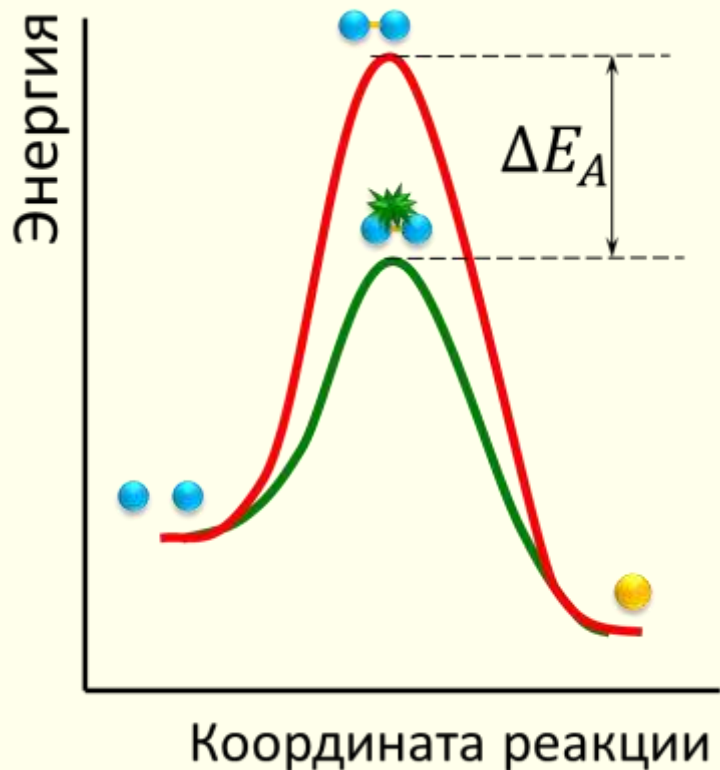
56

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



Катализ: новый путь реакции

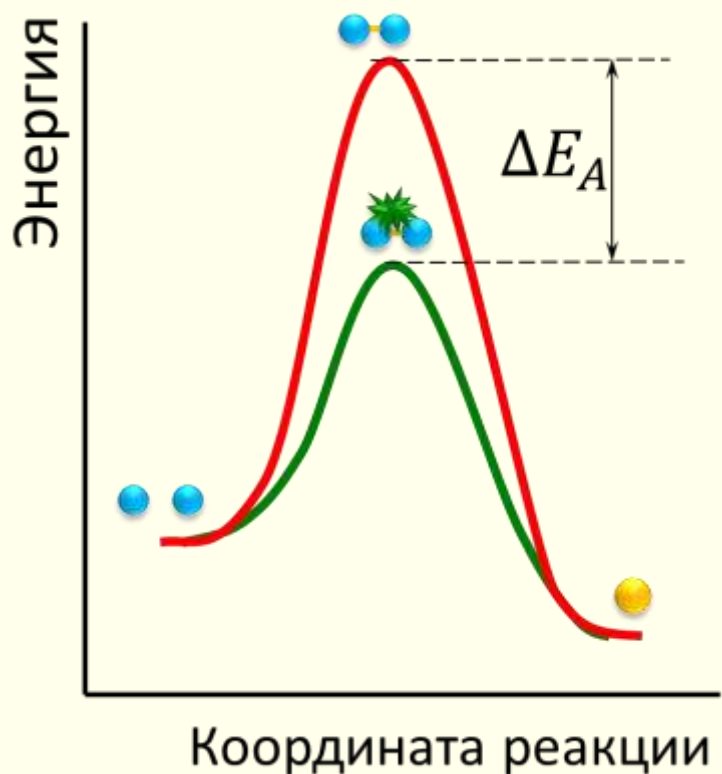
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$



Катализ – изменение скорости химической реакции под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающий в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих свой химический состав после каждого цикла взаимодействия.

Катализ: новый путь реакции

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



$$\frac{k_{\text{кат}}}{k} = \frac{e^{-\left(E_{A,\text{кат}}/RT\right)}}{e^{-\left(E_A/RT\right)}} = e^{\frac{E_A - E_{A,\text{кат}}}{RT}}$$

$$E_A > E_{A,\text{кат}}$$

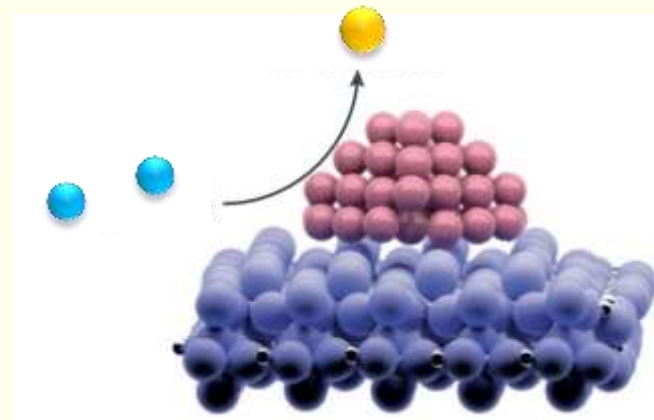
$$k < k_{\text{кат}}$$

Типы каталитических реакций

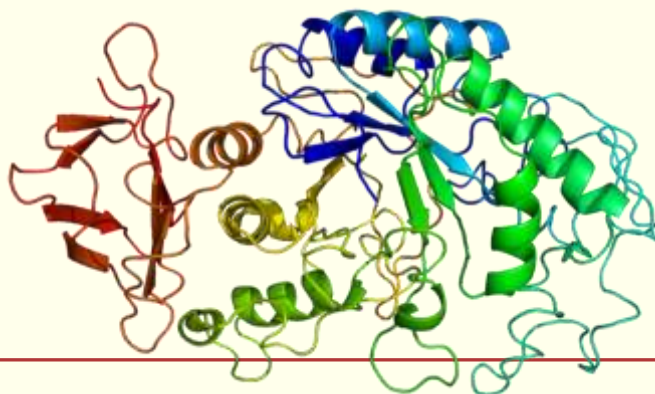
Гомогенный катализ



Гетерогенный катализ

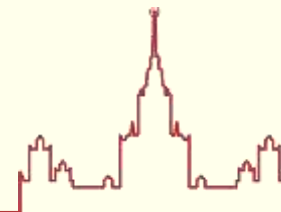


Ферментативный катализ

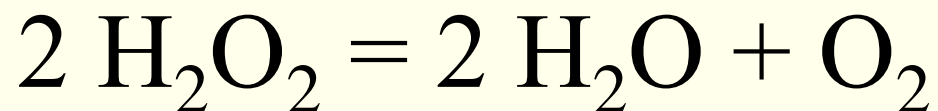


Каталитическое разложение пероксида водорода

60



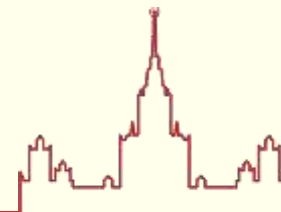
В водном растворе



	Катализатор				
	нет	I ⁻	Pt	Fe ³⁺	Каталаза
E _А , кДж/моль	73	56	48	42	7
r _{кат} /r	1,0	1,1·10 ³	2,3·10 ⁴	2,5·10 ⁵	3,0·10 ¹¹

Разложение пероксида водорода

61



MnO_2

PbO_2

Fe_2O_3

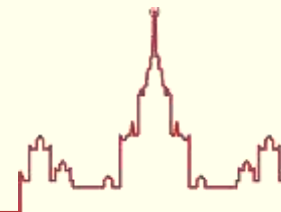
картофель

свежая печень

вареная печень

Разложение пероксида водорода

62



MnO_2

PbO_2

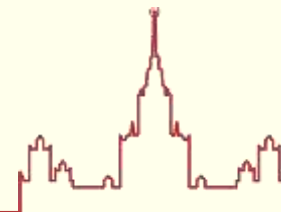
Fe_2O_3

картофель

свежая печень

вареная печень

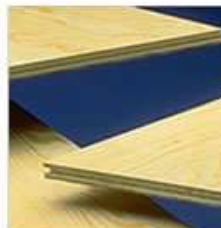
«Катализ» в нашей жизни



полипропилен



Adhesives



Carpeting



Cosmetics



Fertilizers



Paints



Rubber



Fabrics



Plastics

полистирол

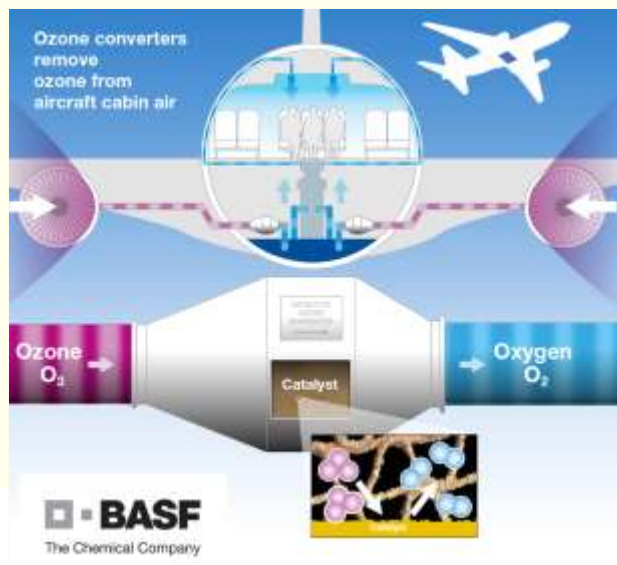


«Катализ» в нашей жизни

64

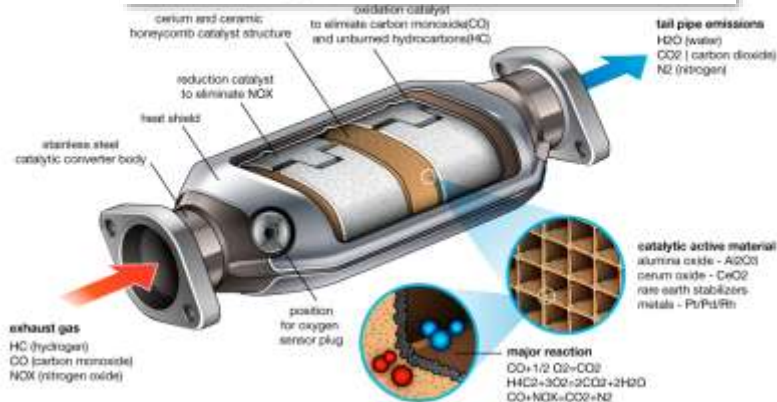
Каталитические конвертеры

Самолеты



Подводные лодки

Автомобили

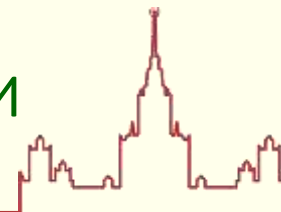


Нефтепереработка



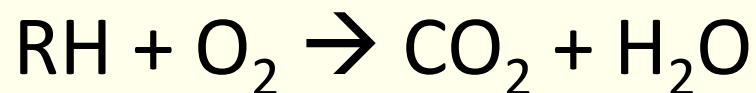
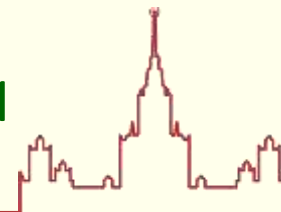
Хранение газов



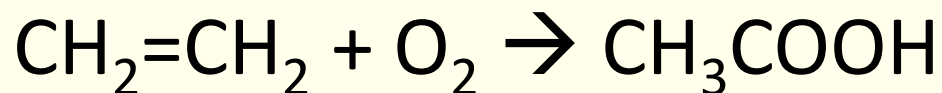
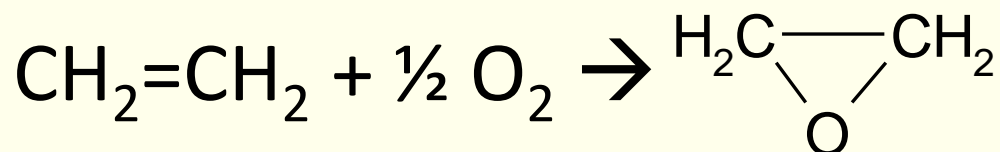
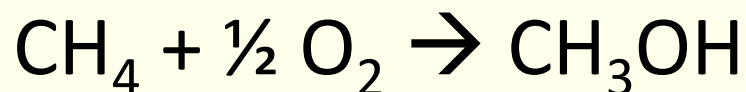


Зависимость селективности от природы катализатора:

$\text{CO} + \text{H}_2$	→	CH_4	Ni
	→	C_nH_{2n}	$\text{Co} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
	→	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Fe, Co, сплавы
	→	CH_3OH	$\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Cu/ZnO-Cr}_2\text{O}_3$
	→	HCHO	Cu
	→	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Co, Rh



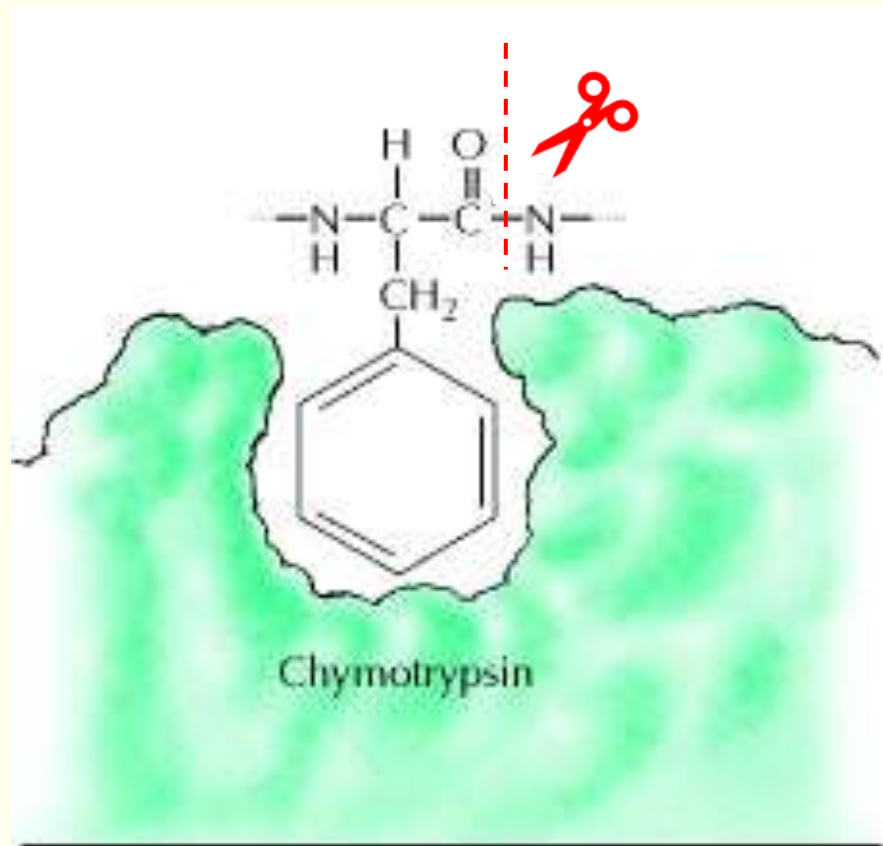
самый термодинамически
выгодный процесс



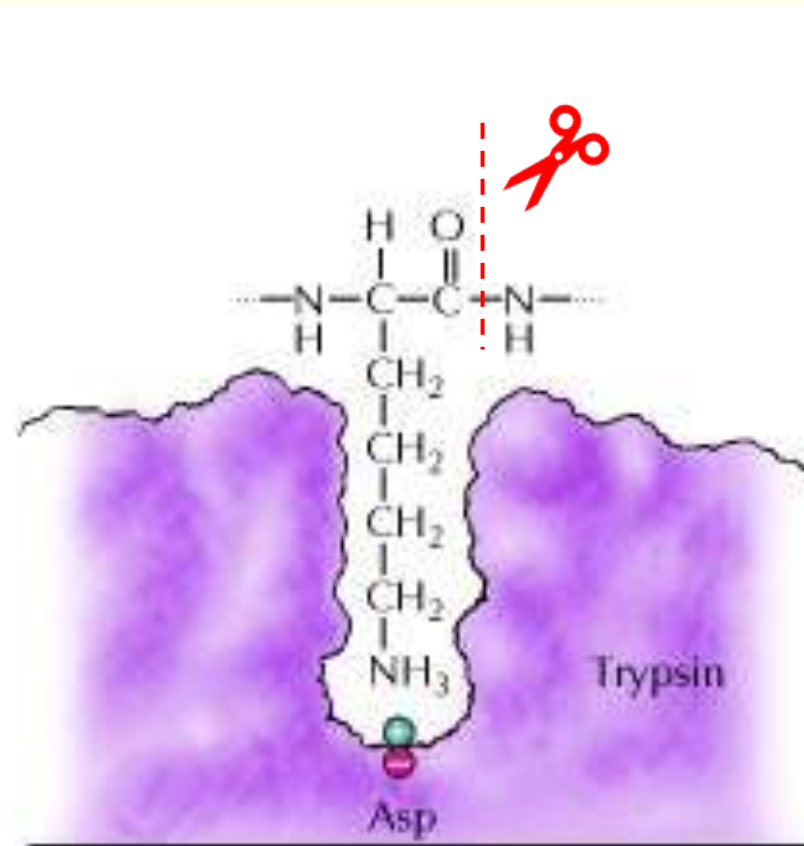
...

Каталитические
процессы промышленно
реализованы

Высокая селективность

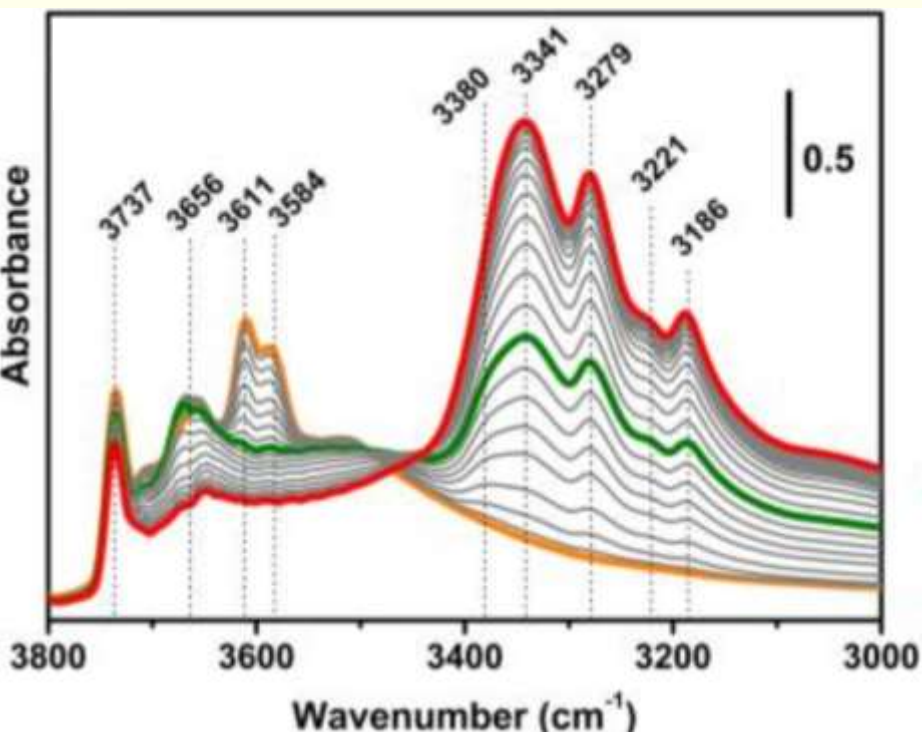


Гидрофобное взаимодействие

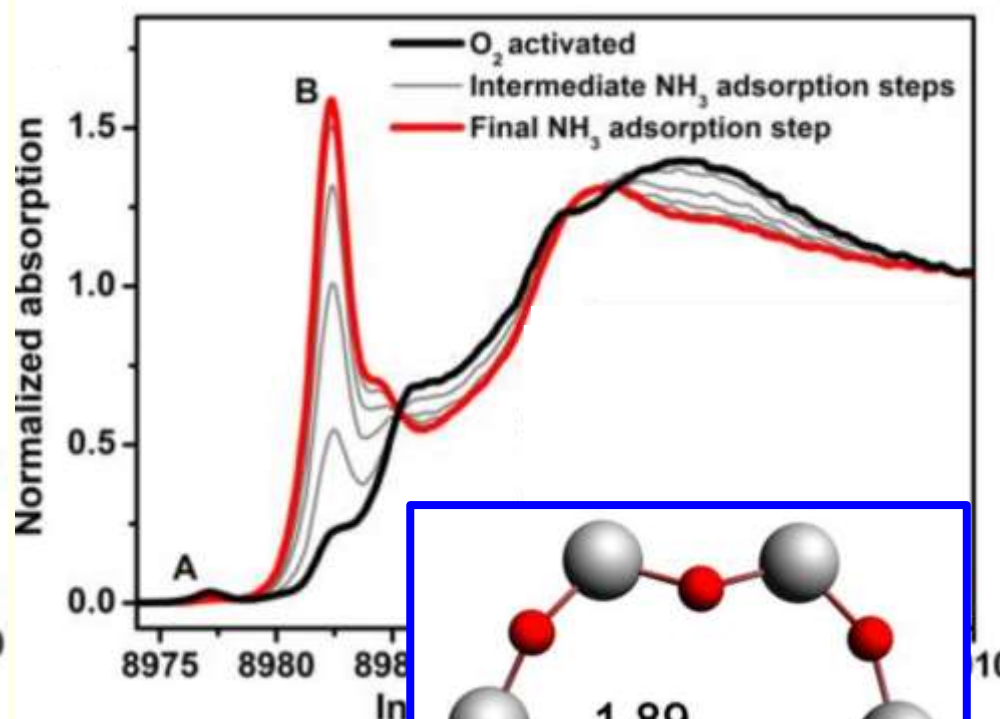


Ионное взаимодействие

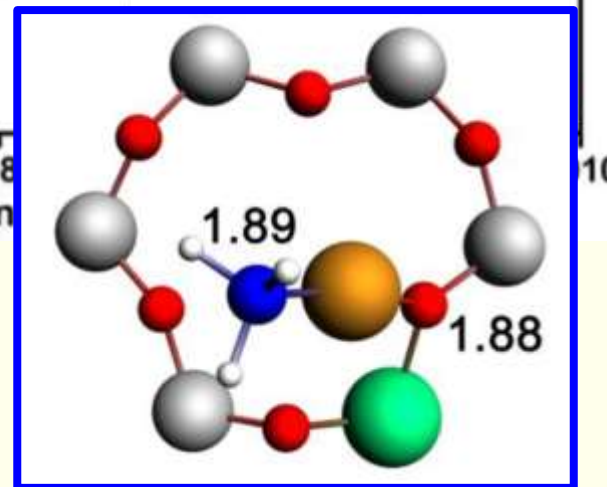
ИК-спектроскопия



XANES-спектроскопия

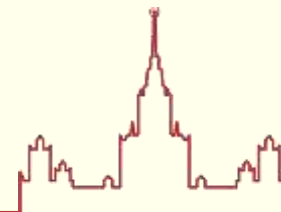


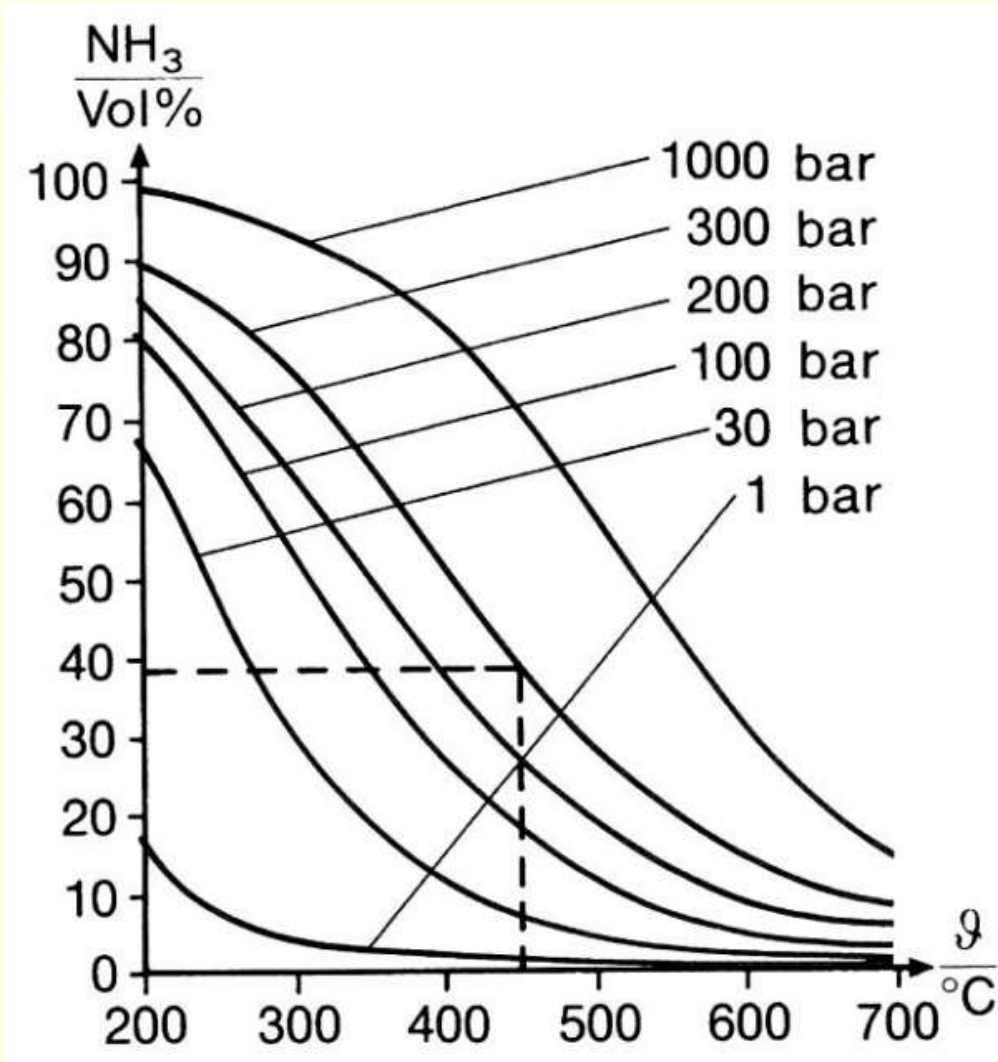
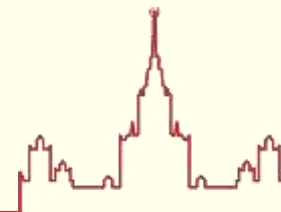
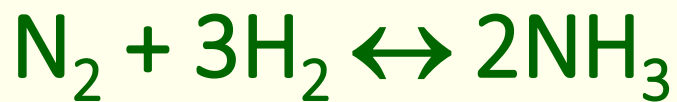
Координирование молекулы аммиака
с атомом меди



Гетерогенные катализаторы

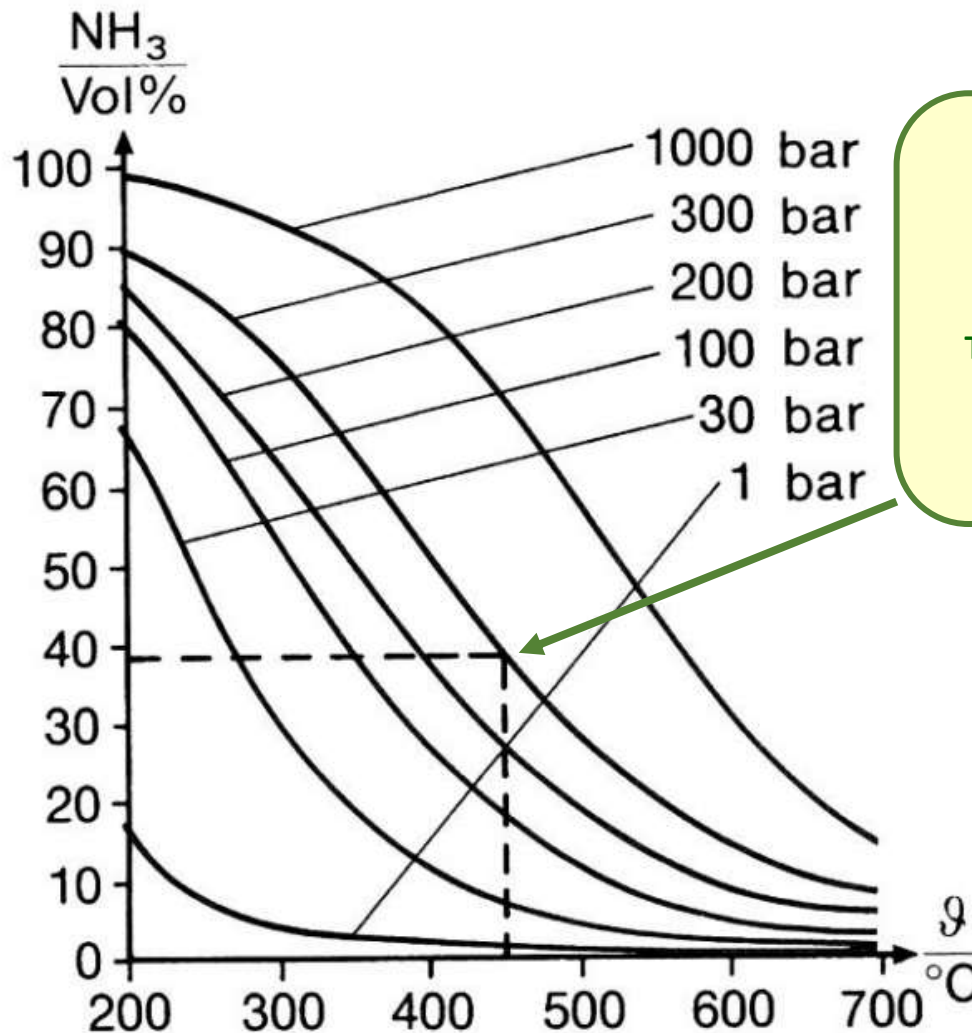
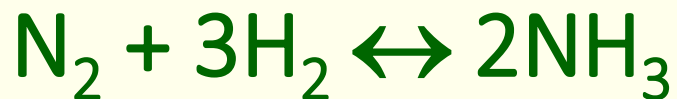
70





Высокий выход продукта
Реакция протекает очень медленно

Низкий выход продукта
Реакция протекает быстро



Решение проблемы:

«компромисс» между
термодинамикой и кинетикой
+
использование катализатора

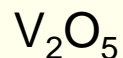
Высокий выход продукта
Реакция протекает очень медленно

Низкий выход продукта
Реакция протекает быстро

Окисление SO_2 (синтез серной кислоты)

73

Основной компонент катализатора:

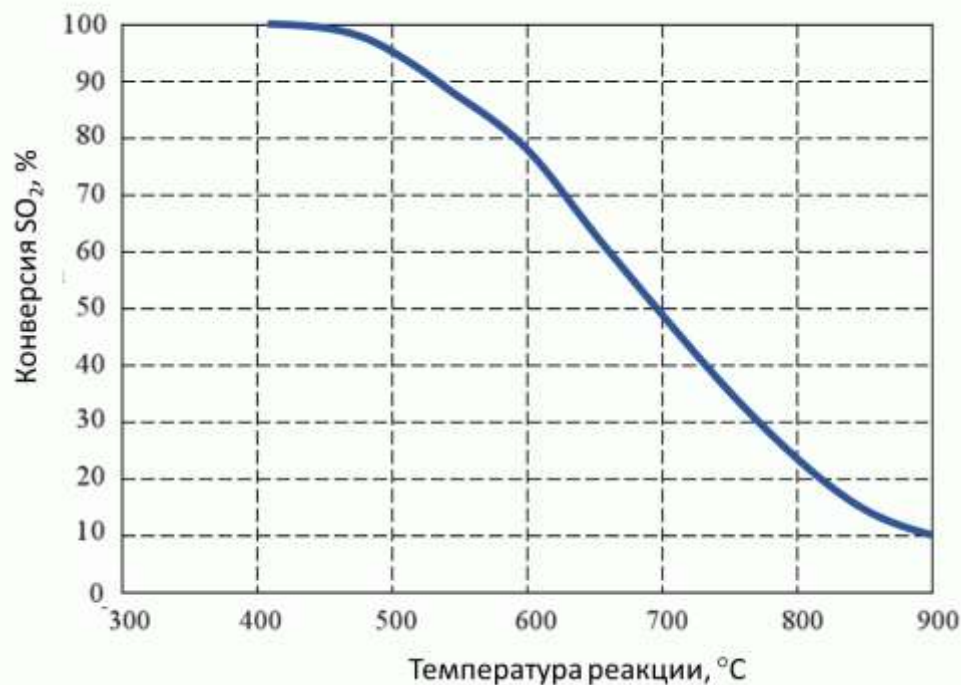


Оптимальные условия:

400 - 600°C, 1 атм

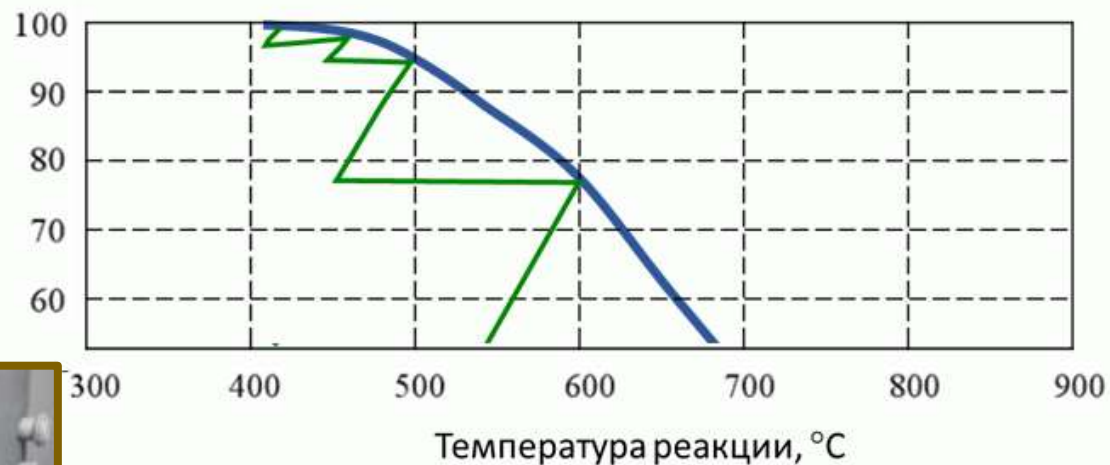
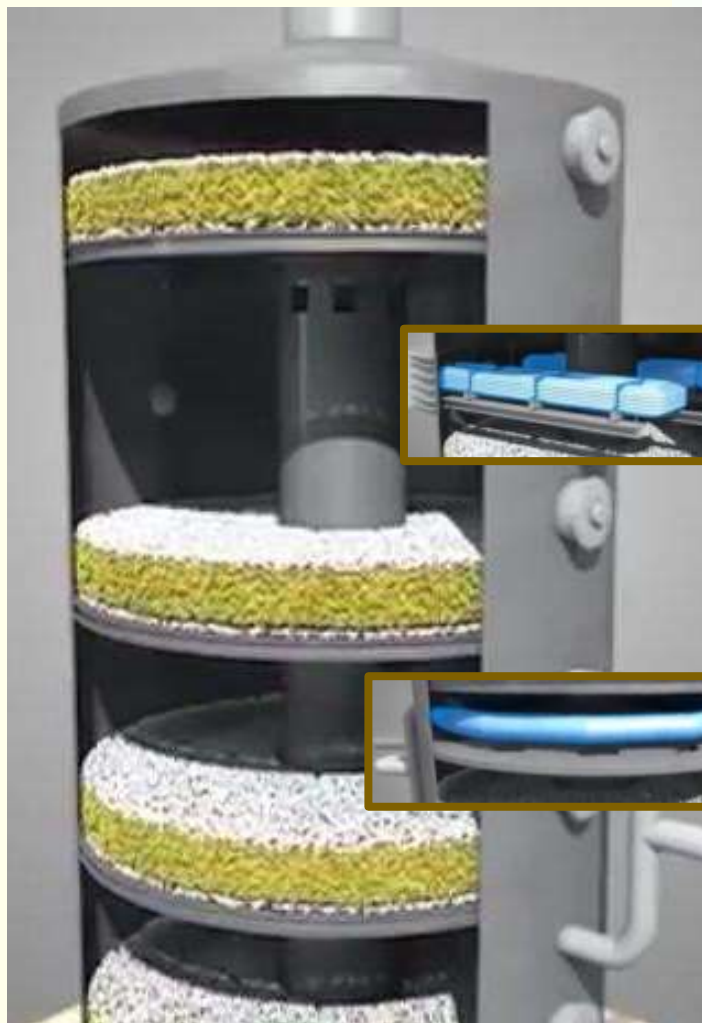
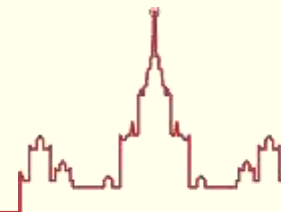
Проблемы:

- высокий тепловой эффект реакции
- повышение температуры снижает выход
- катализатор дезактивируется при температуре выше 600°C



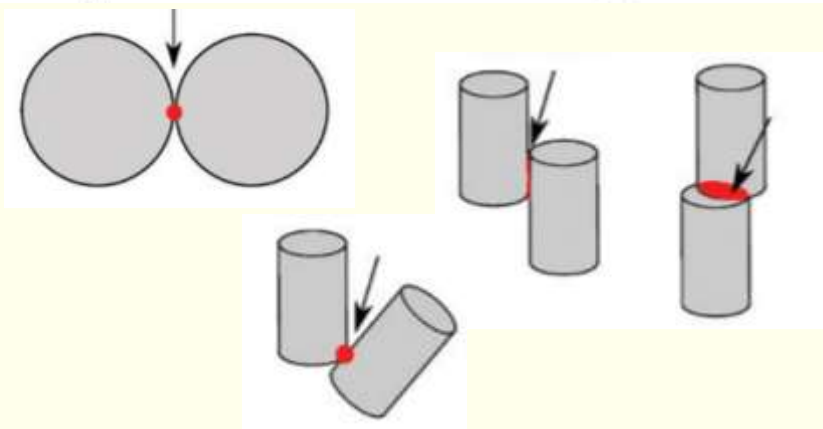
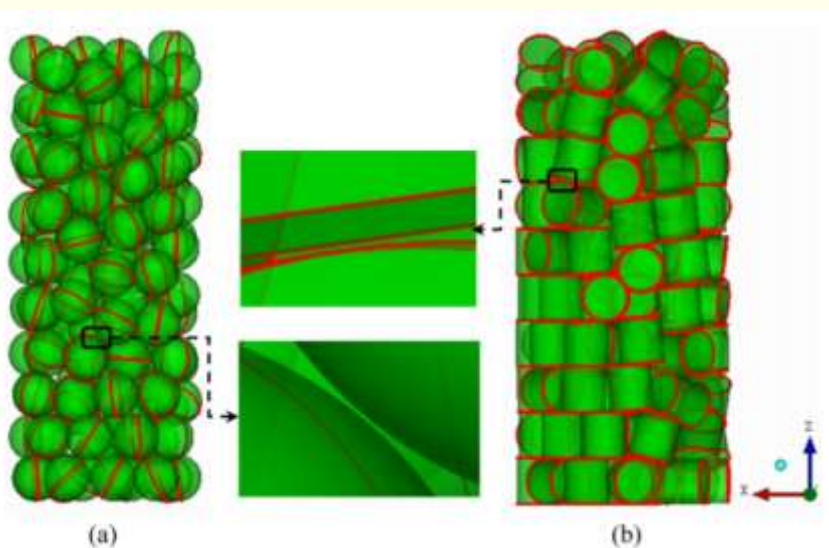
Окисление SO_2 (синтез серной кислоты)

74

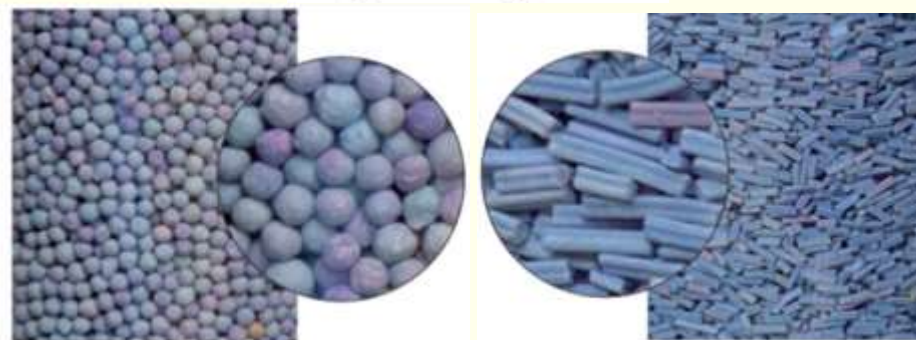
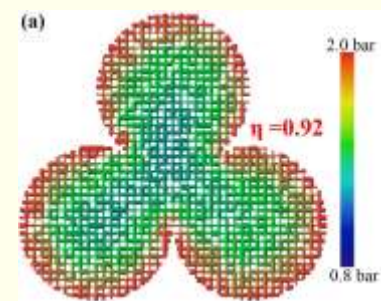
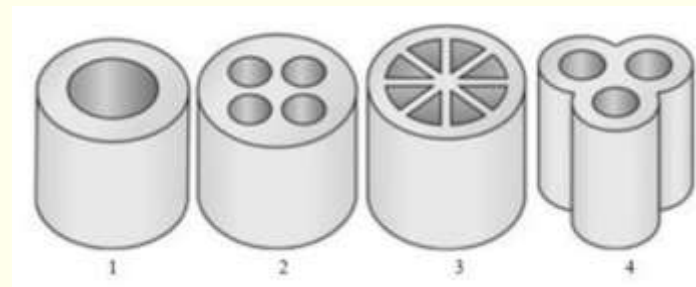


Слой катализатора	Конверсия, %
1	69,2
2	94,2
3	98
4	99
«двойная абсорбция»	99,9

«упаковка» гранул

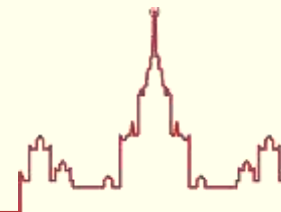


форма гранул



Каталитический крекинг углеводородов

76



Газпром:
3 тыс. тонн/год катализаторов
каталитического крекинга



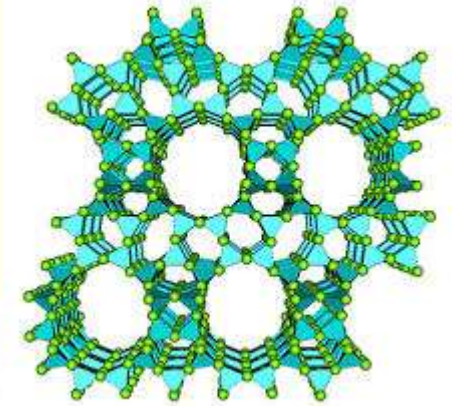
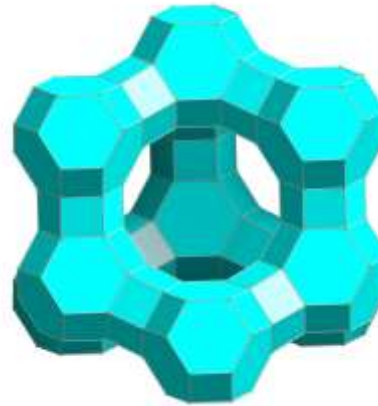
Омский НПЗ

Строительство комплекса
каталитического крекинга
ООО «Газпром нефтехим Салават»



Каталитический крекинг углеводородов

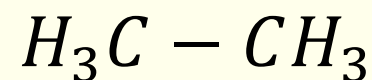
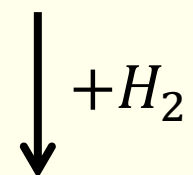
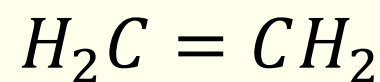
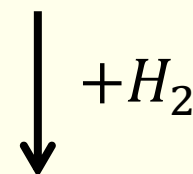
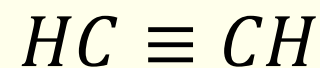
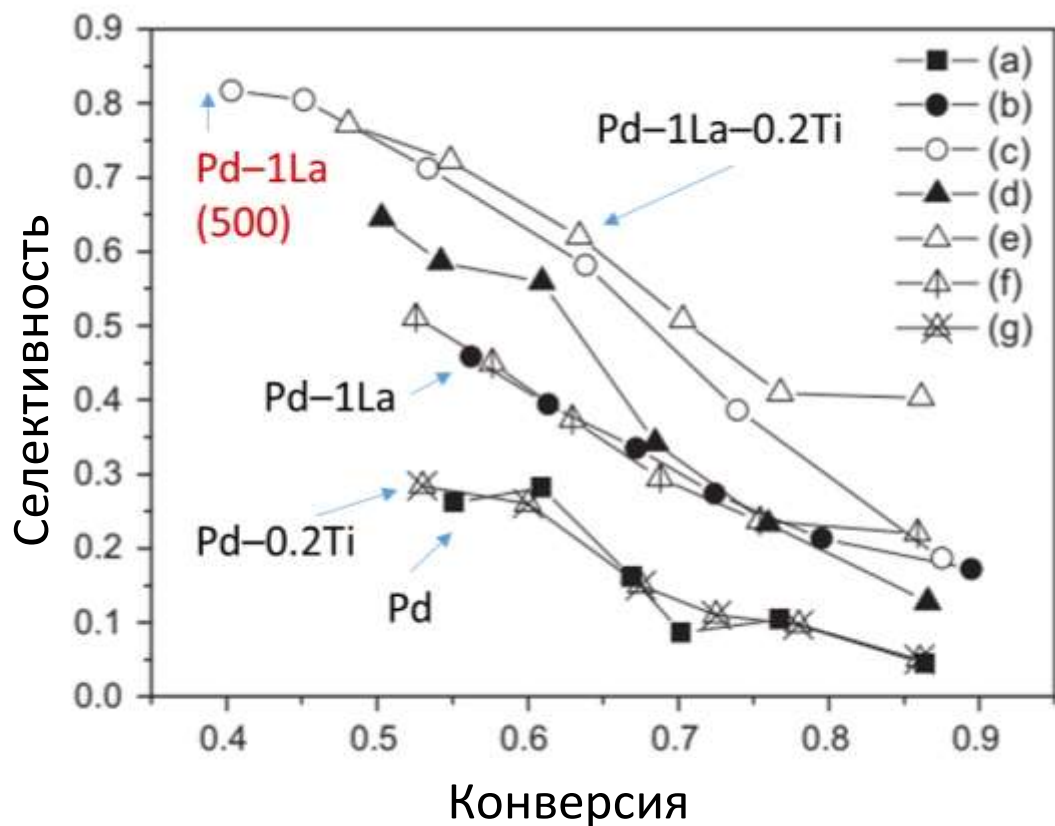
77



Повышение эффективности катализатора

78

Pd/SiO₂; добавки: La₂O₃ и TiO₂

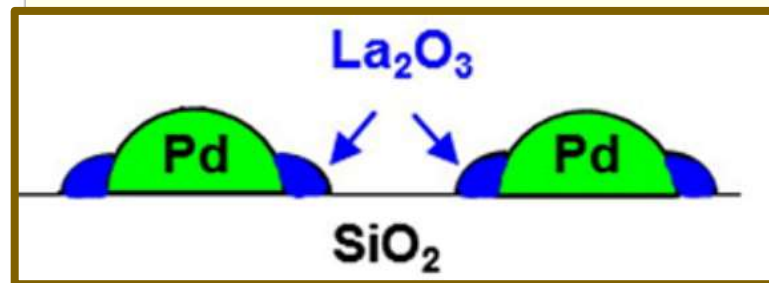
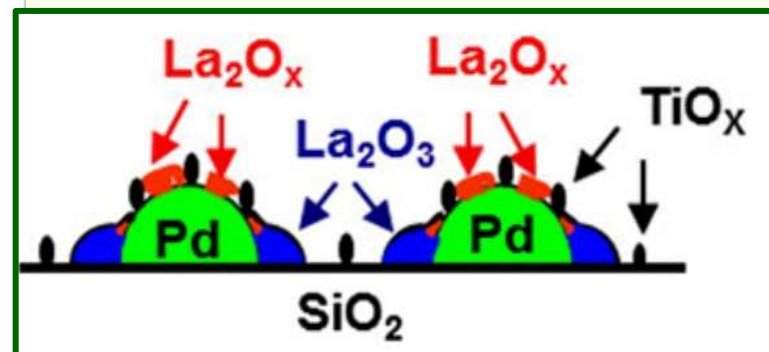
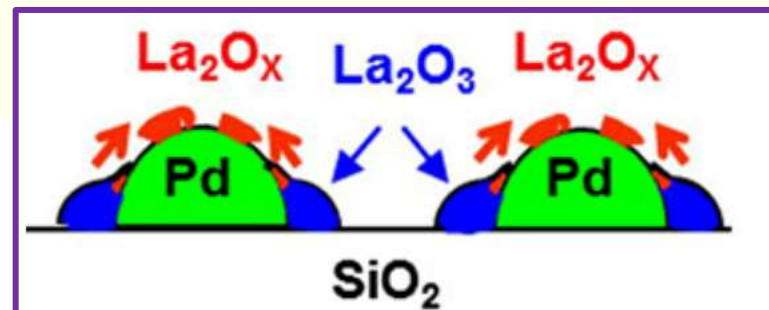
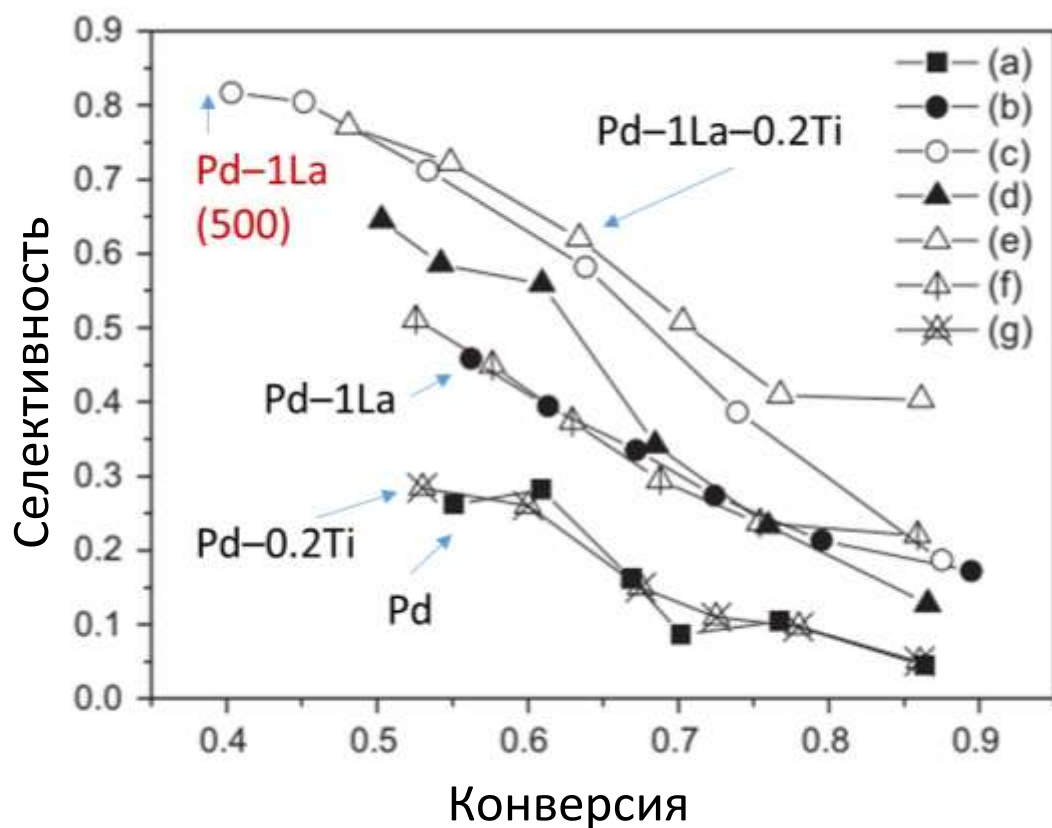


Повышение эффективности катализатора

79

Восстановление при высокой температуре

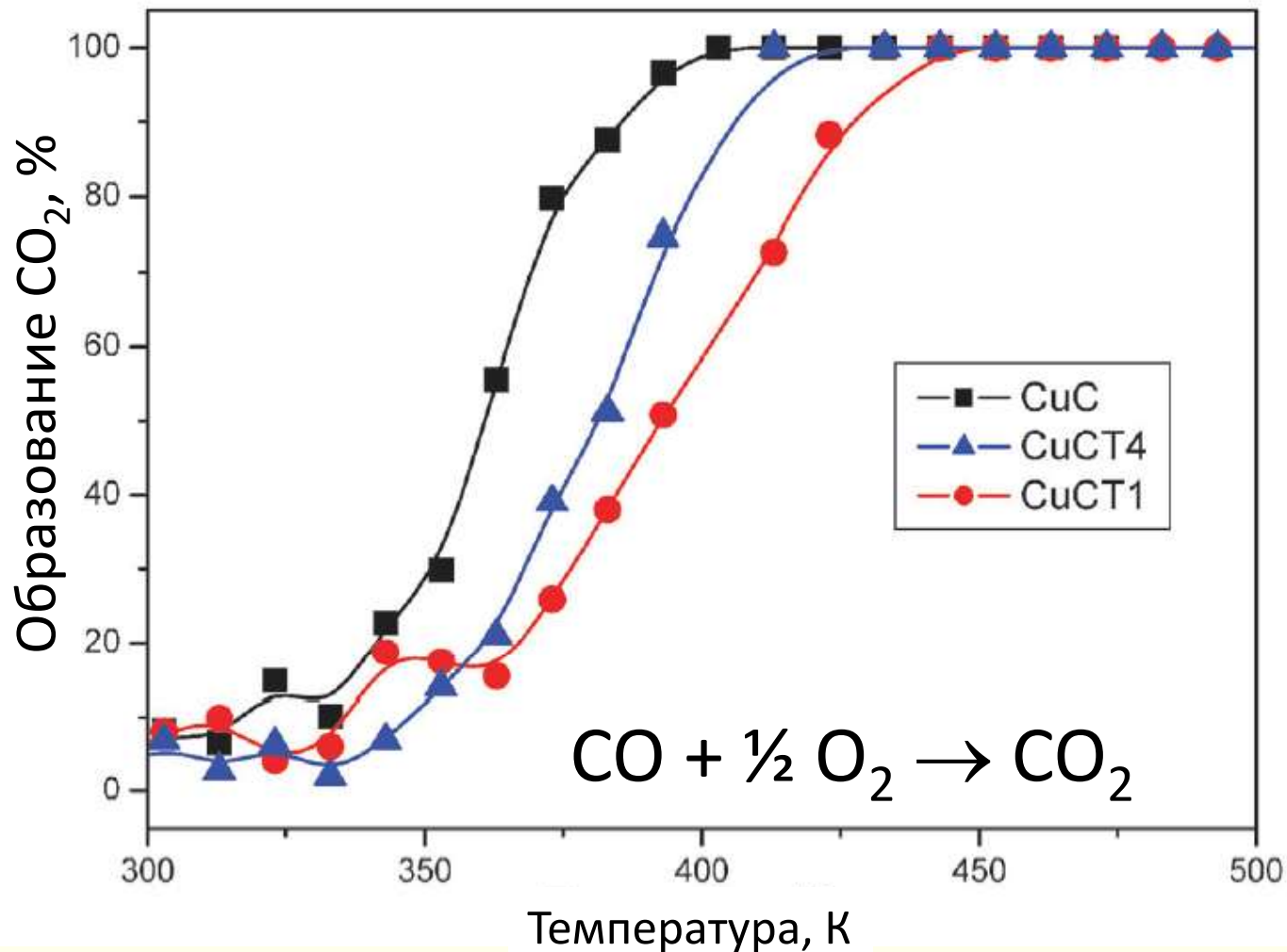
Pd/SiO₂; добавки: La₂O₃ и TiO₂

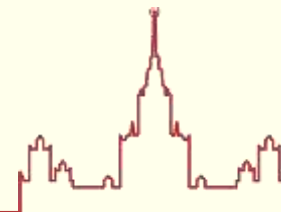


Восстановление катализатора при низкой температуре

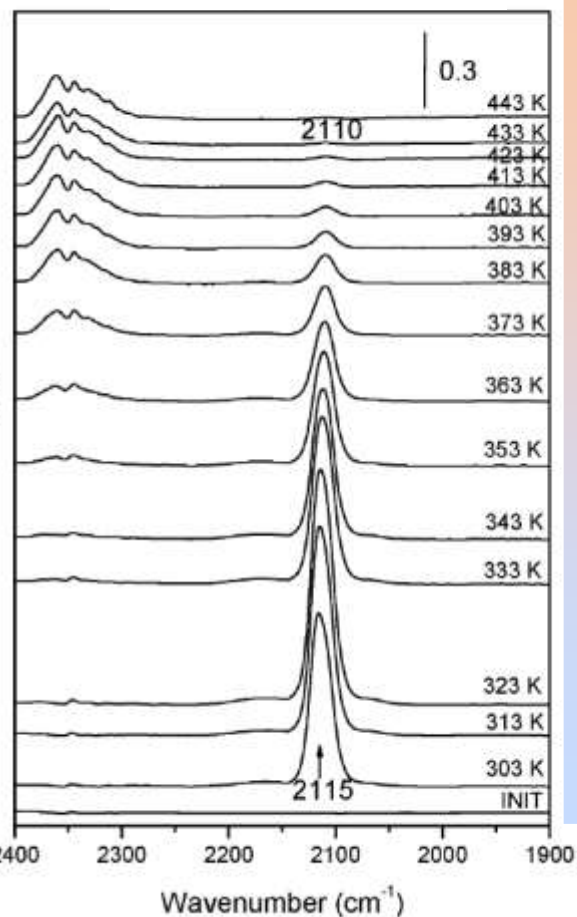
1% мас. CuO/Ce_{1-x}Tb_xO_{2-δ}

Ce/Tb = 1; 4

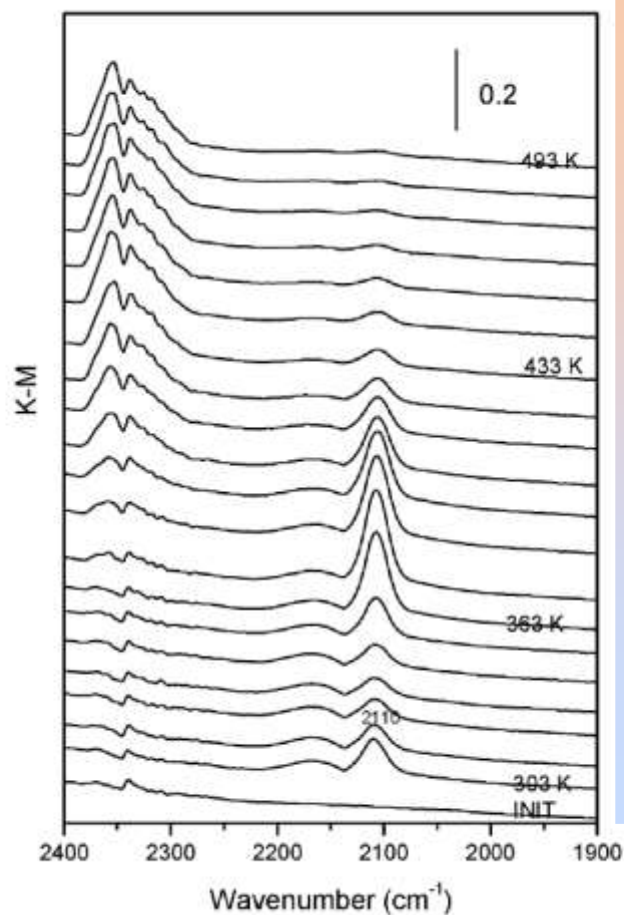




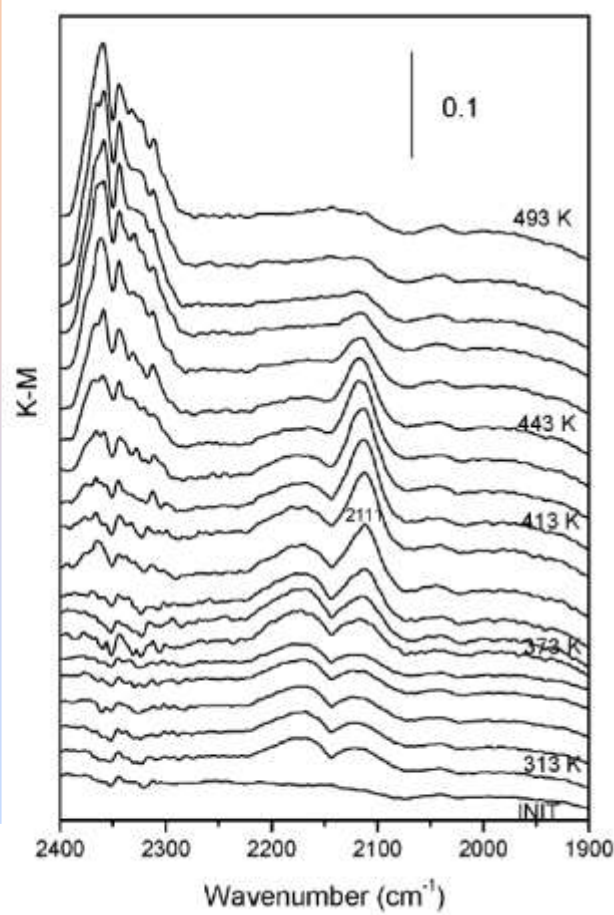
CuCT



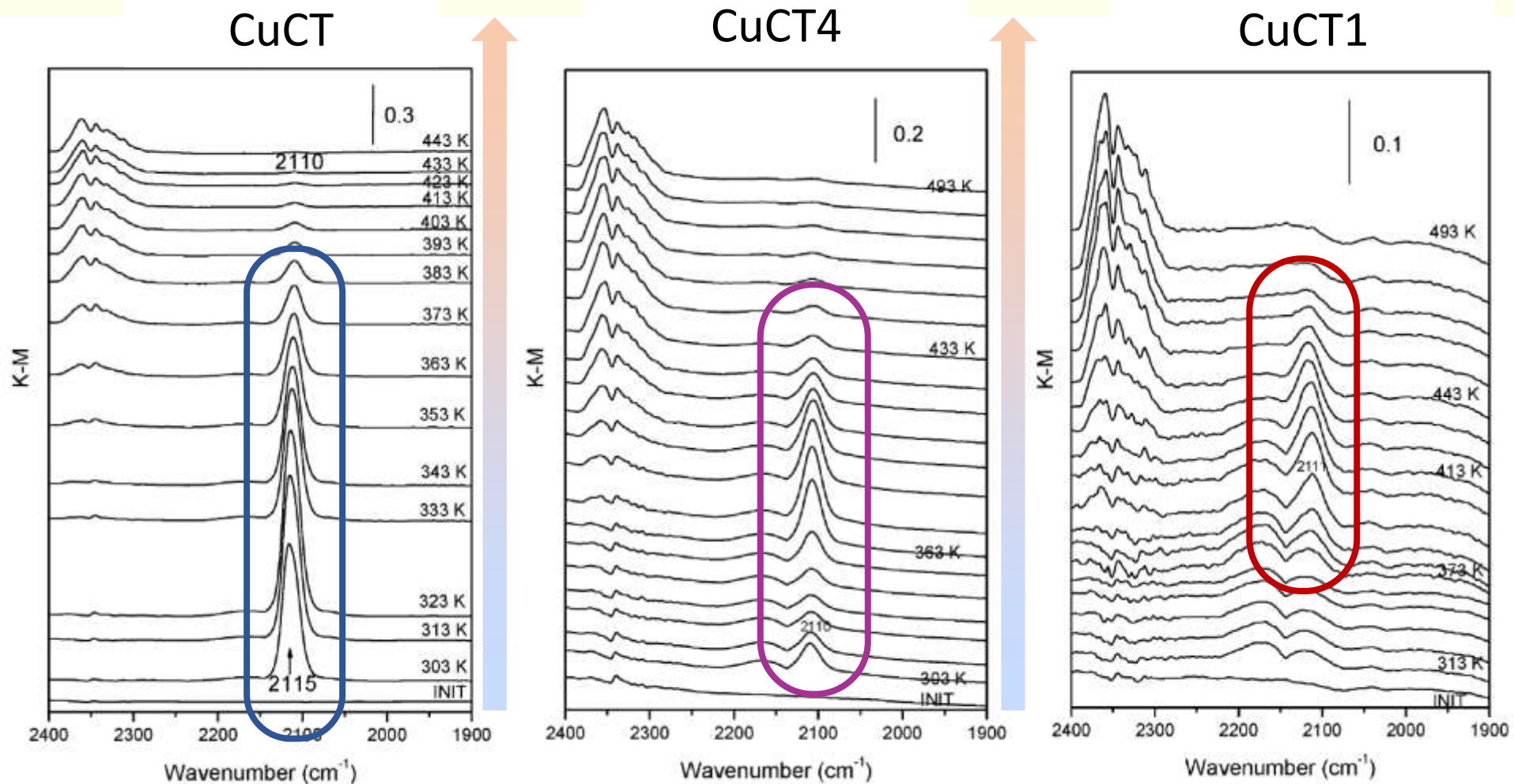
CuCT4

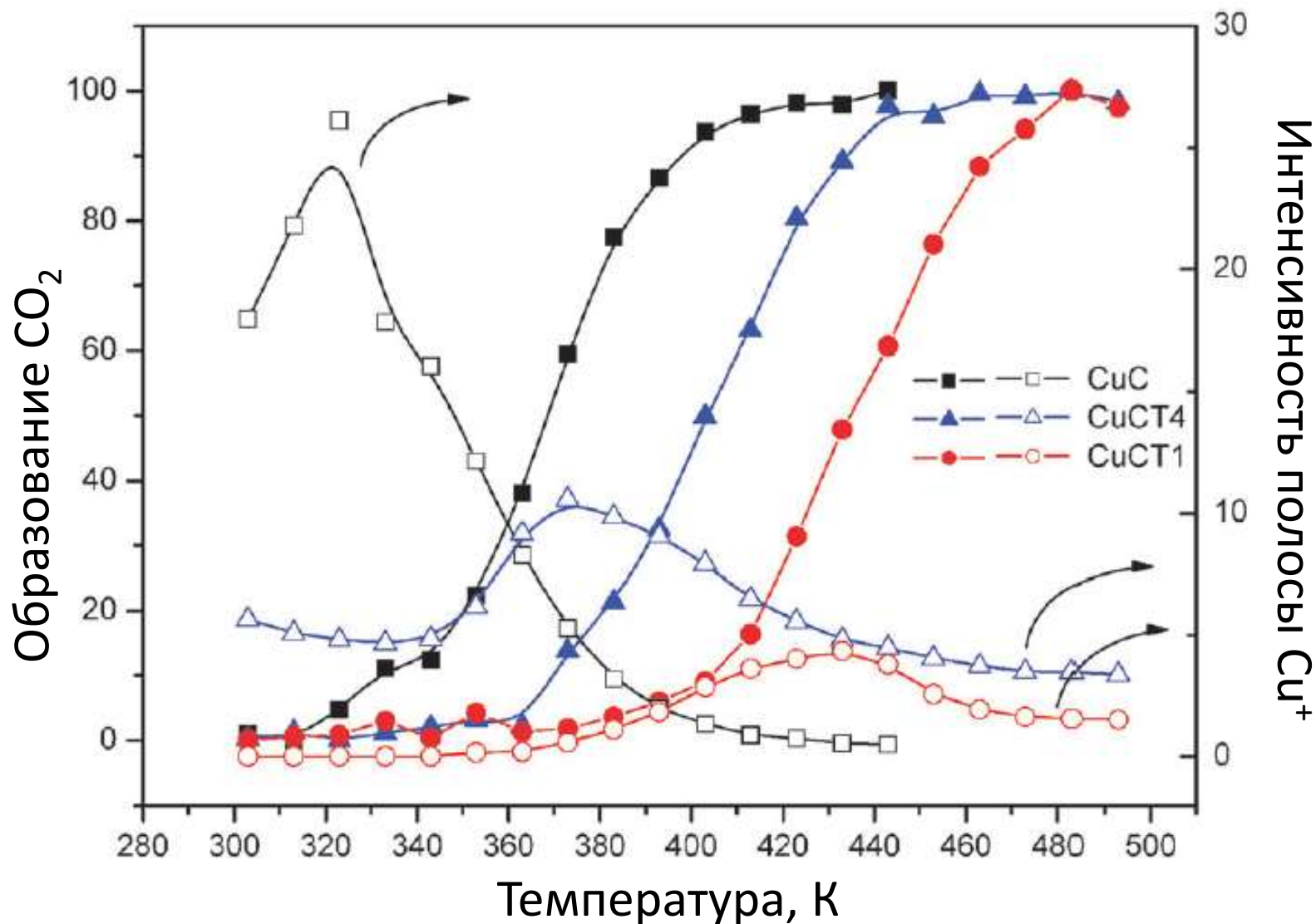
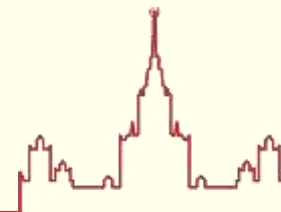


CuCT1



Температурные интервалы появления центров Cu^+





Химическая кинетика и катализ

84

