

Химические превращения и время

Елена Владимировна Голубина

доцент, к.х.н.

Лаборатория катализа и газовой электрохимии

Кафедра физической химии

Химический факультет



Временные масштабы превращений

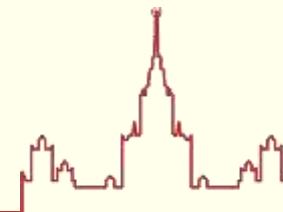
Адсорбция

Кристаллизация
минералов

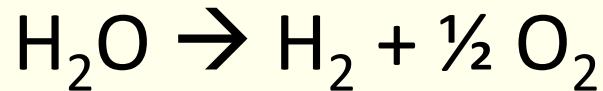
Реакции в
растворах



Разложение / образование воды

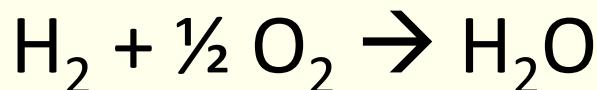


P = 1 атм; T = 25 °C



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

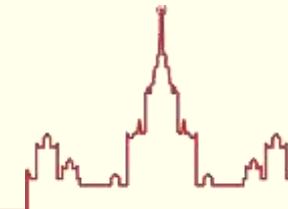
При нормальных условиях самопроизвольное
разложение воды невозможно



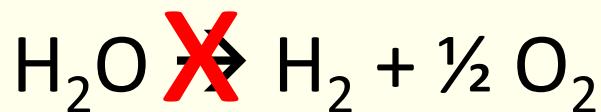
$$\Delta G^\circ = -228.71 \text{ кДж/моль}$$

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

Реальные наблюдения



Термодинамика



Реакция не может протекать
самопроизвольно

Кинетика

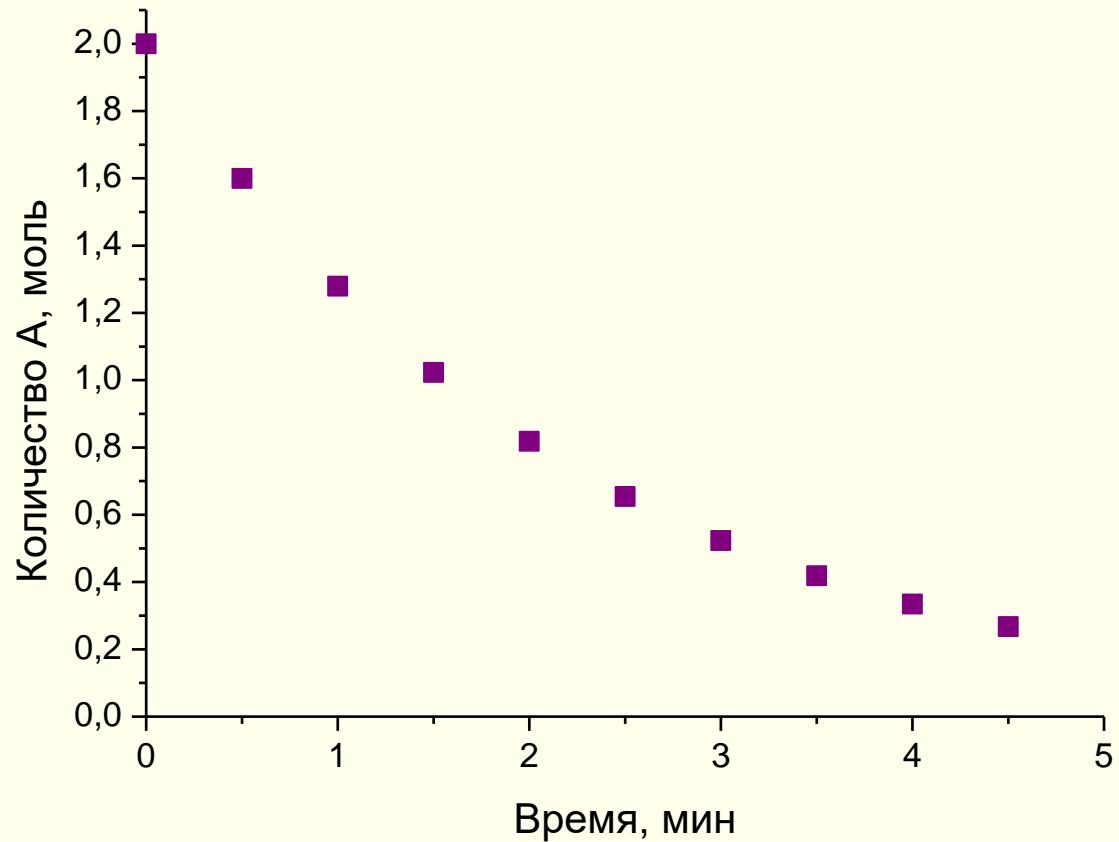


Реакция может протекать
самопроизвольно,
но она очень медленная

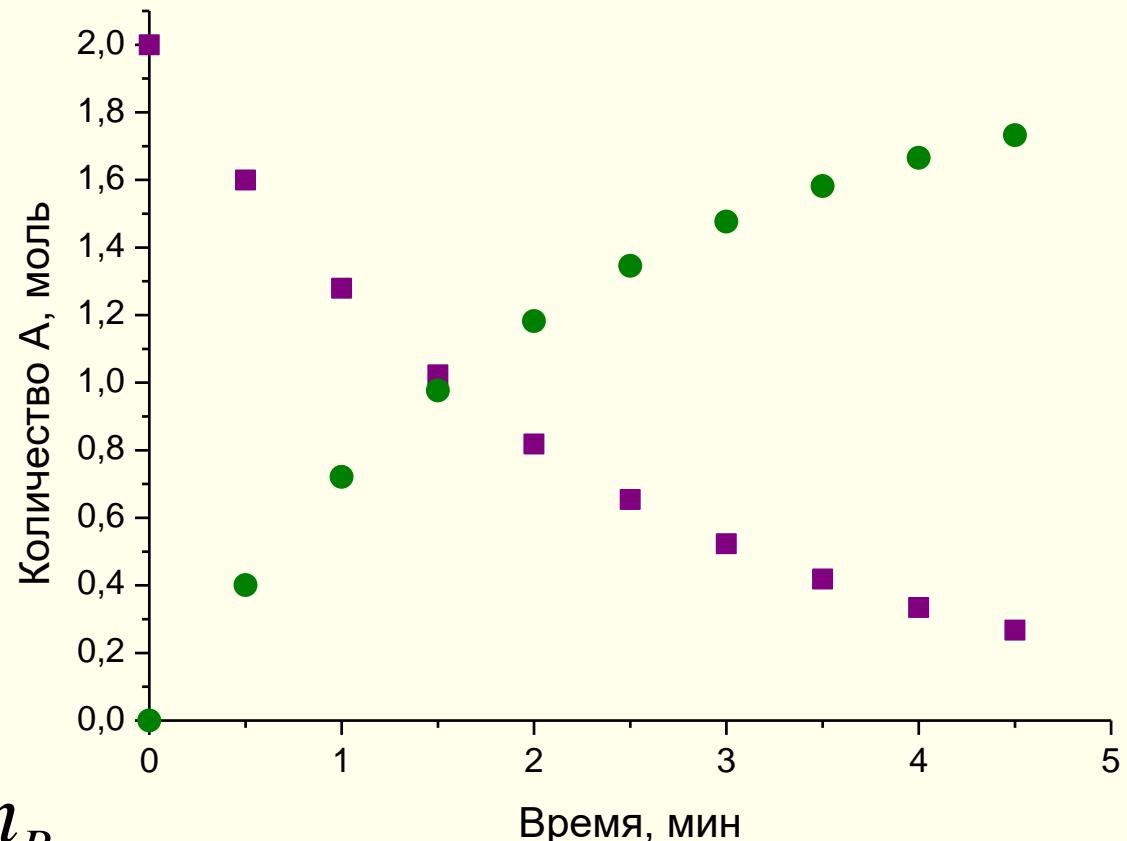
Скорость химической реакции



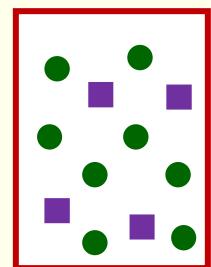
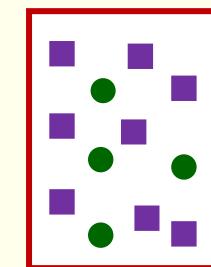
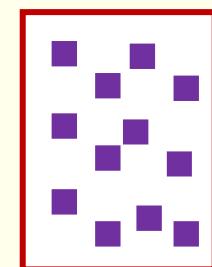
$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$



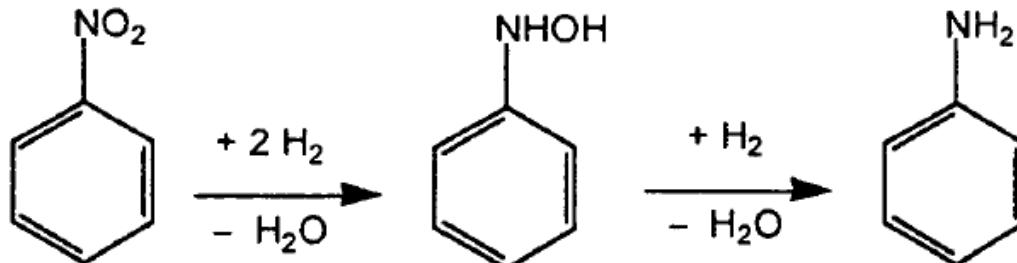
Скорость химической реакции



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



Использование различных методов

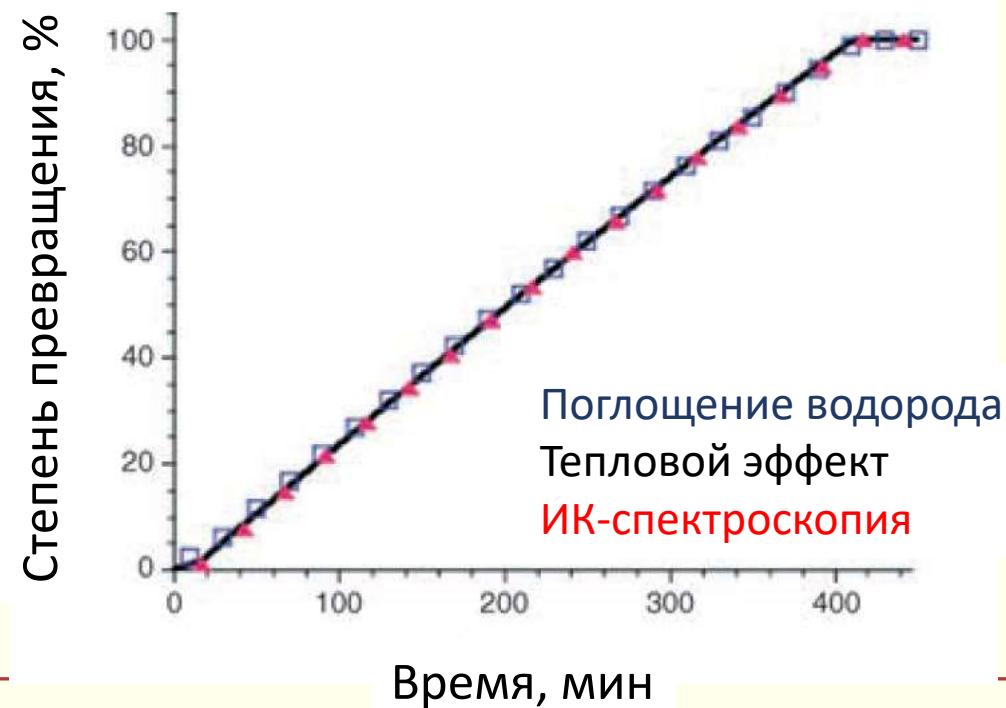


Гидрирование нитробензола

Важно!

определять скорость
реакции можно
любым методом

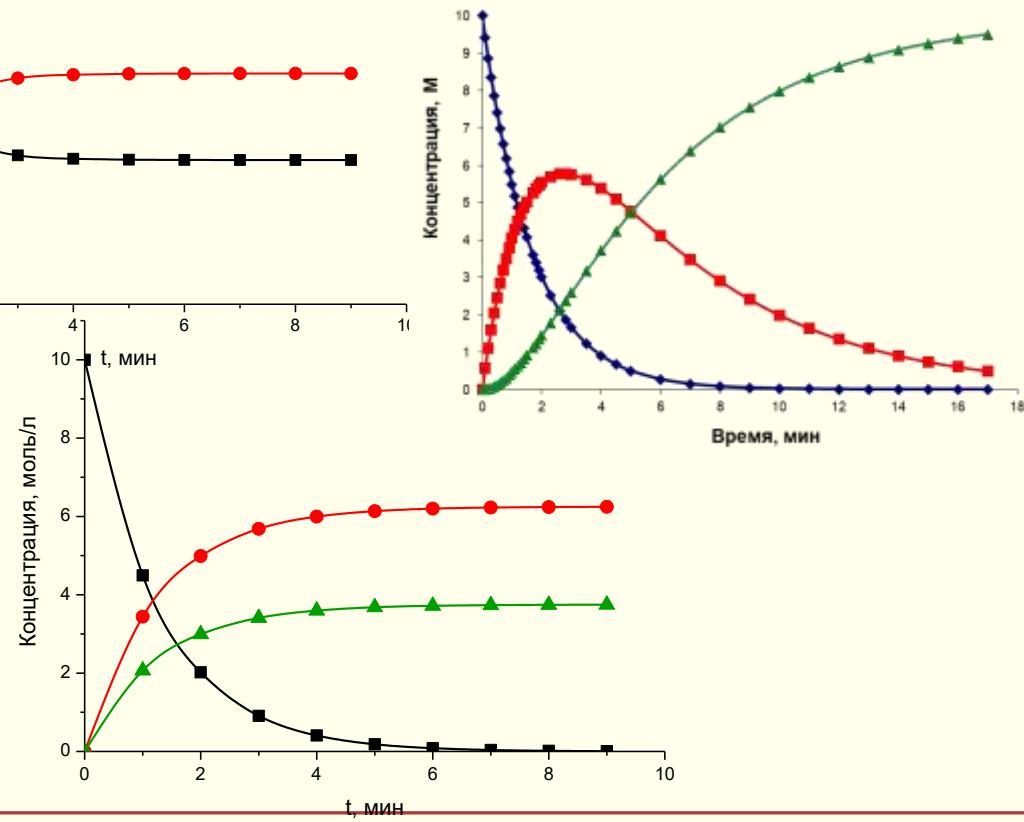
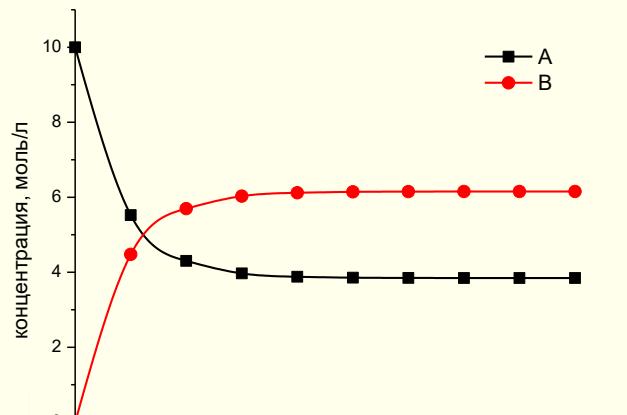
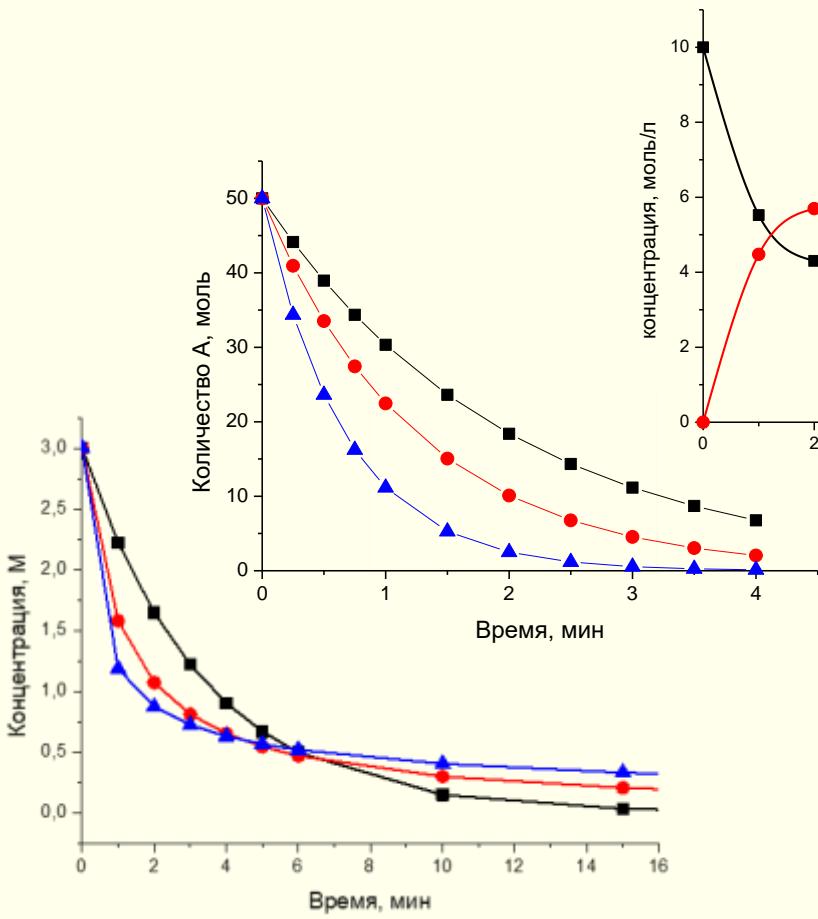
Кинетические данные, полученные тремя
различными методами



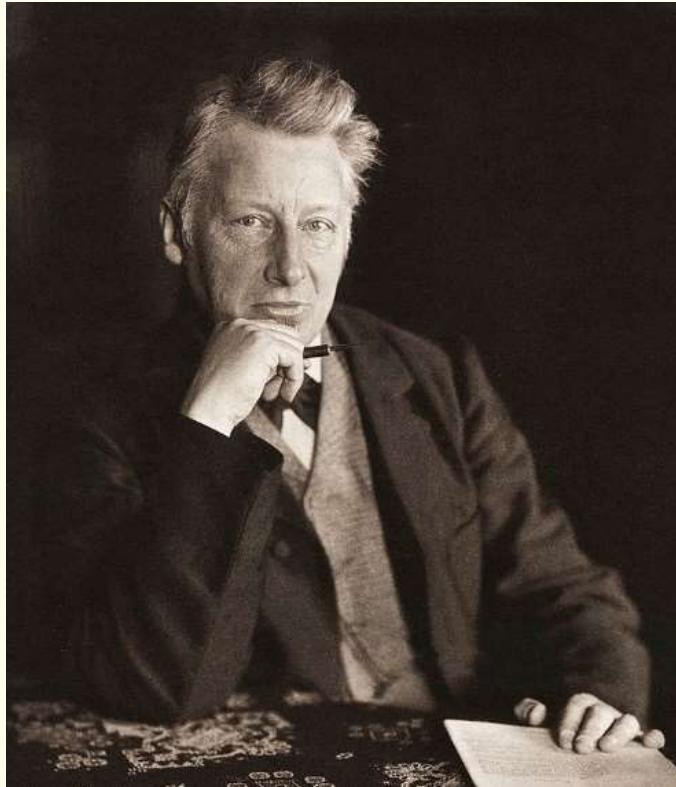
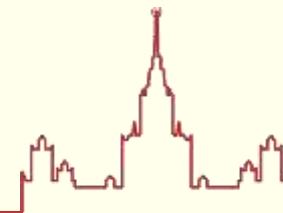
Кинетические кривые: варианты

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

$$V = Const$$



Основной кинетический закон



1901 г.
Первая Нобелевская премия
по химии

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

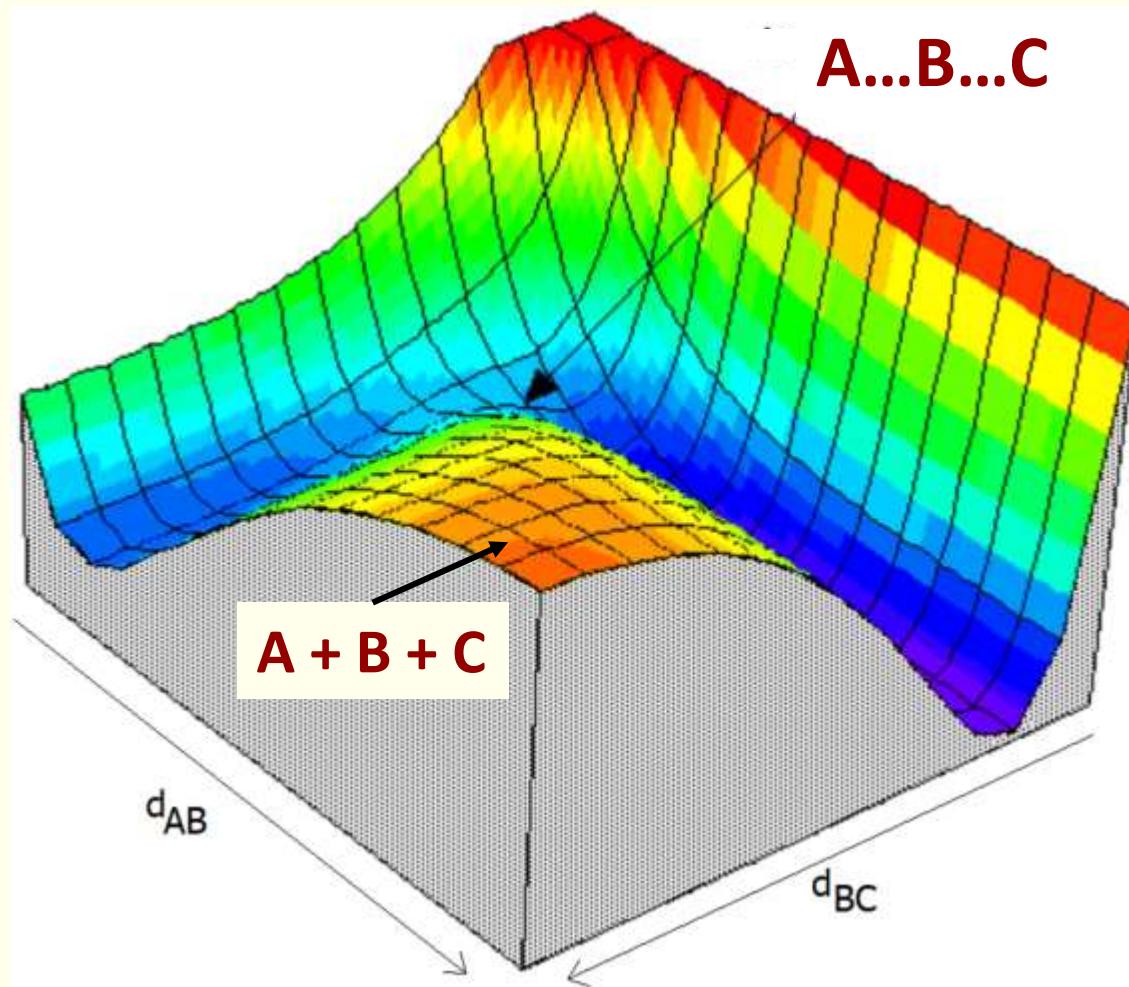
$$r = k \cdot C_A^m$$

Якоб Хендрик Вант-Гофф

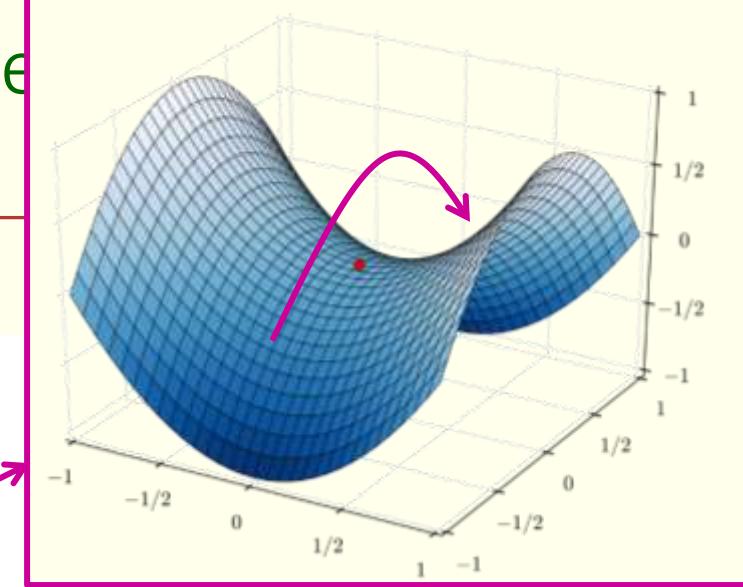
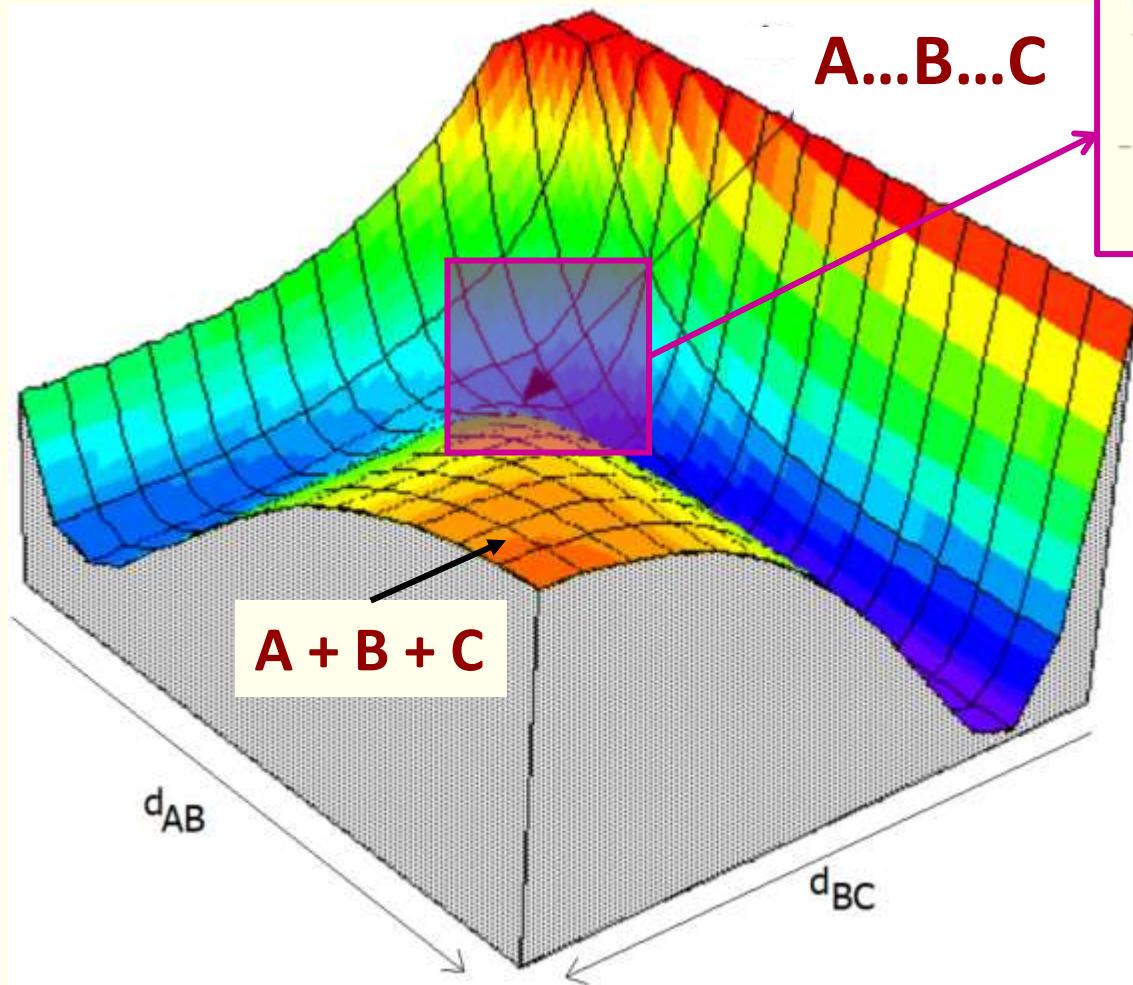
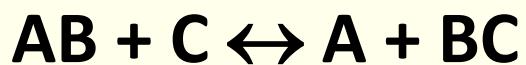
1884 г. Вант-Гофф предложил использовать константу скорости реакции – количество, превращающееся за одну минуту при концентрации, равной единице

Поверхность потенциальной энергии

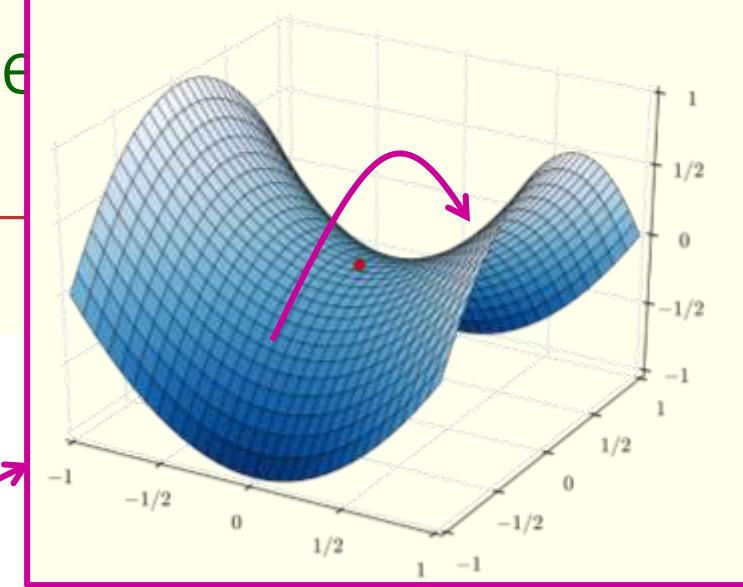
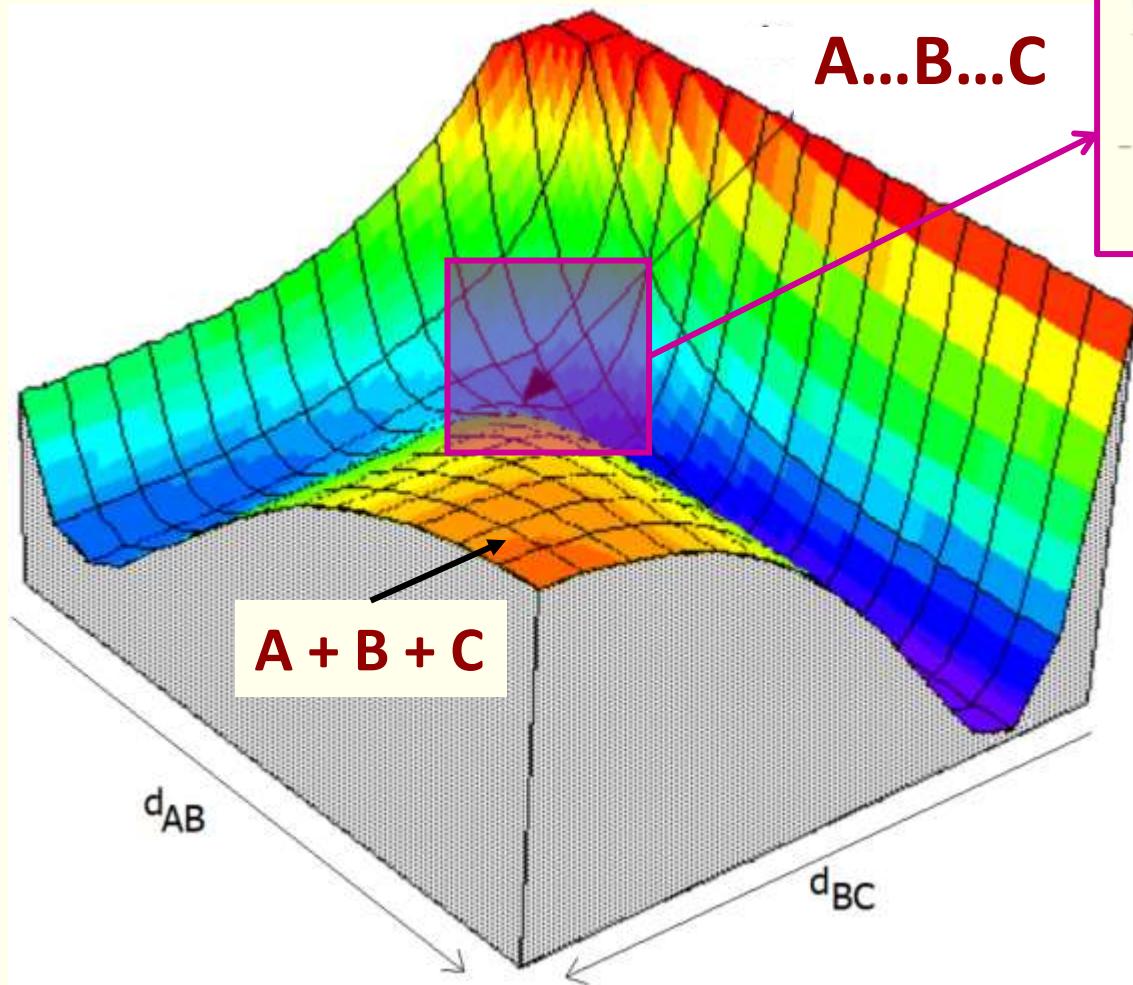
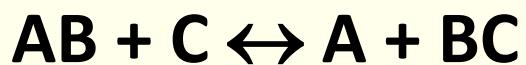
13



Поверхность потенциальной энергии



Поверхность потенциальной энергии



Поверхность потенциальной энергии

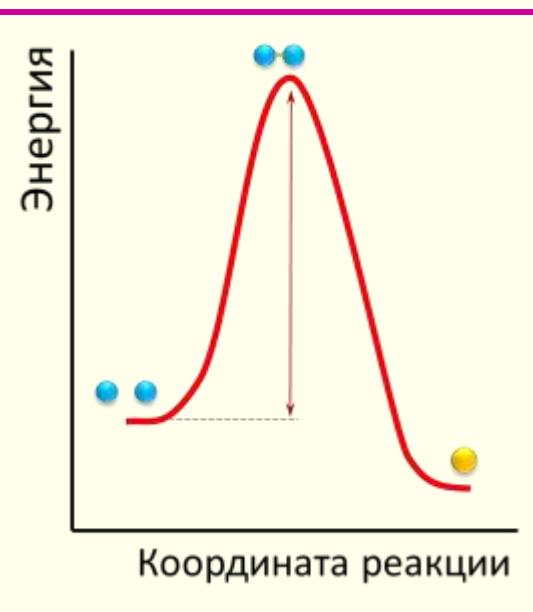
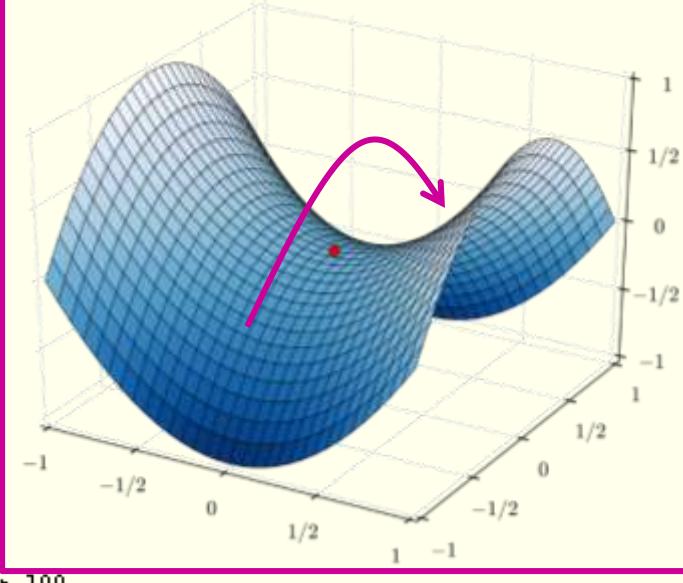
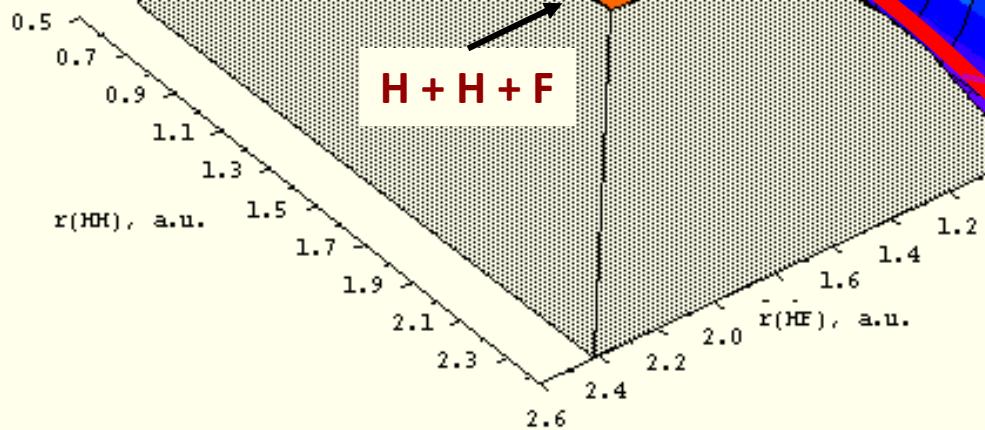


H-H + F

H-H-F

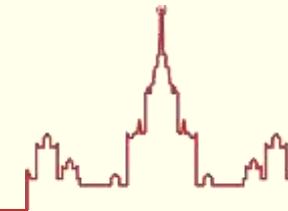
H + H + F

H-F + H



Типы химических реакций (по кинетическим различиям)

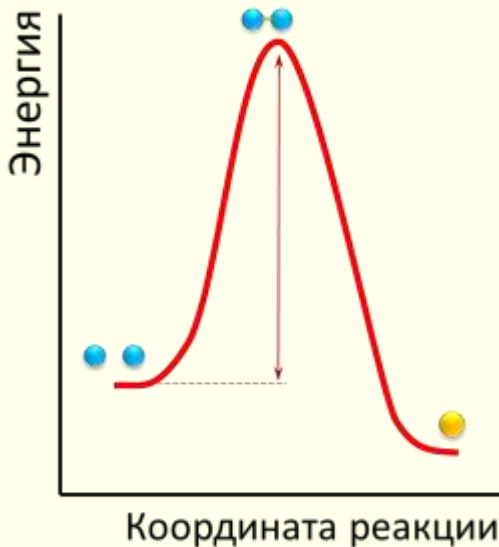
17



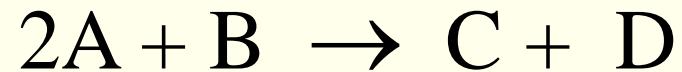
**простые
(элементарные)**



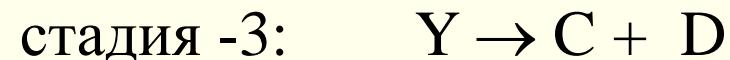
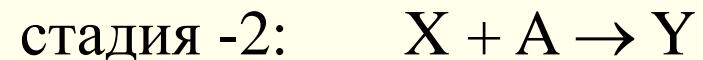
$$r = k[A]^2$$



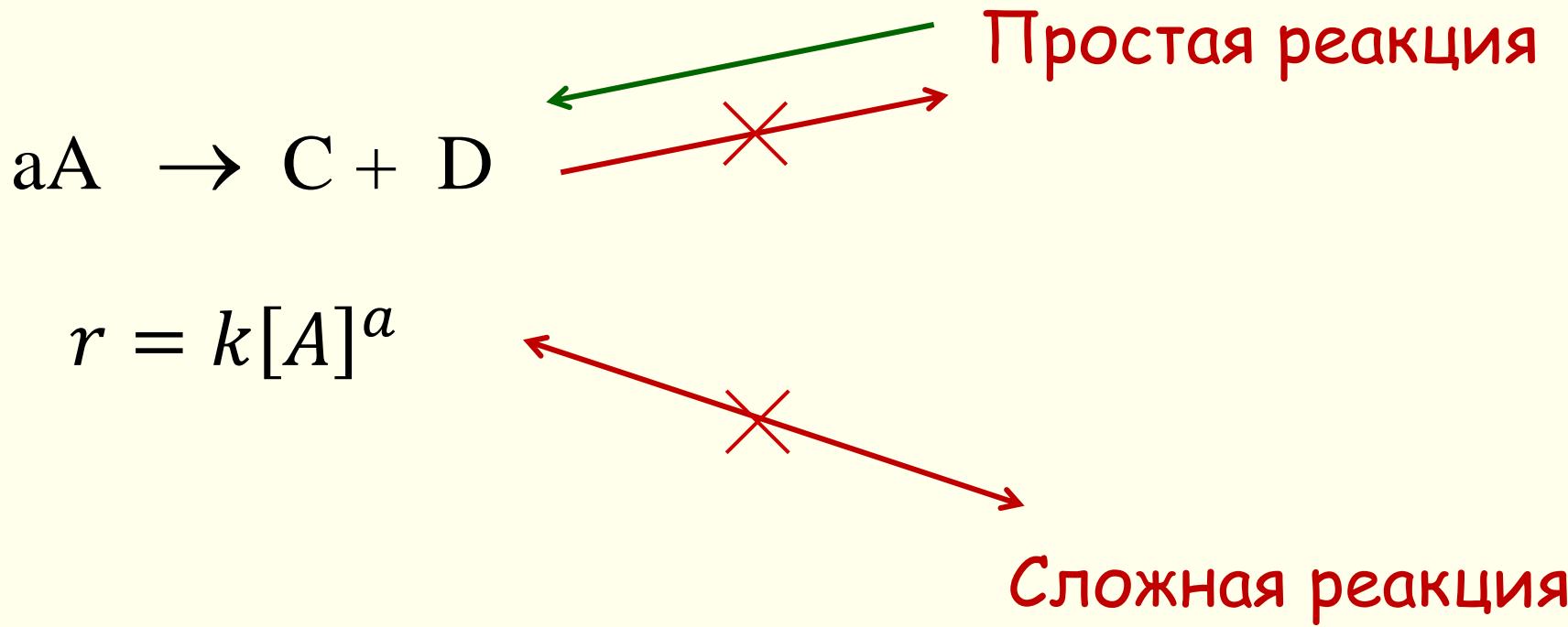
сложные



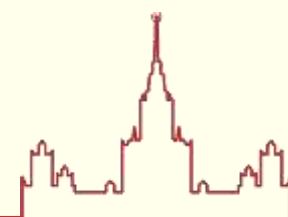
Механизм
(набор простых реакций):



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



Кинетические уравнения для сложных реакций

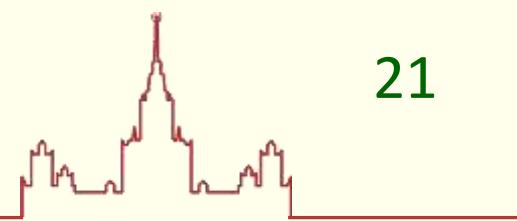


$$r = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$



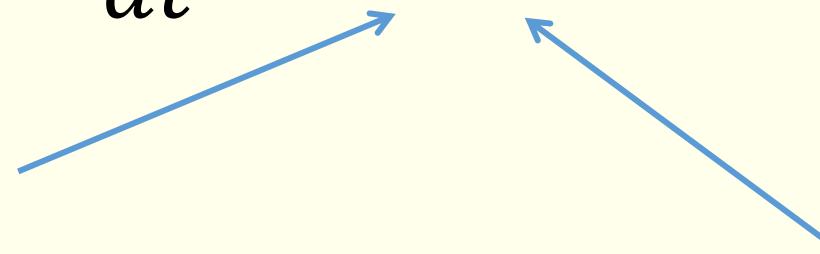
$$r = \frac{2k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k''[\text{HBr}][\text{Br}_2]^{-1}}$$

Что влияет на скорость реакции?



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

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



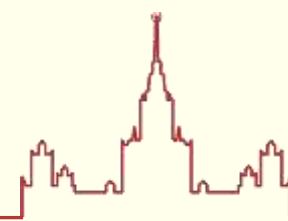
Концентрация

Температура

Энергия активации

k_0 : строение реагентов и промежуточного
активированного комплекса

Применение химической кинетики

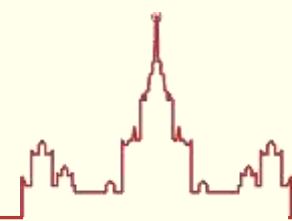


Расчеты по зависимости концентрации от времени

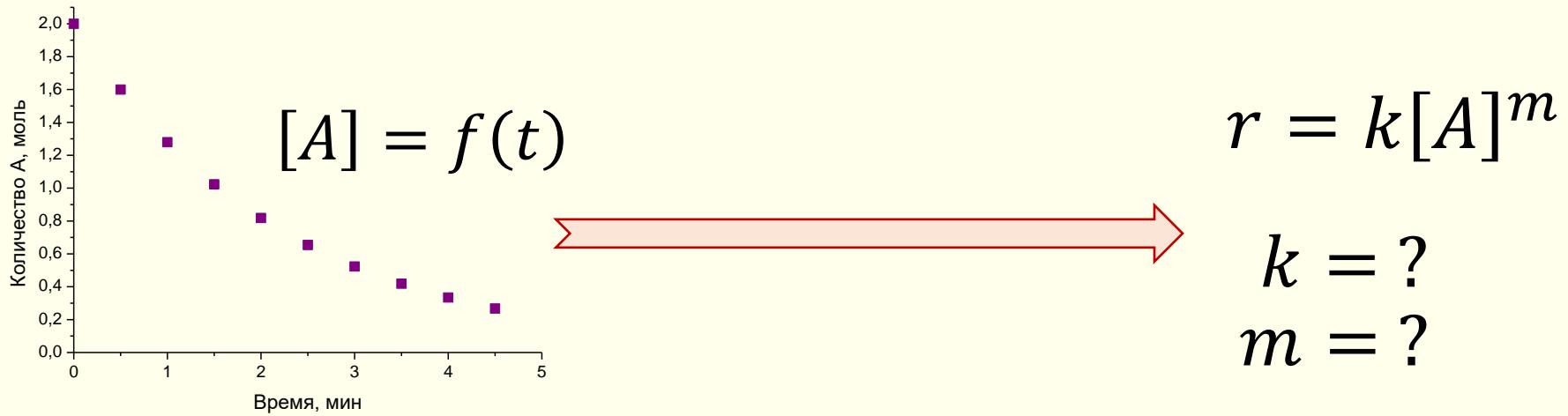
Определение механизмов химических реакций

Использование знаний о механизме на практике

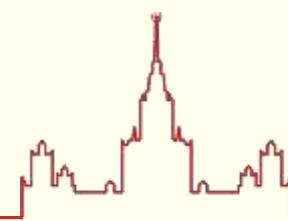
Применение химической кинетики



Расчеты по зависимости концентрации от времени



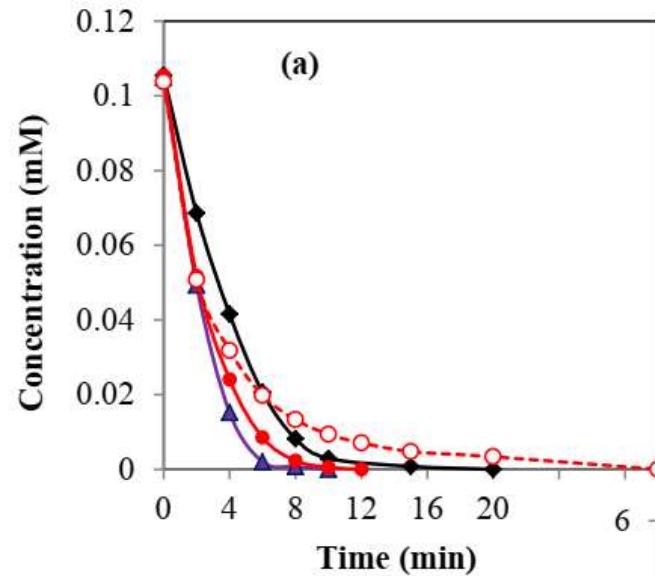
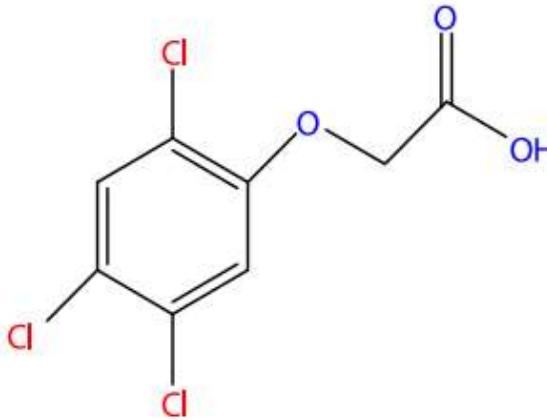
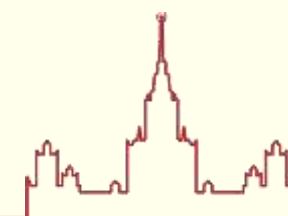
Пример: реакция 1 порядка



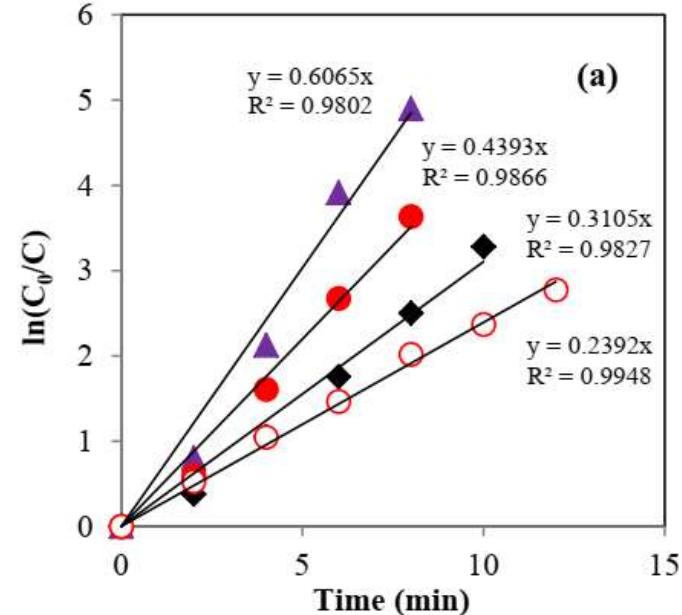
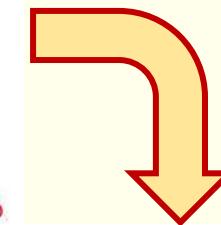
$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt$$

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

Минерализация 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты



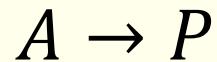
$$kt = \ln \frac{C_0}{C}$$



Важно:

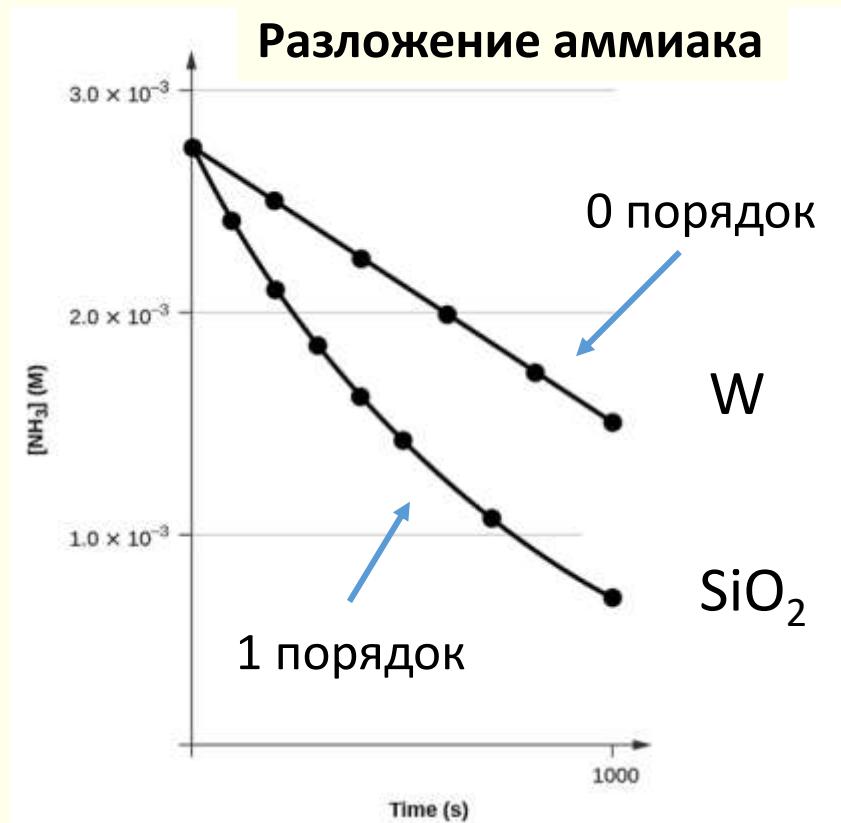
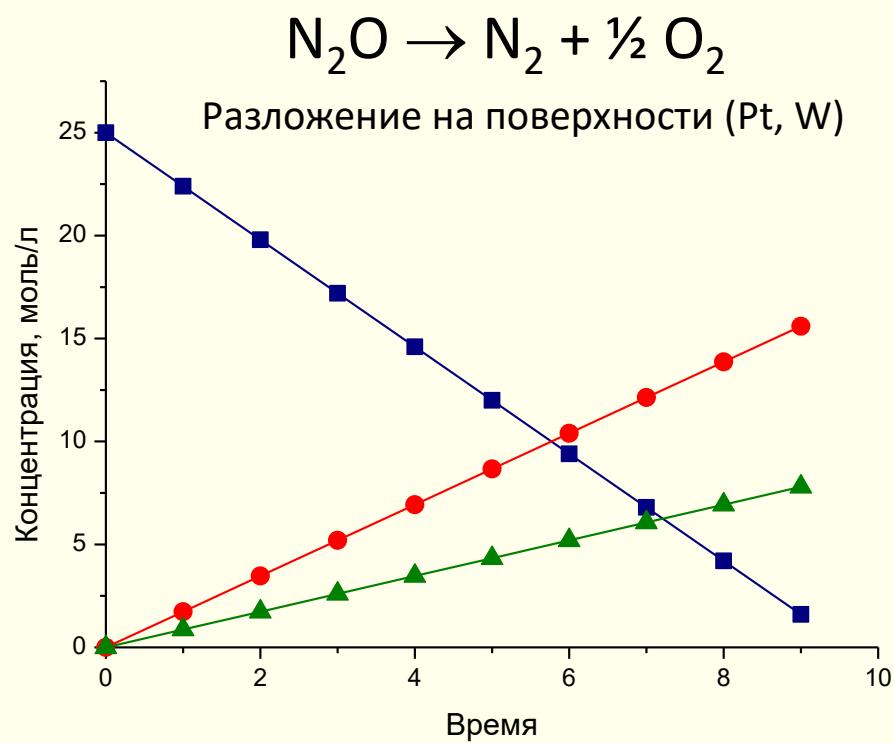
Необходимо получить
надежные экспериментальные
данные о скорости реакции

Реакция 0-го порядка

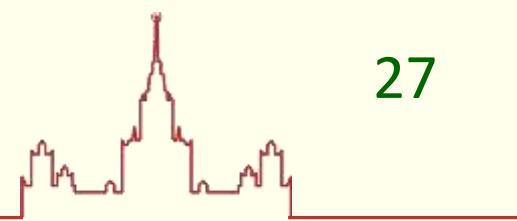


$$r = k$$

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



Применение химической кинетики



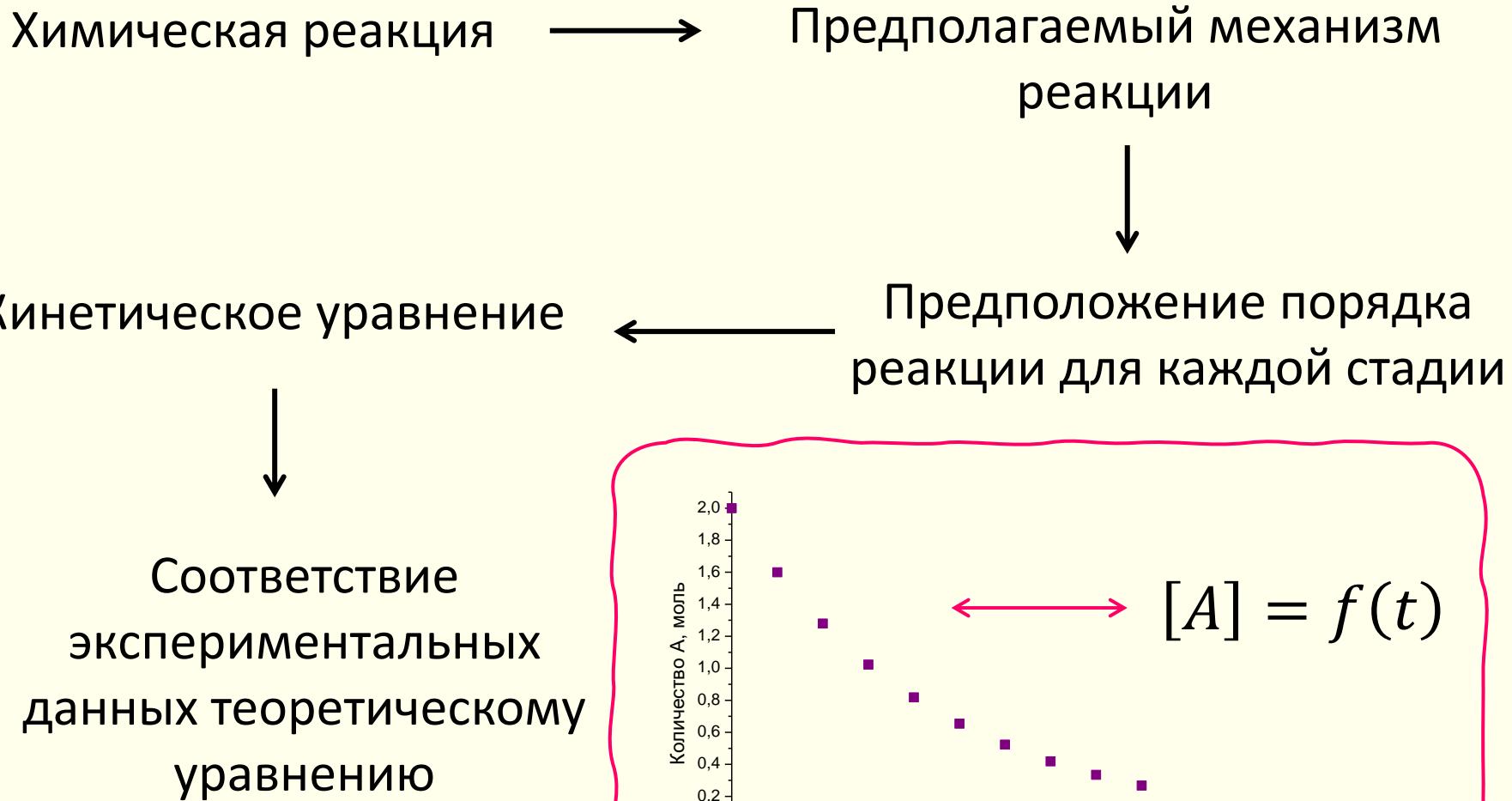
Расчеты по зависимости концентрации от времени

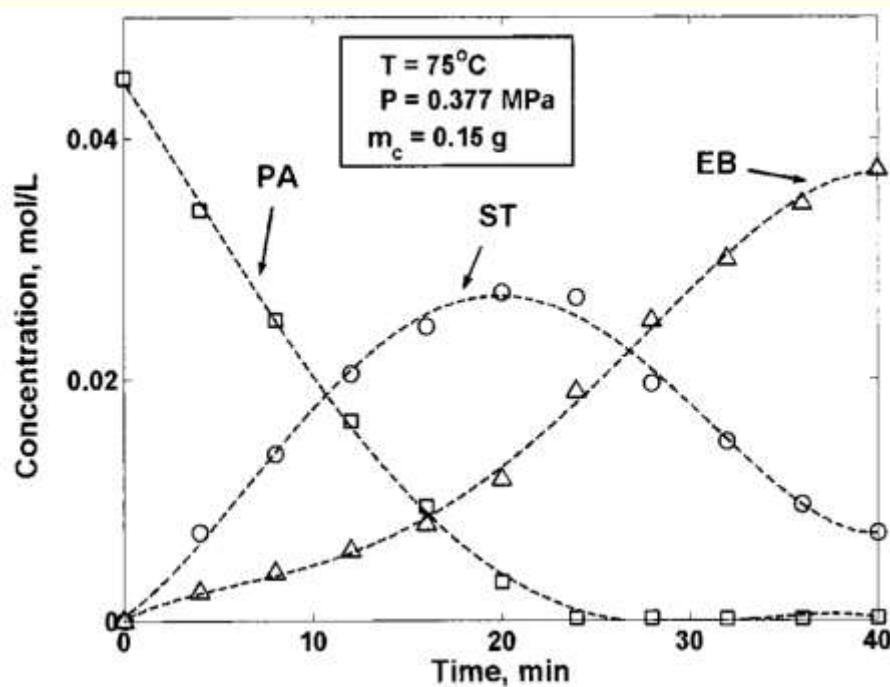
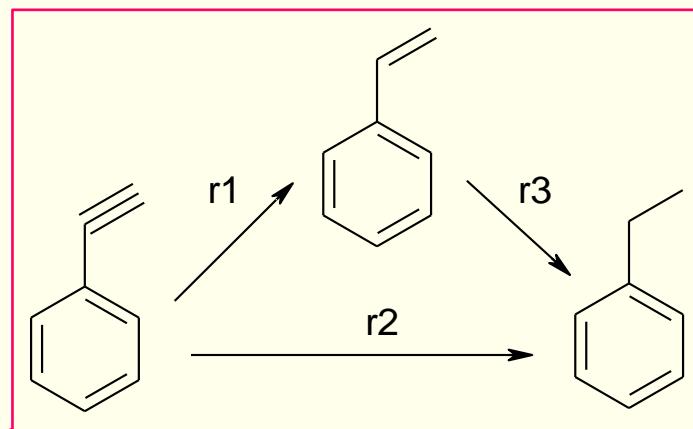
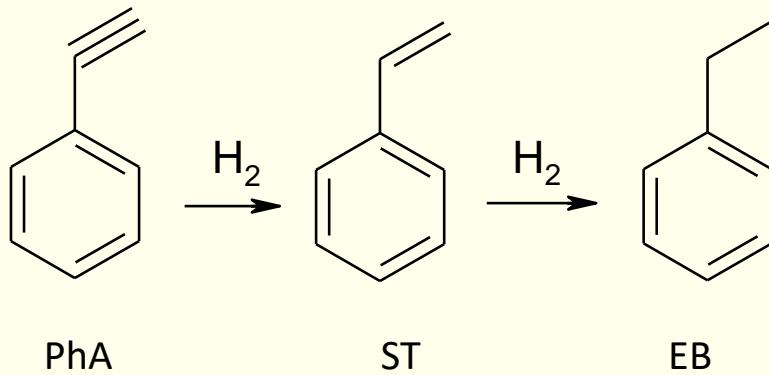
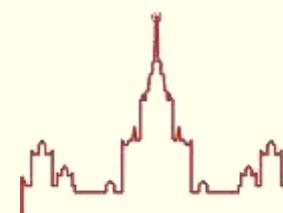
Определение механизмов химических реакций

Использование знаний о механизме на практике

Установление возможного механизма химической реакции

28

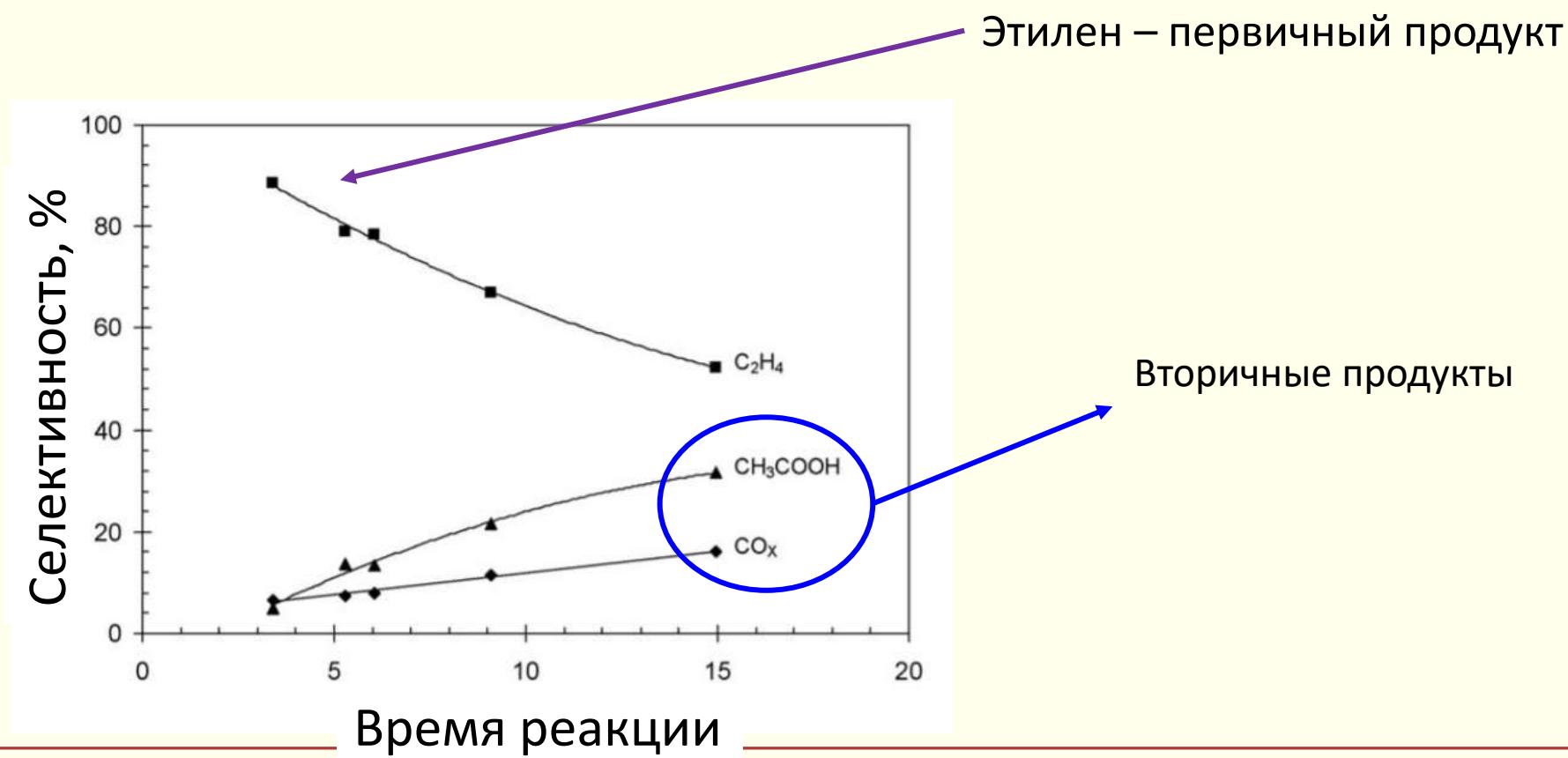


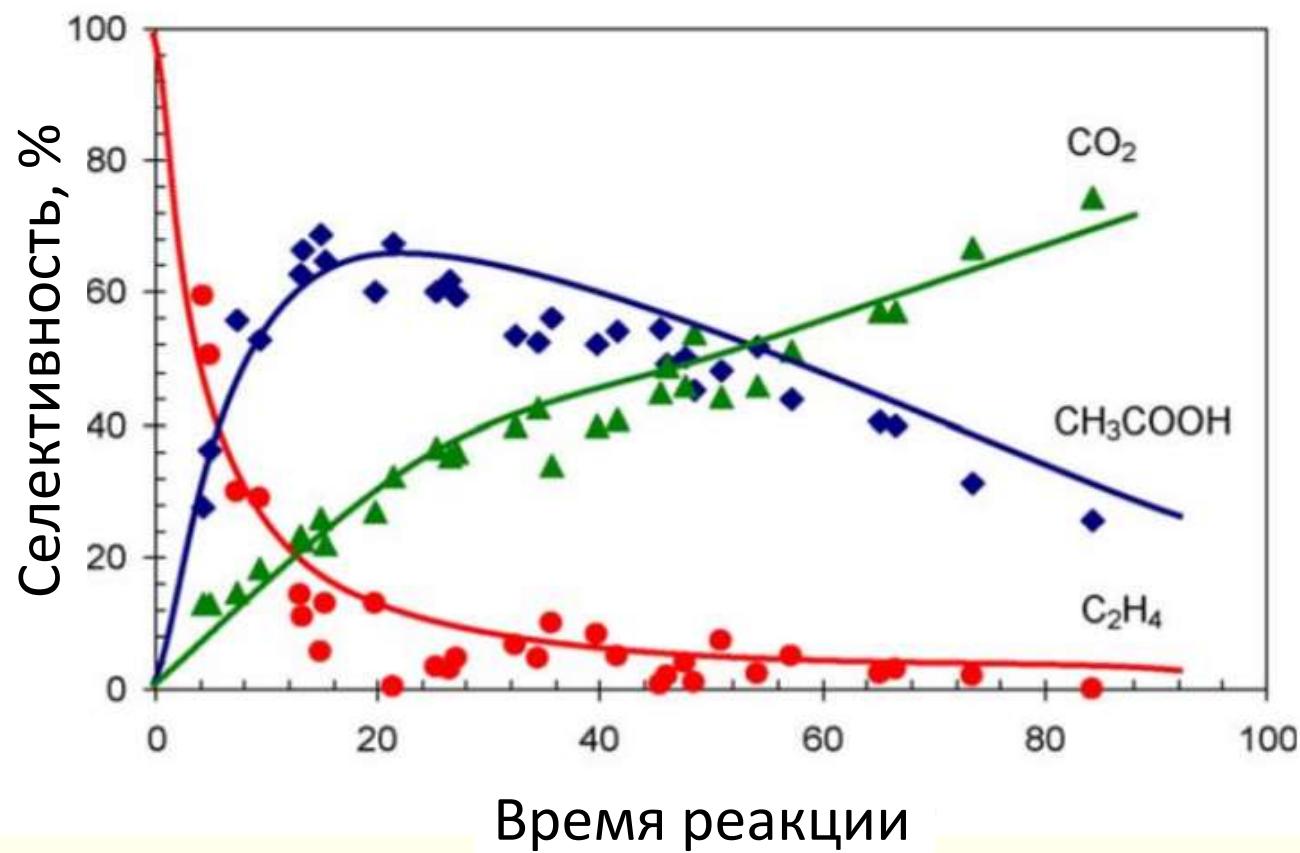


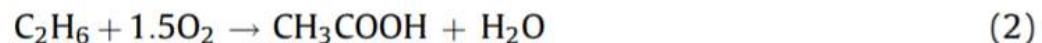
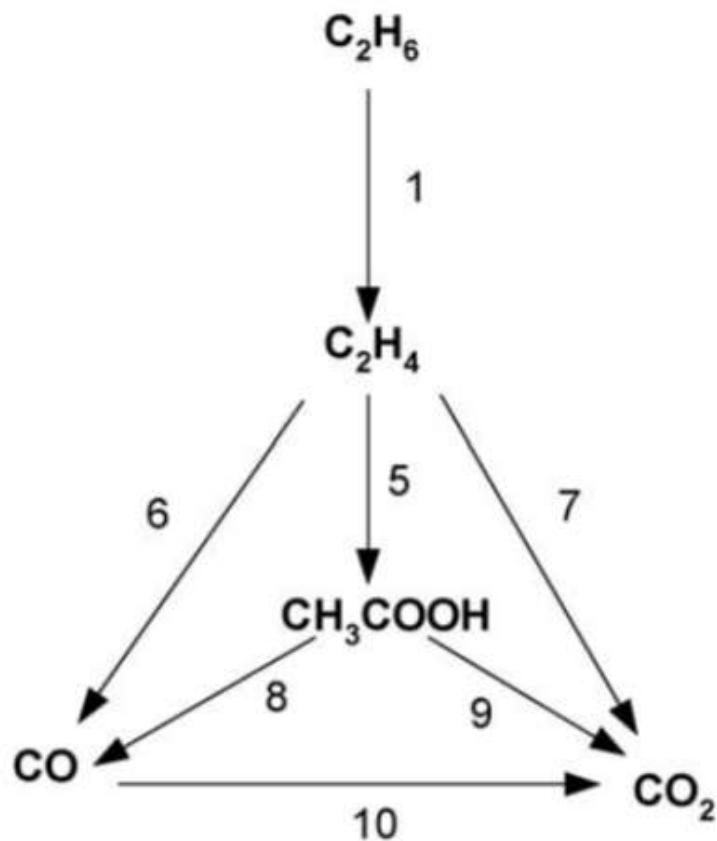
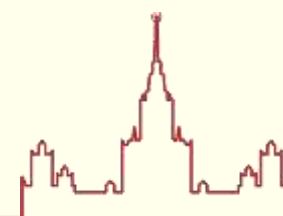
$$r_1 = k_1 [\text{Ph}^*]_2 p_{\text{H}_2}$$

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

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







Кинетические уравнения, полученные из модельной схемы

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

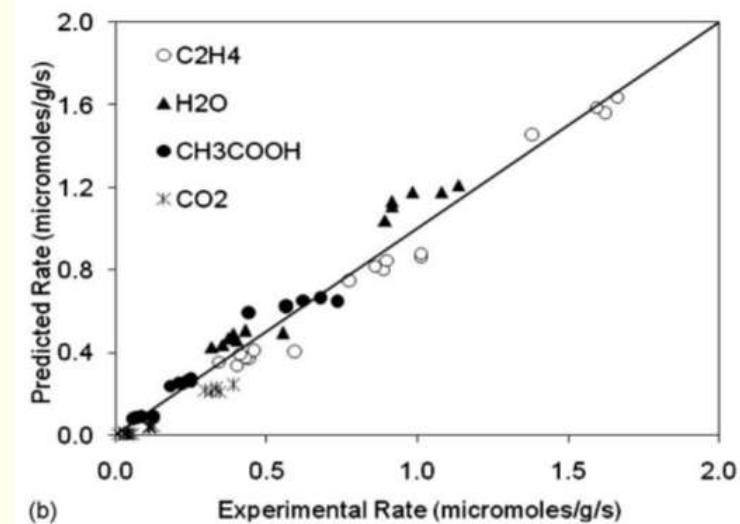
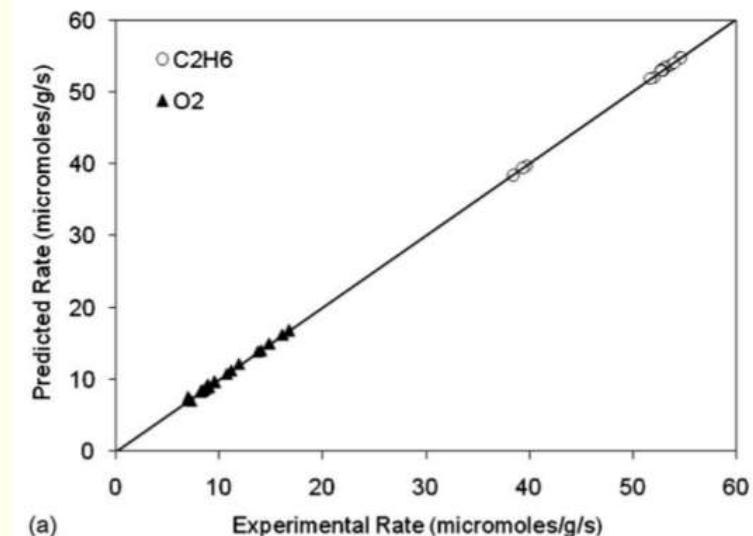
$$r_{5a} = \frac{k_{5a} K_{13} C_{C_2H_4} (A_2 C_{O_2})^{1/2}}{1 + (A_2 C_{O_2})^{1/2} \left[1 + K_{13} C_{C_2H_4} + K_{24} C_{CH_3COOH} + \sqrt{K_{12} C_{H_2O}} (A_2 C_{O_2})^{-1/4} (1 + K_{14} C_{H_2O}) \right]}$$

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

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

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

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

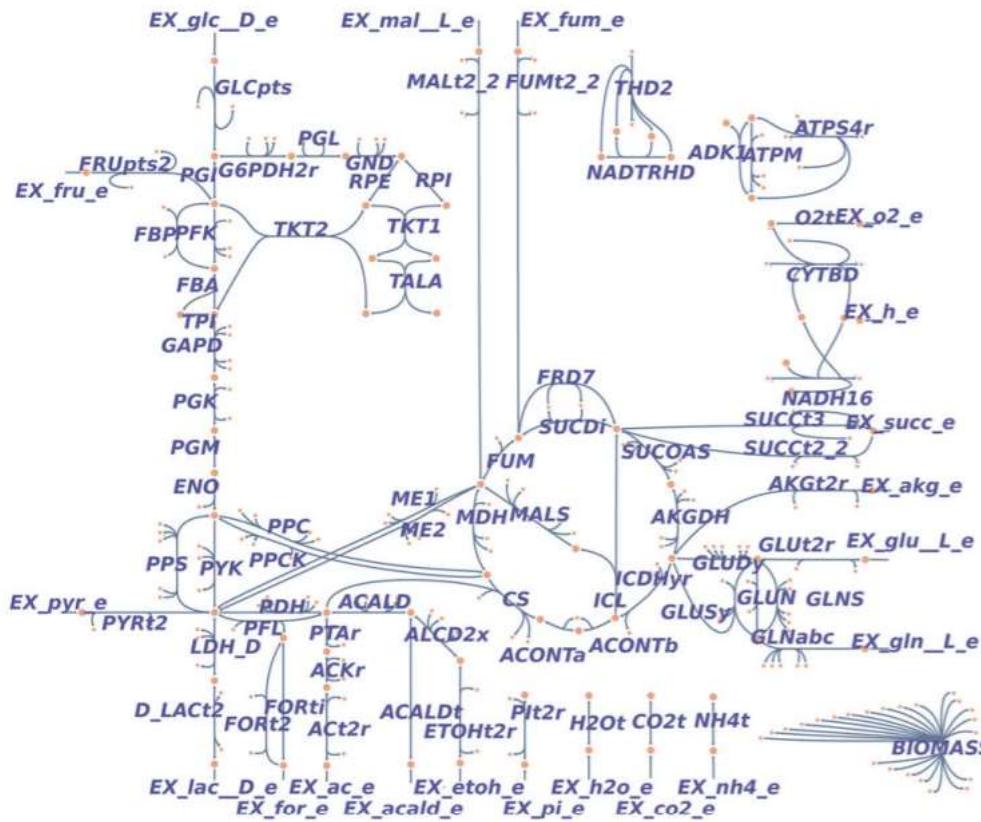


Анализ метаболических путей

Метаболизм углерода кишечной палочки и гепатоцитов человека

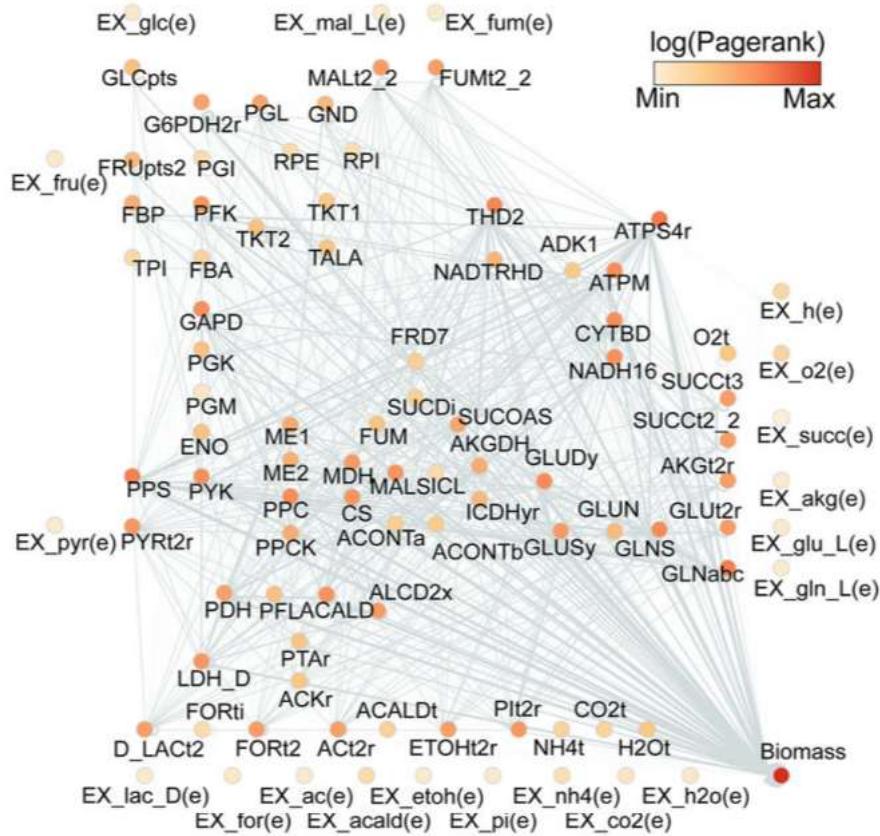
A

E. coli core metabolism

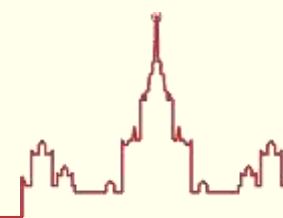


B

Reaction Adjacency Graph A



Применение химической кинетики

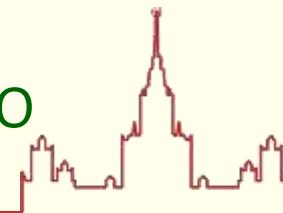


Расчеты по зависимости концентрации от времени

Определение механизмов химических реакций

Использование знаний о механизме на практике

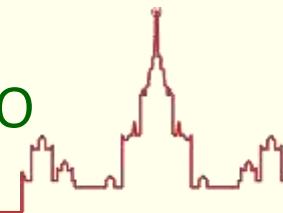
Расчеты по кинетическому уравнению



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.

Расчеты по кинетическому уравнению



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

Сколько потребуется времени для разложения 90% кислоты?

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

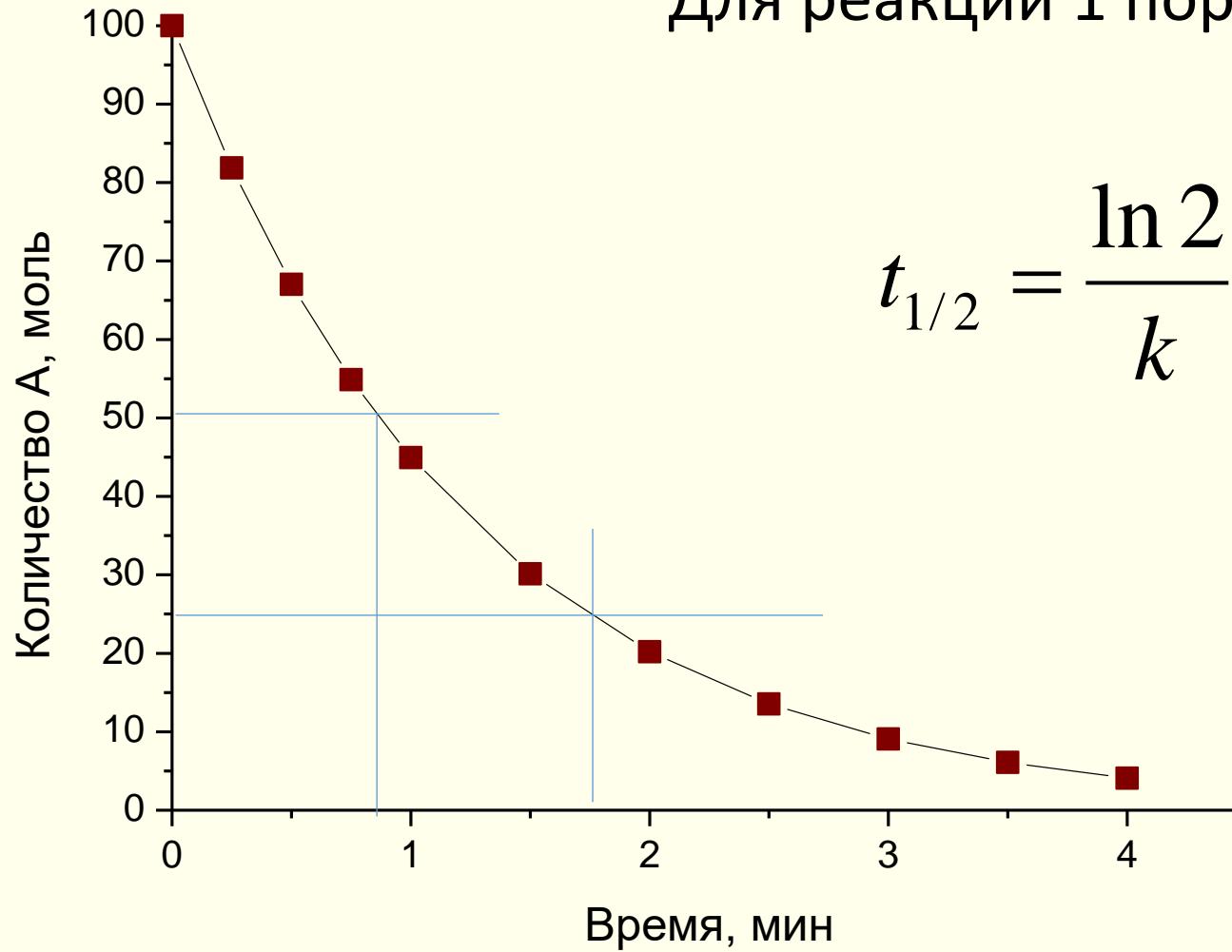
осталось 10%: $C = 0,1 \cdot C_0$

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

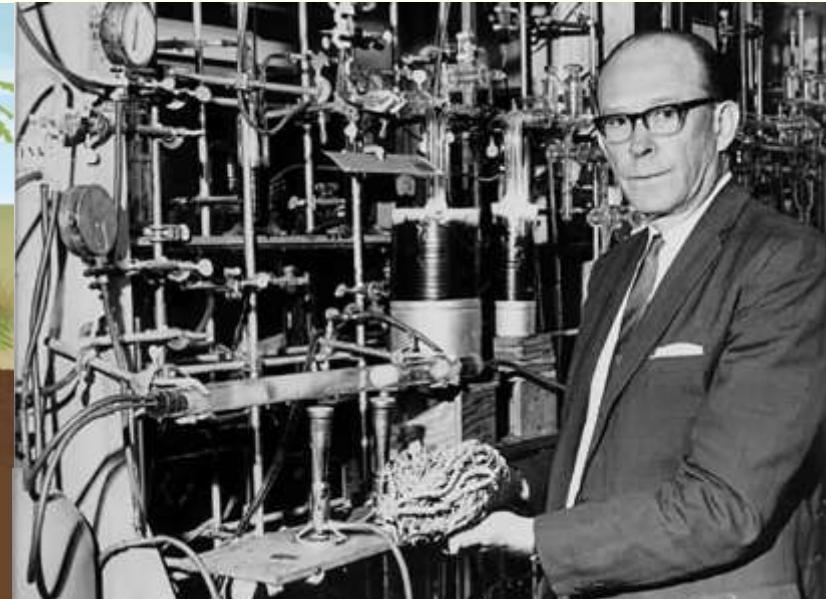
Период полупревращения

Для реакции 1 порядка:

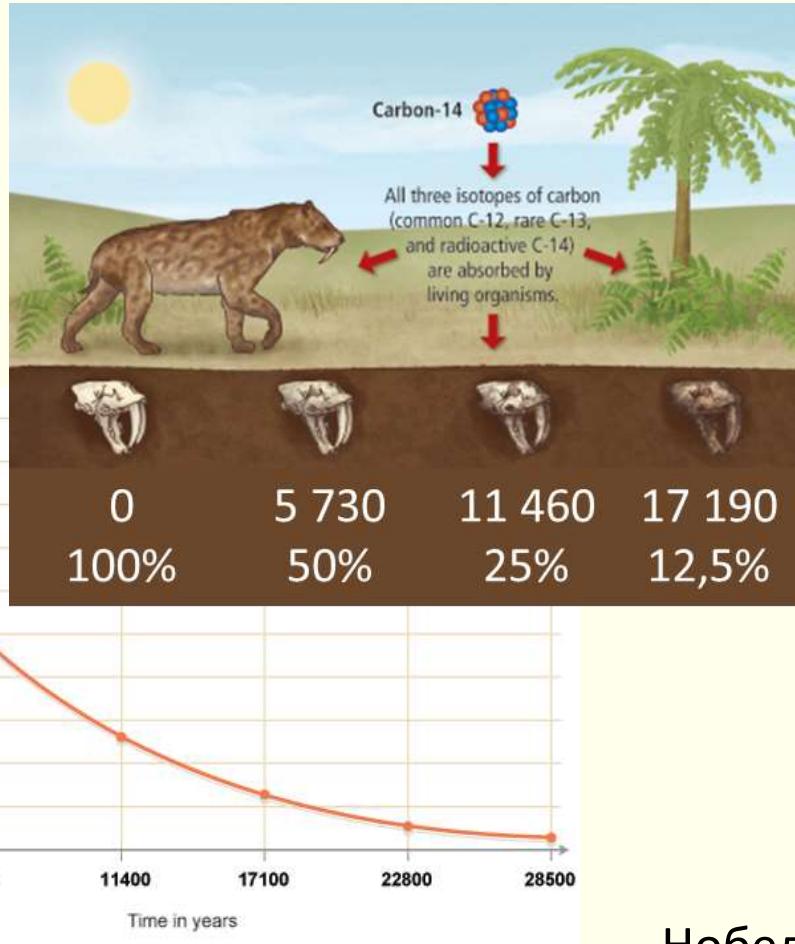
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



Радиоуглеродное датирование



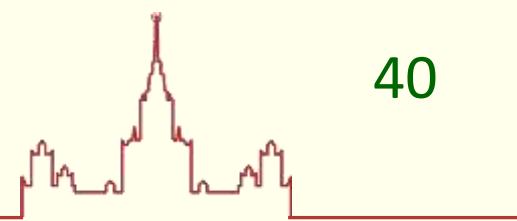
Уиллард Франк Либби
(1908 – 1980)



Нобелевская премия по химии 1960 года.

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

Радиоуглеродное датирование

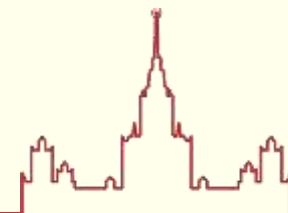


2020 год

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

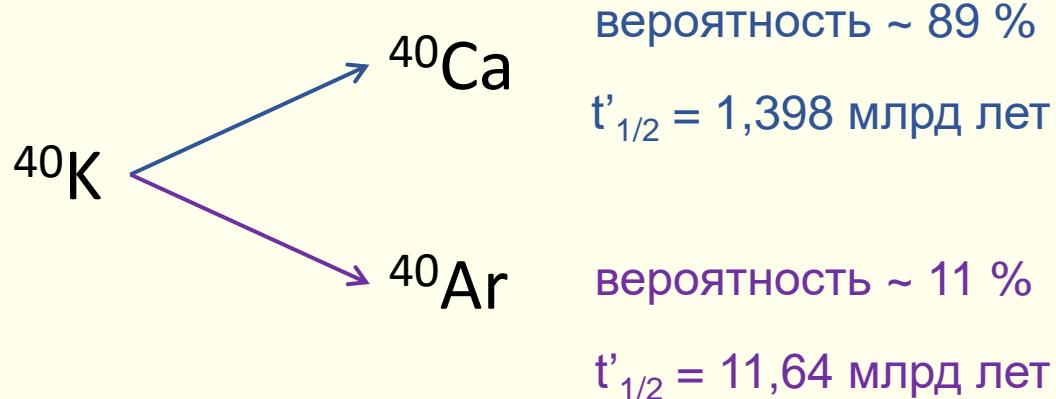
"The IntCal20 Approach to Radiocarbon Calibration Curve Construction: A New Methodology Using Bayesian Splines and Errors-in-Variables".
Radiocarbon. 2020. 62 (4): 821–863

Калий-аргоновый метод



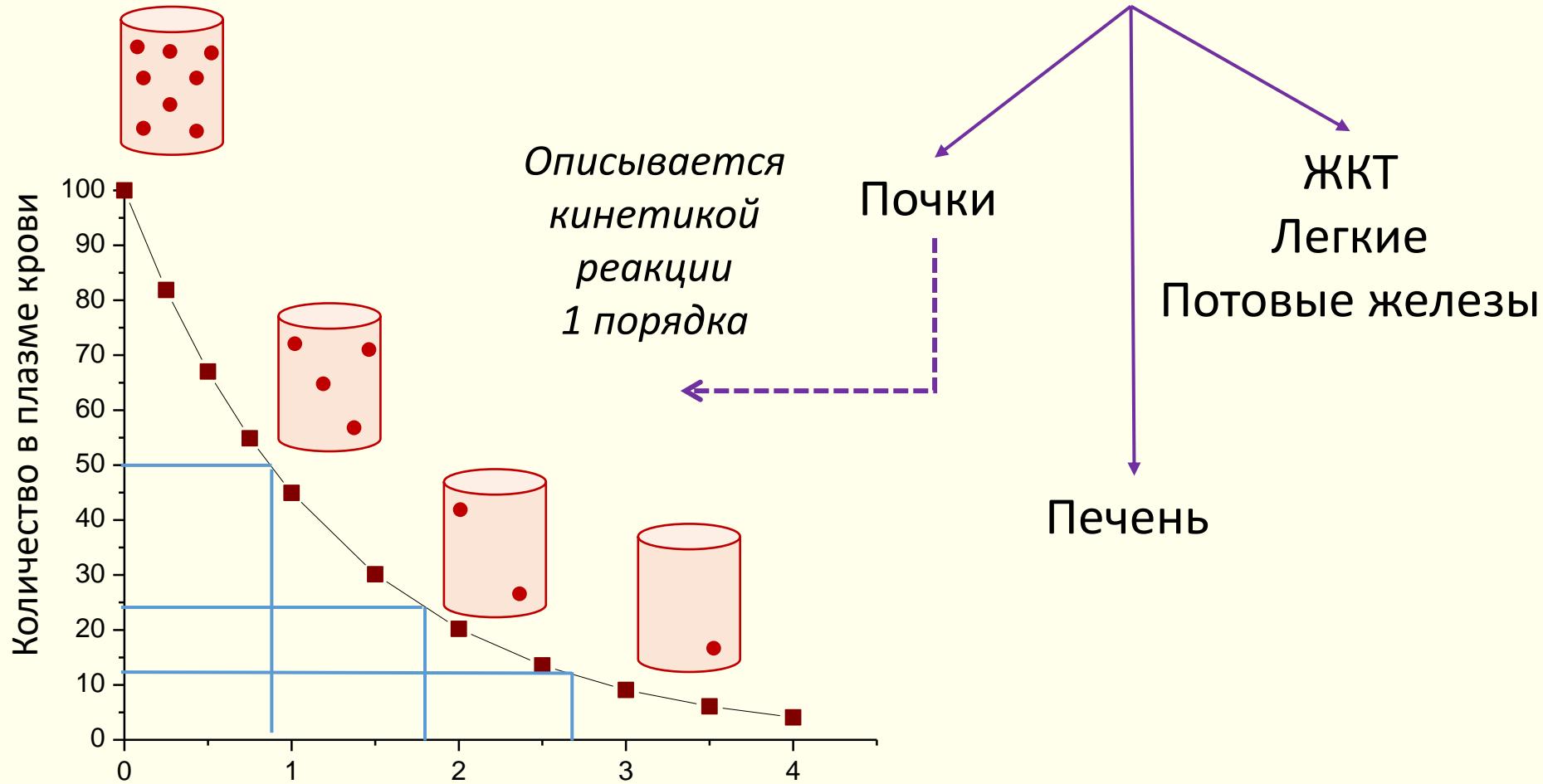
Возраст магматической породы

изотоп ^{40}K (содержание 0,012 %)

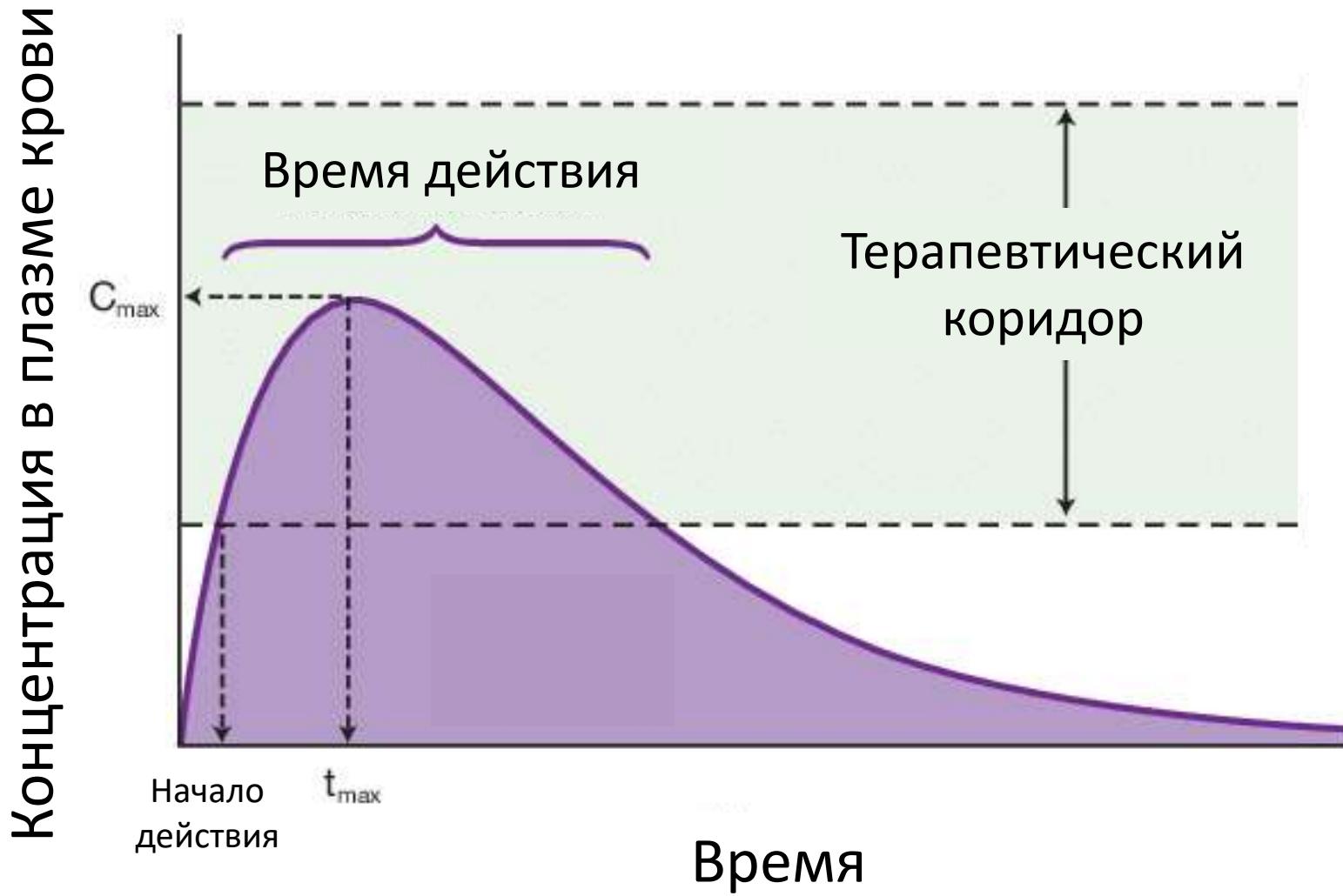


$$t = \frac{1}{k_{Ca} + k_{Ar}} \ln \left[\frac{k_{Ca} + k_{Ar}}{k_{Ar}} \cdot \frac{C_{Ar}}{C_K} + 1 \right]$$

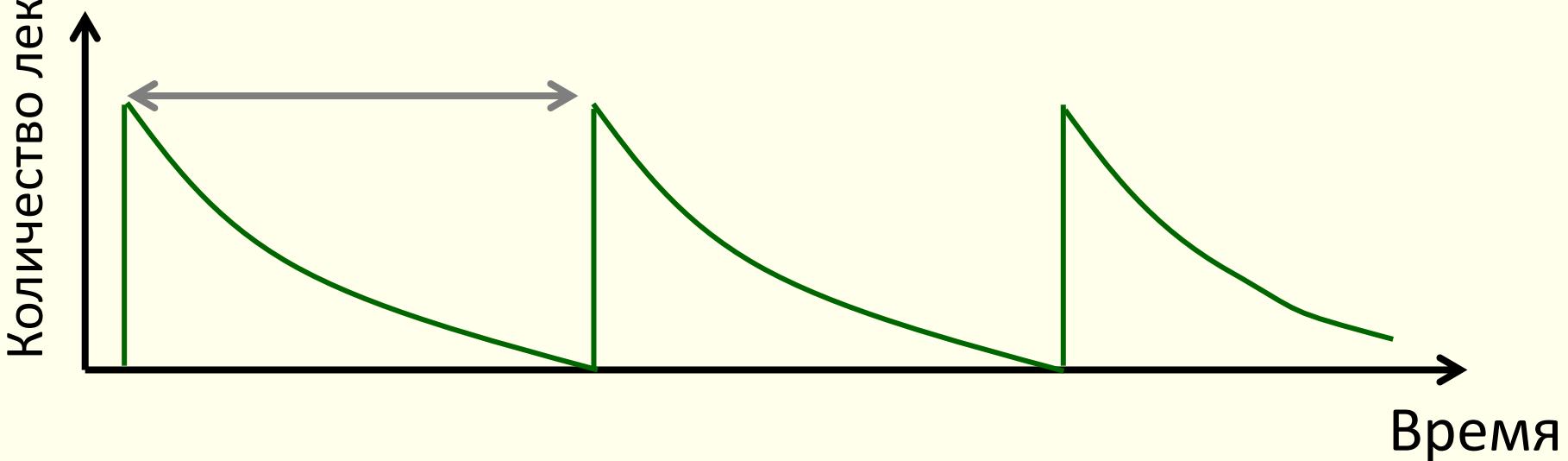
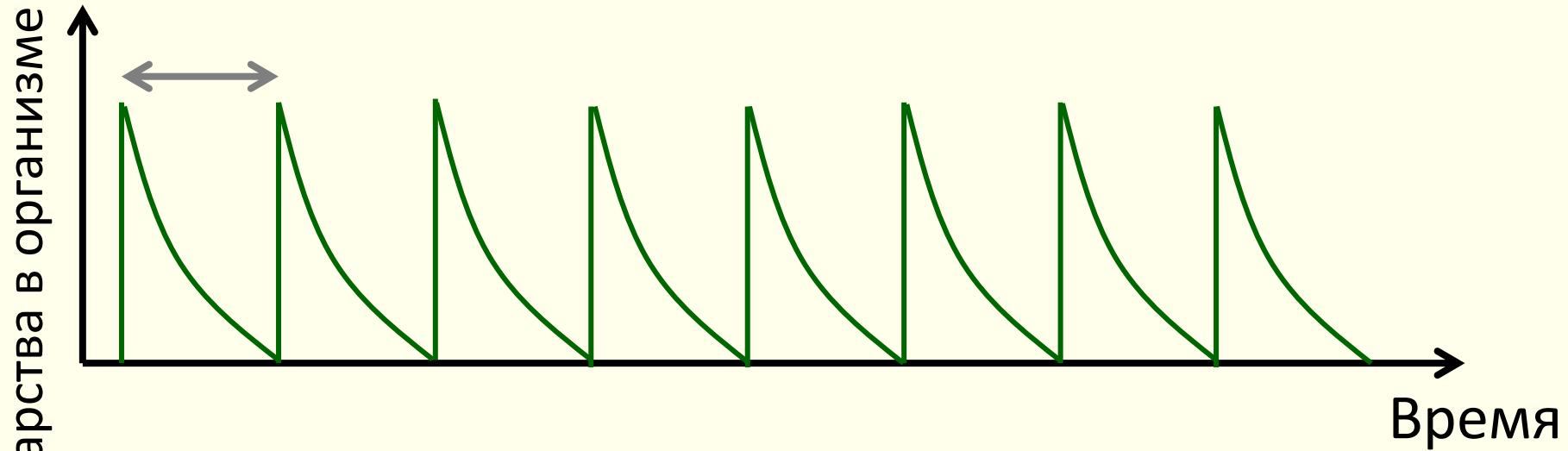
Пути выведения лекарств



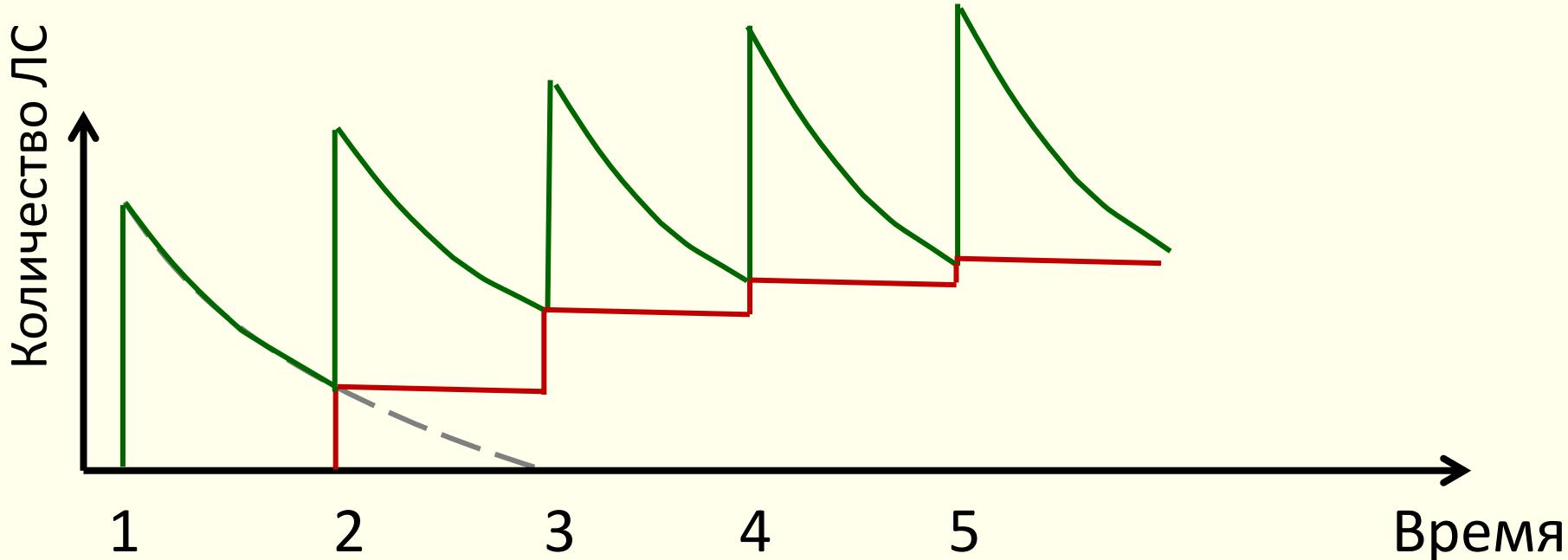
Однократный прием ЛС



Дискретное введение препарата



Дискретное введение препарата



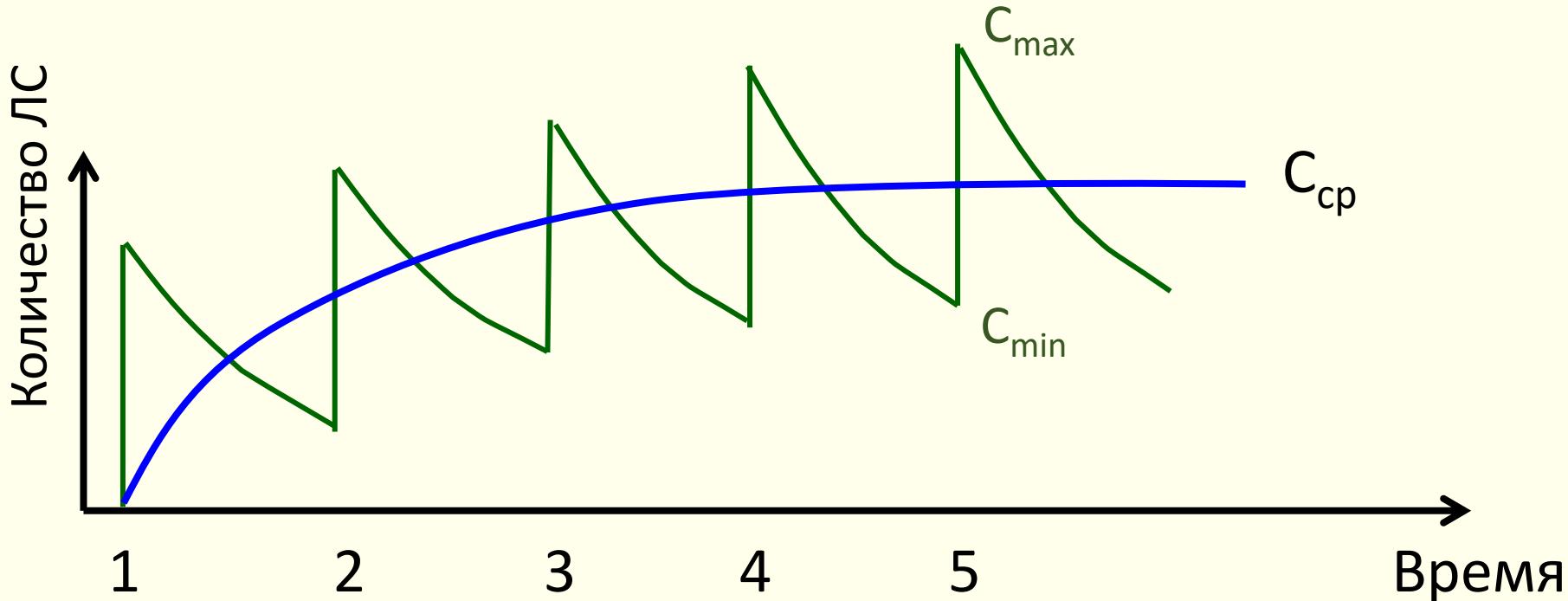
После первого $t_{1/2}$ (1-я доза ЛС) = 50%

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

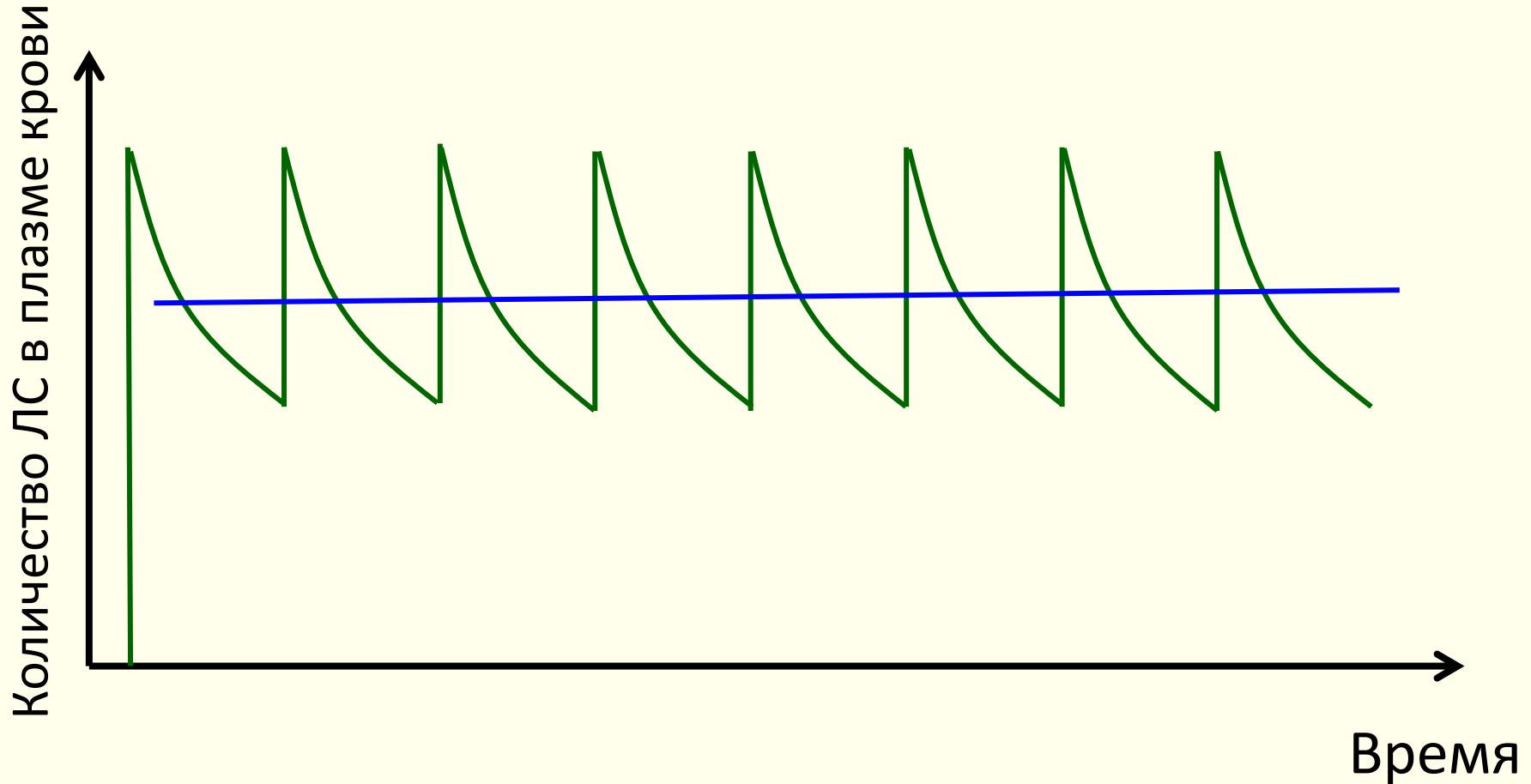


C_{sp} достигается через 4-5 периодов $t_{\frac{1}{2}}$

Время достижения C_{sp} не зависит от дозы ЛС

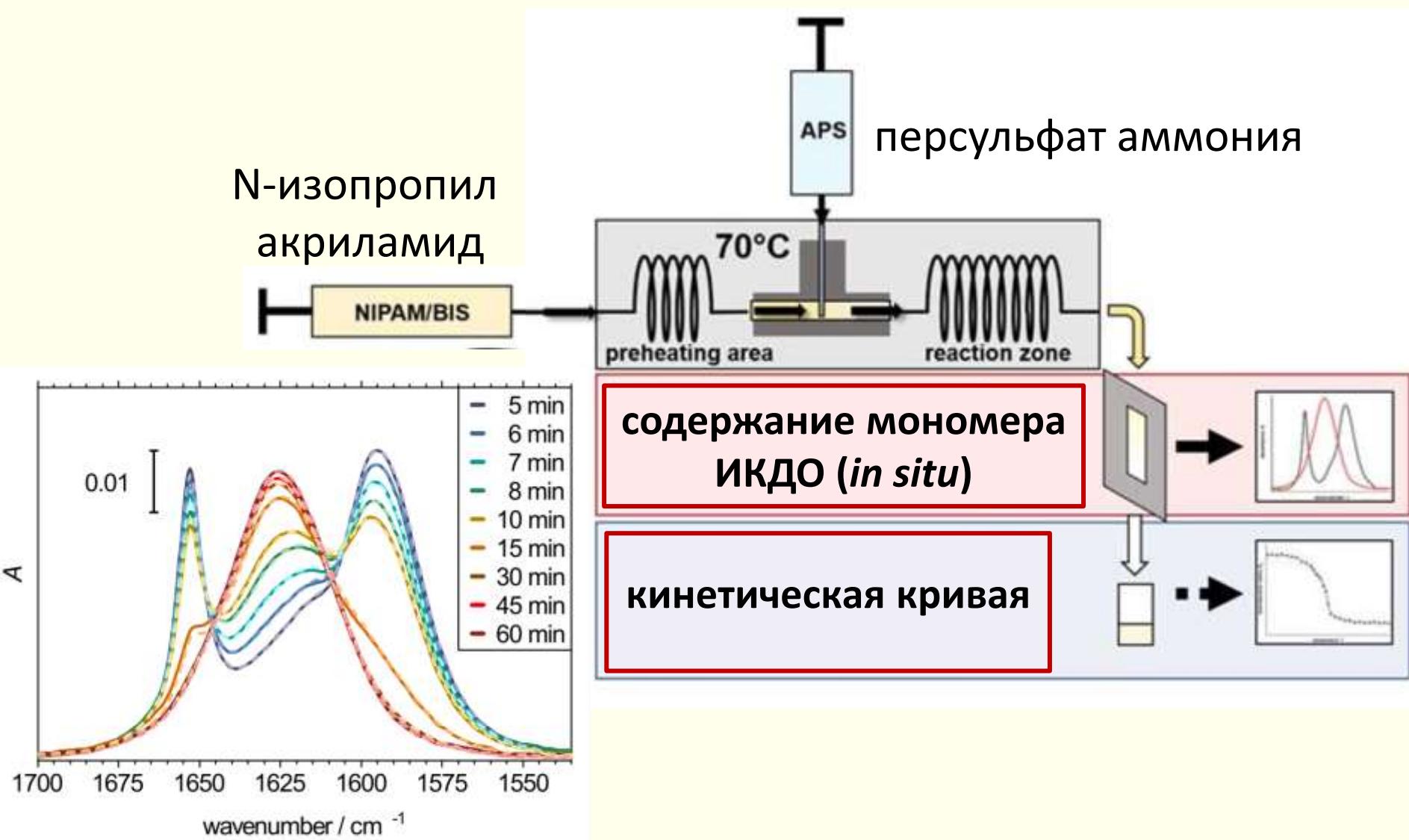
C_{max}/C_{min} – колебания концентрации –
прямо пропорционально $\Delta t/t_{\frac{1}{2}}$

Дискретное введение препарата



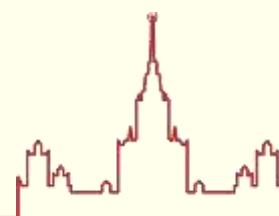
Современные подходы к получению кинетических данных

49

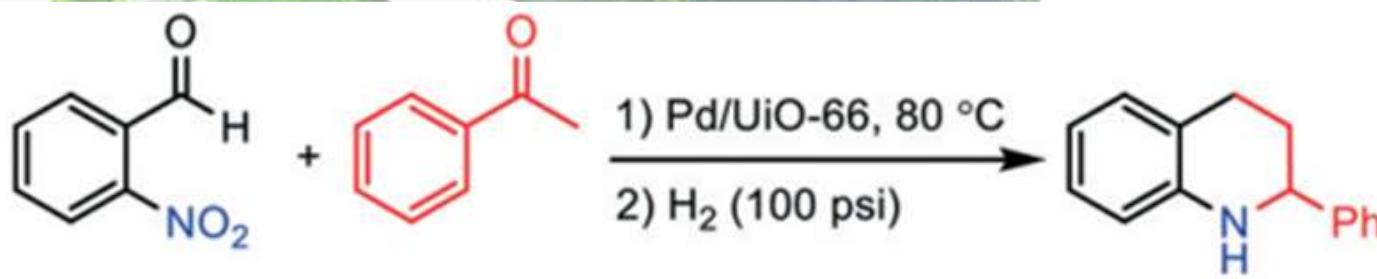


Определение промежуточных соединений

50



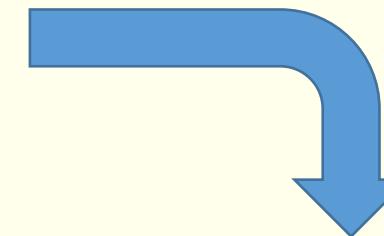
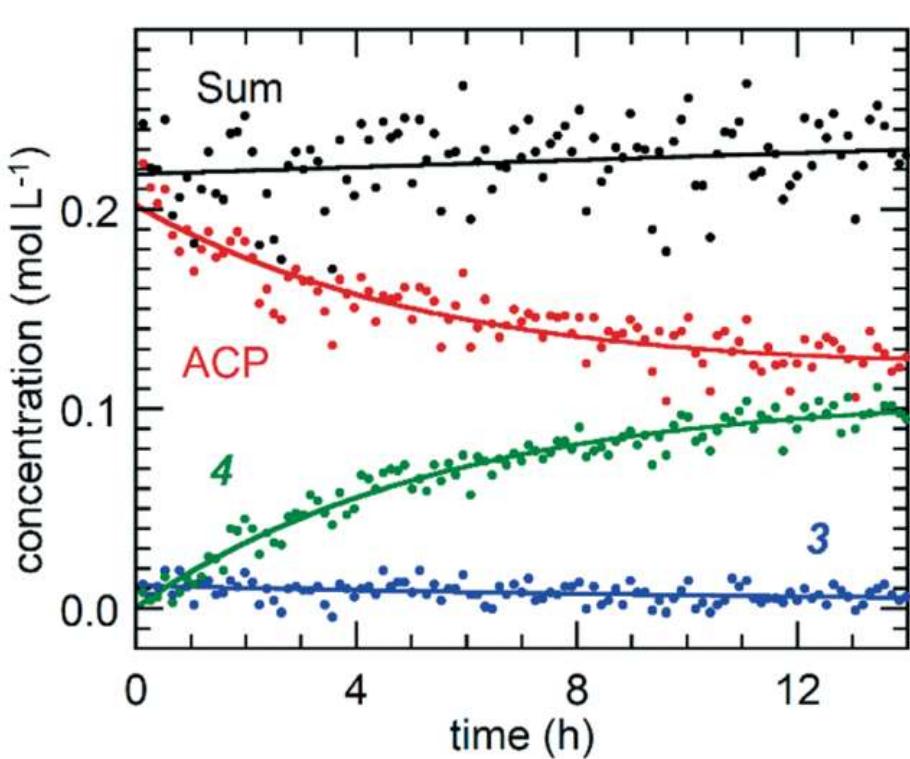
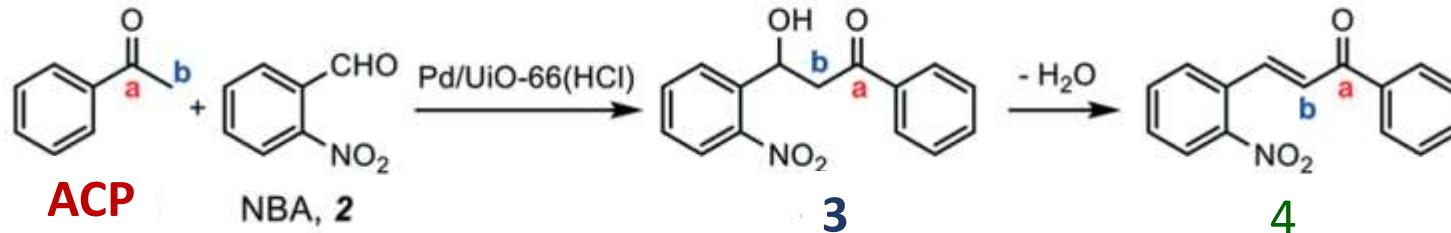
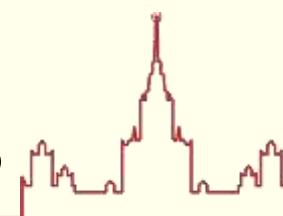
конденсация
Кляйзена-Шмидта



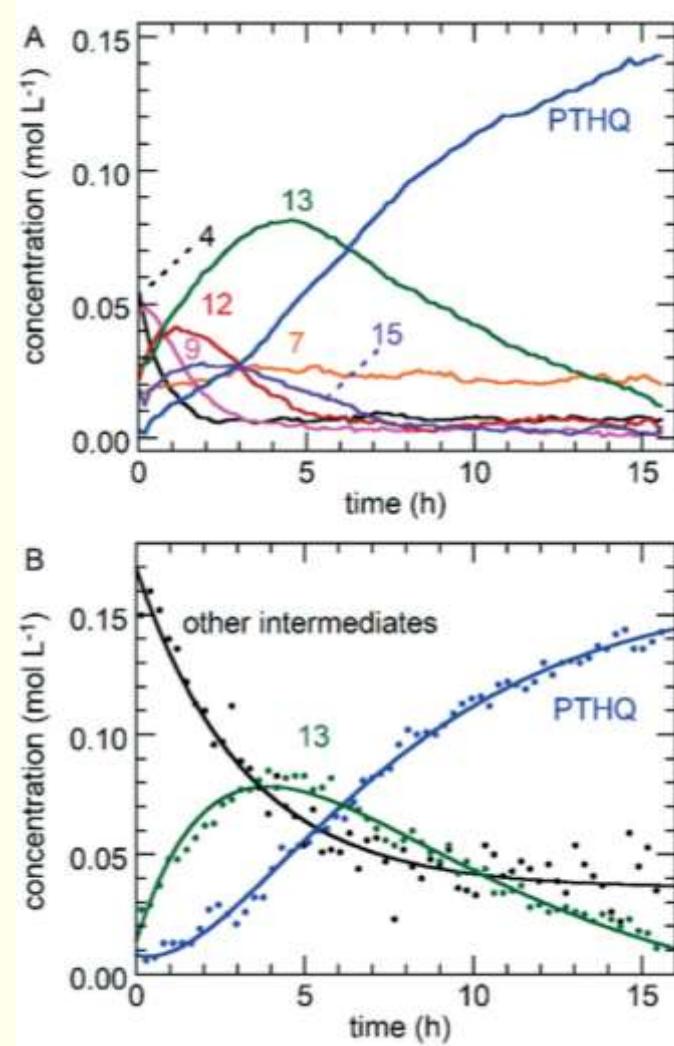
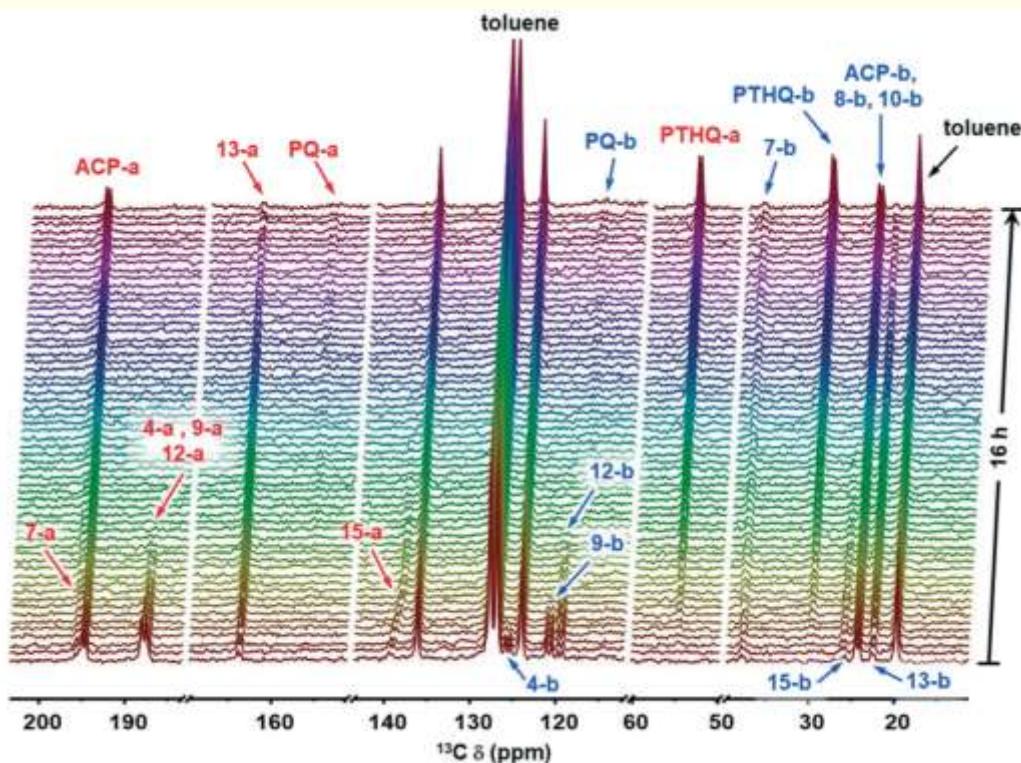
Определение промежуточных соединений

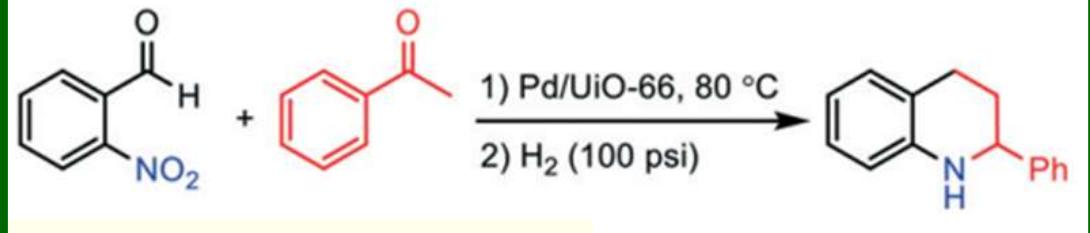
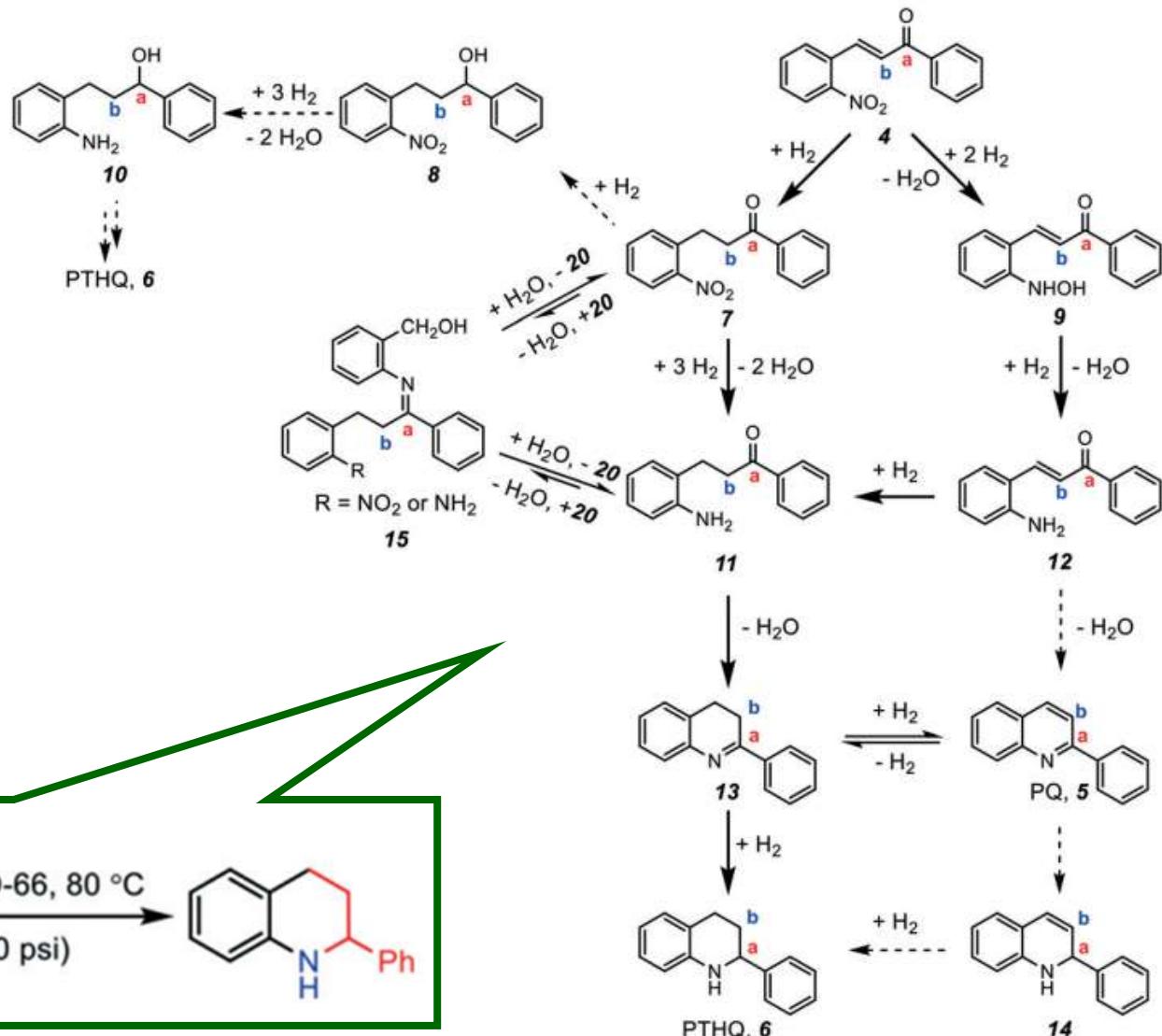
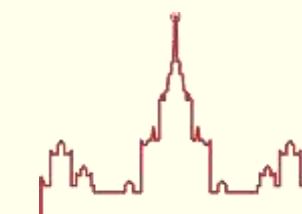
51

operando ЯМР

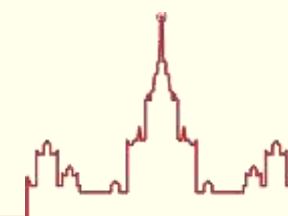


повышение температуры
подача H_2





Как повлиять на скорость реакции?



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

Изменить
константу скорости:

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

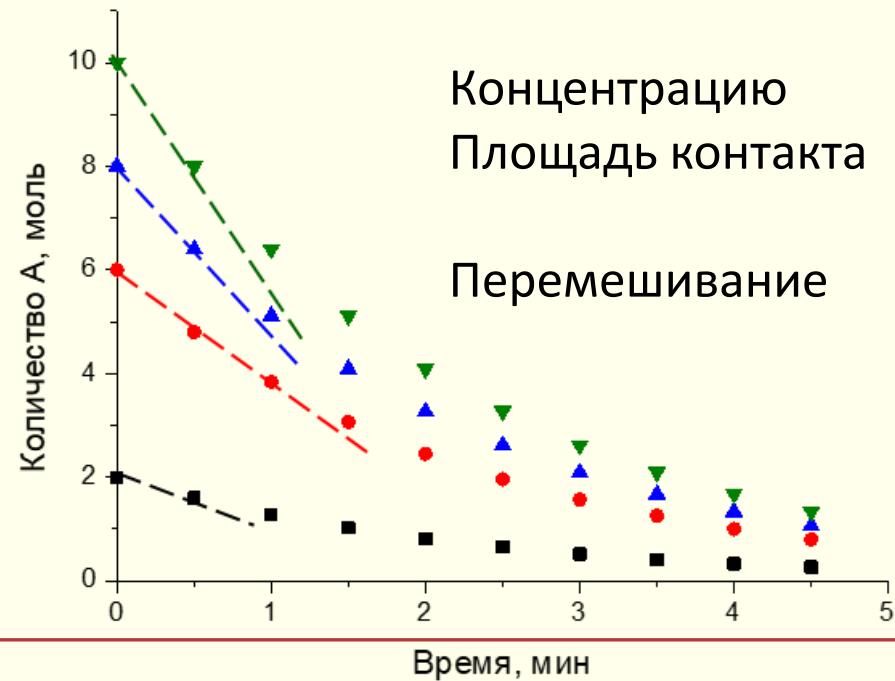
Температура

E_A (катализатор)

Изменять:

Концентрацию
Площадь контакта

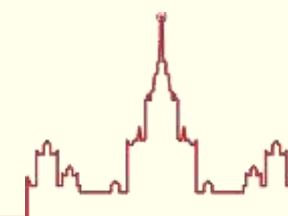
Перемешивание



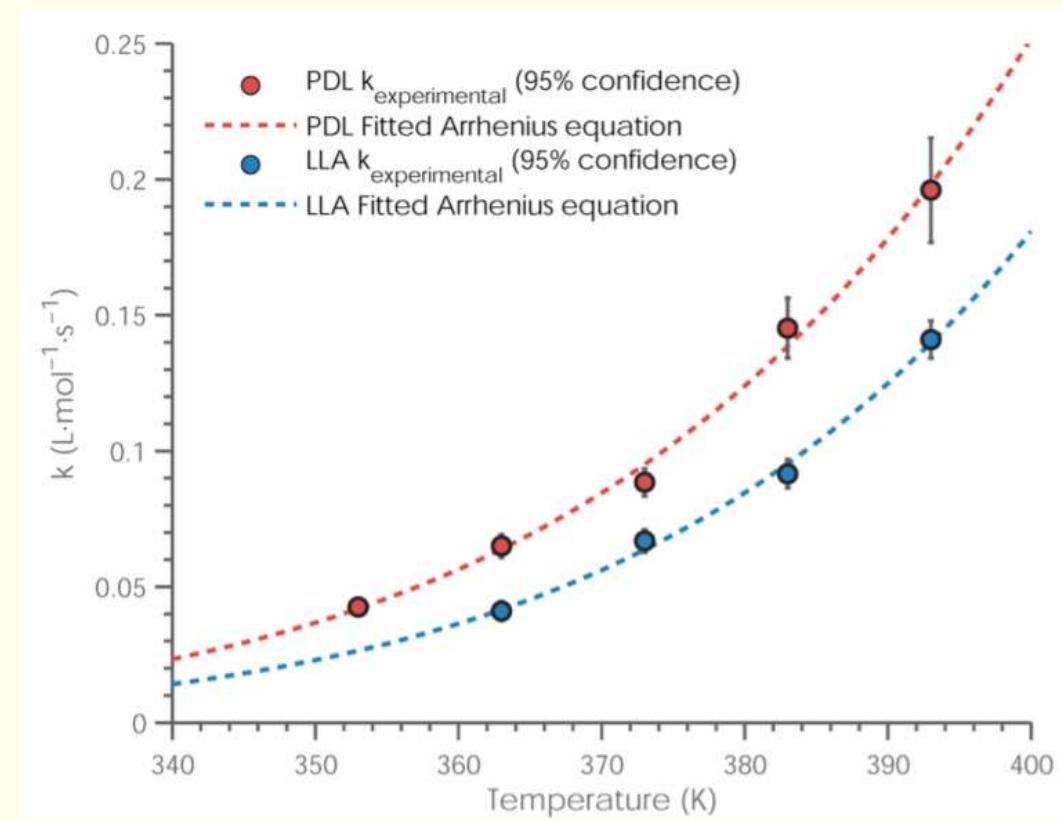
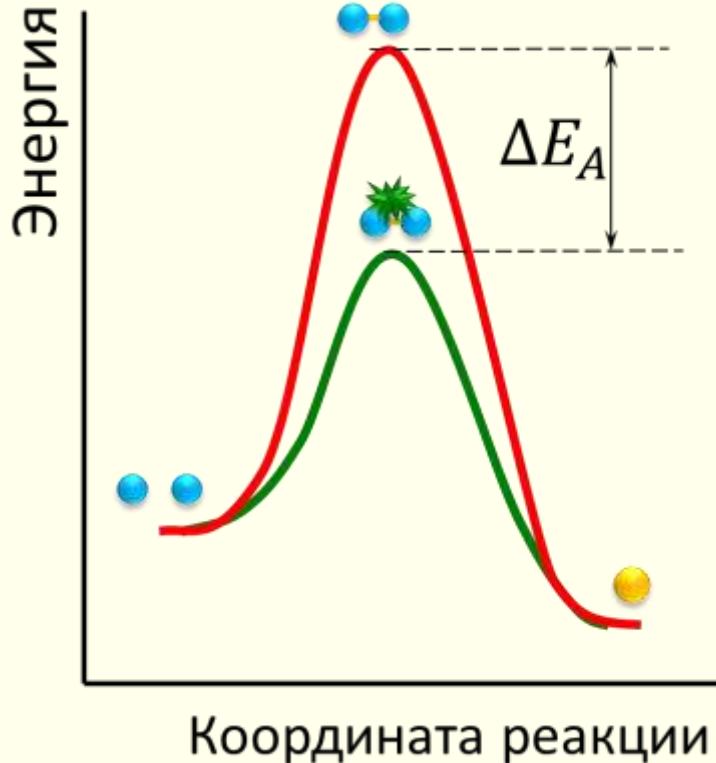
Влияние площади контакта



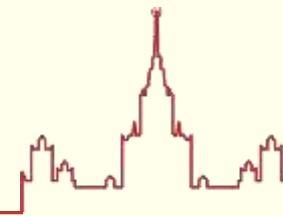
Изменение константы скорости



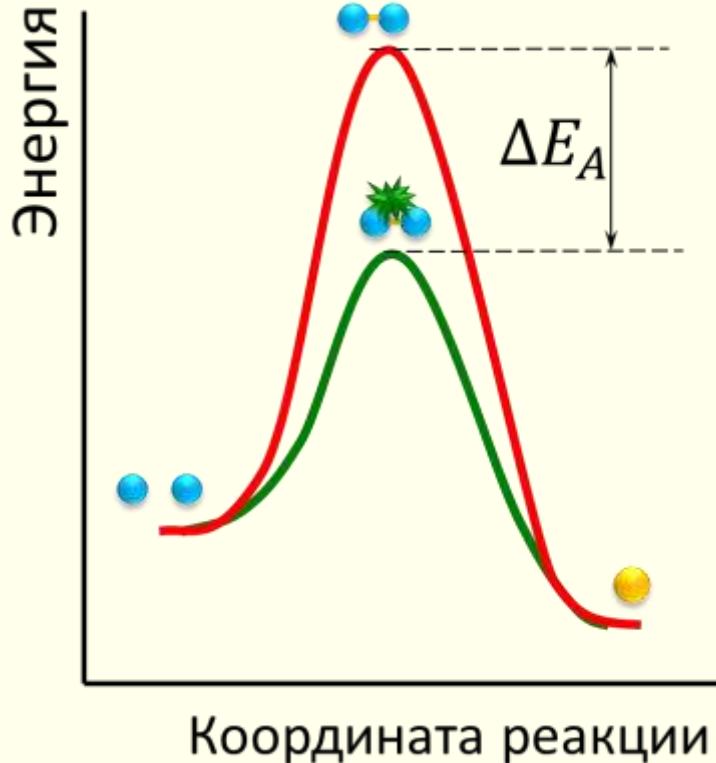
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$



Катализ: новый путь реакции

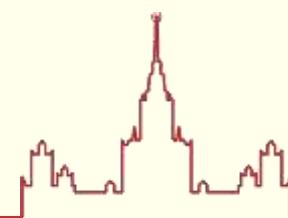


$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

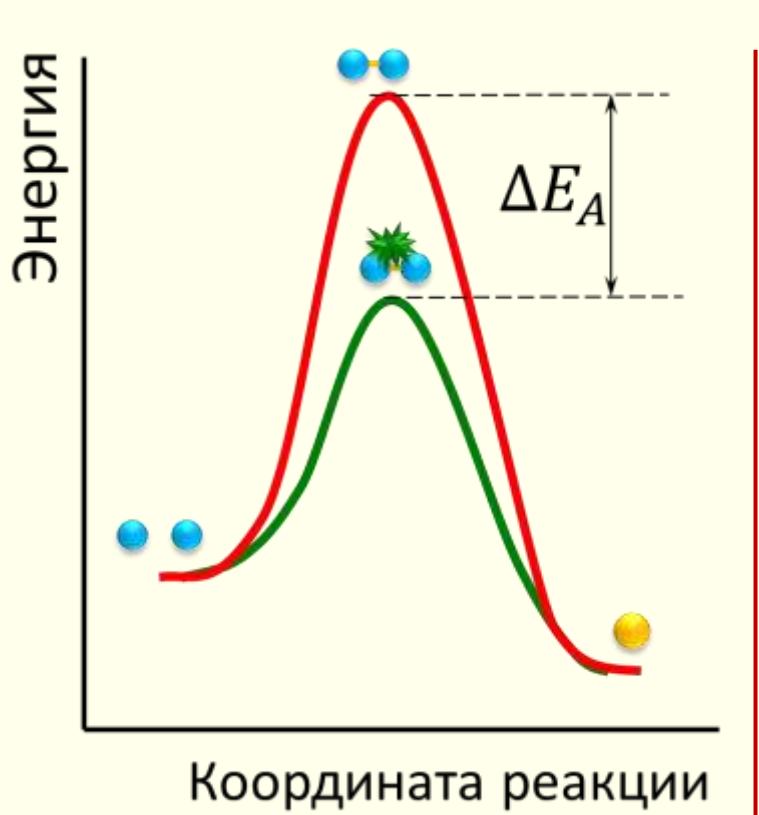


Катализ – изменение скорости химической реакции под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающий в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих свой химический состав после каждого цикла взаимодействия.

Катализ: новый путь реакции



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

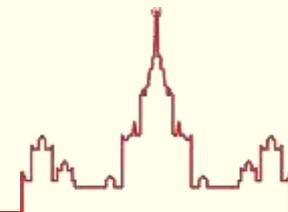


$$\frac{k_{\text{кат}}}{k} = \frac{e^{-(E_{A,\text{кат}}/RT)}}{e^{-(E_A/RT)}} = e^{\frac{E_A - E_{A,\text{кат}}}{RT}}$$

$$E_A > E_{A,\text{кат}}$$

$$k < k_{\text{кат}}$$

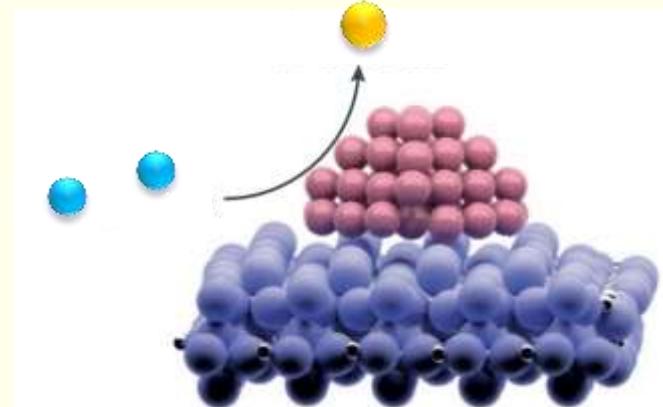
Типы катализитических реакций



Гомогенный
катализ



Гетерогенный
катализ



Ферментативный
катализ



Катализическое разложение пероксида водорода

60

В водном растворе



	Катализатор				
	нет	I^-	Pt	Fe^{3+}	Каталаза
E_A' , кДж/моль	73	56	48	42	7
$r_{\text{кат}}/r$	1,0	$1,1 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^{11}$

Разложение пероксида водорода

 MnO_2 PbO_2 Fe_2O_3

картофель

свежая печень

вареная печень

Разложение пероксида водорода

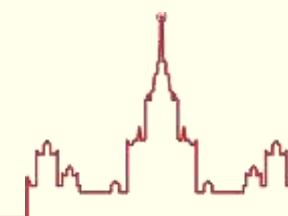
 MnO_2 PbO_2 Fe_2O_3

картофель

свежая печень

вареная печень

«Катализ» в нашей жизни



полипропилен



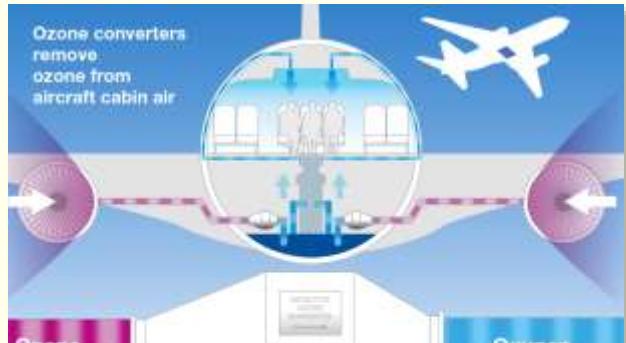
полистирол



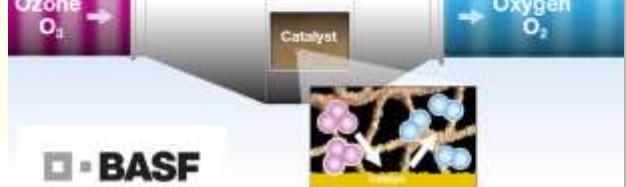
«Катализ» в нашей жизни

Катализитические конвертеры

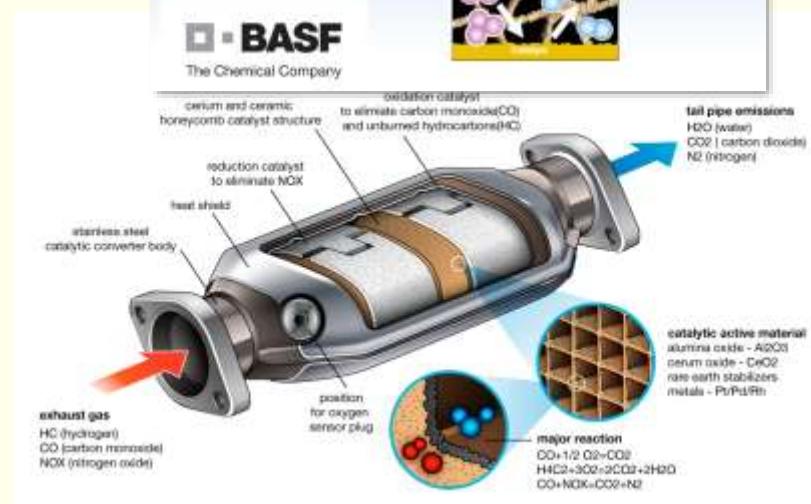
Самолеты



Подводные лодки



Автомобили



Нефтепереработка

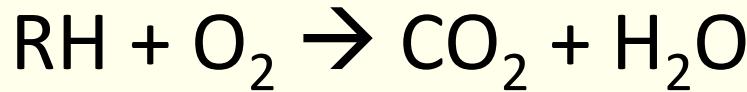


Хранение газов

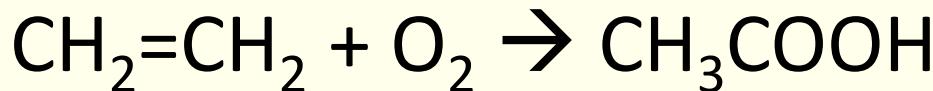
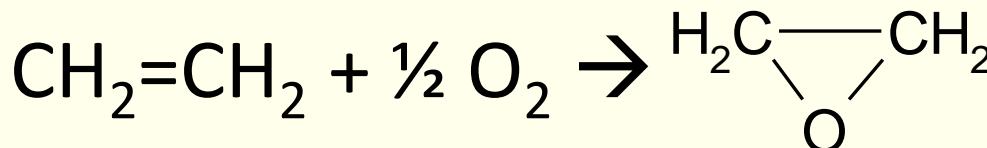
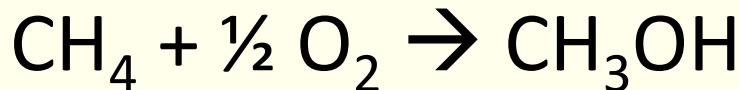


Зависимость селективности от природы катализатора:

$\text{CO} + \text{H}_2$	$\rightarrow \text{CH}_4$	Ni
	$\rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n}$	$\text{Co}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
	$\rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Fe, Co, сплавы
	$\rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Cu/ZnO-Cr}_2\text{O}_3$
	$\rightarrow \text{HCHO}$	Cu
	$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Co, Rh



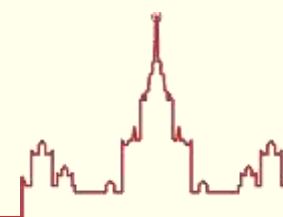
самый термодинамически
выгодный процесс



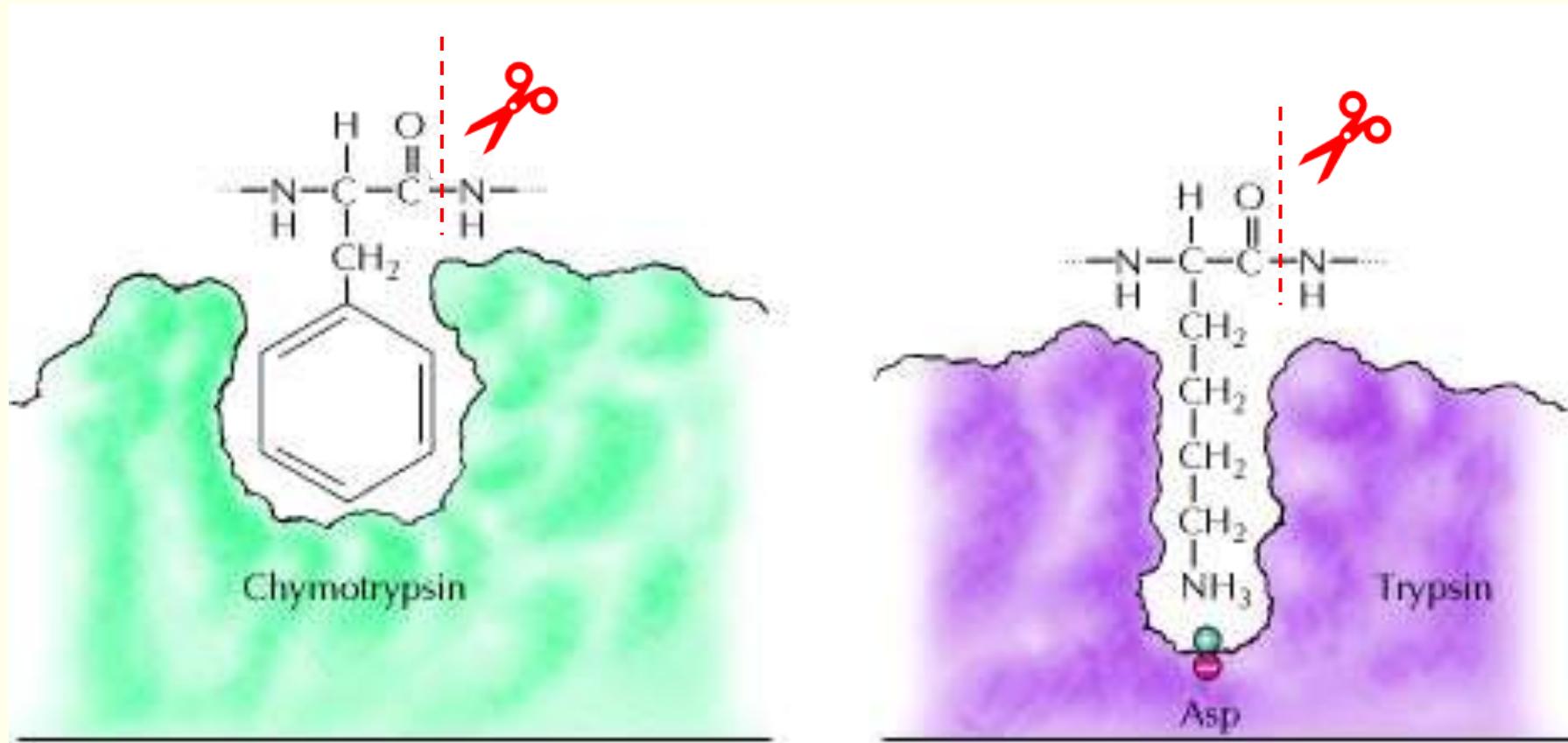
...

Каталитические
процессы промышленно
реализованы

Ферментативный катализ



Высокая селективность

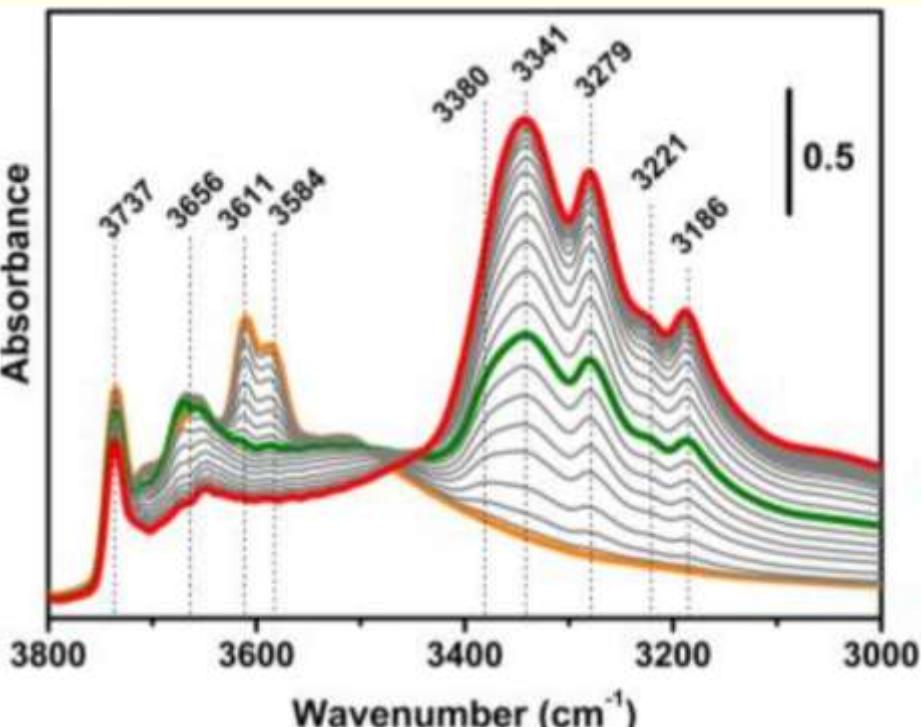


Гидрофобное взаимодействие

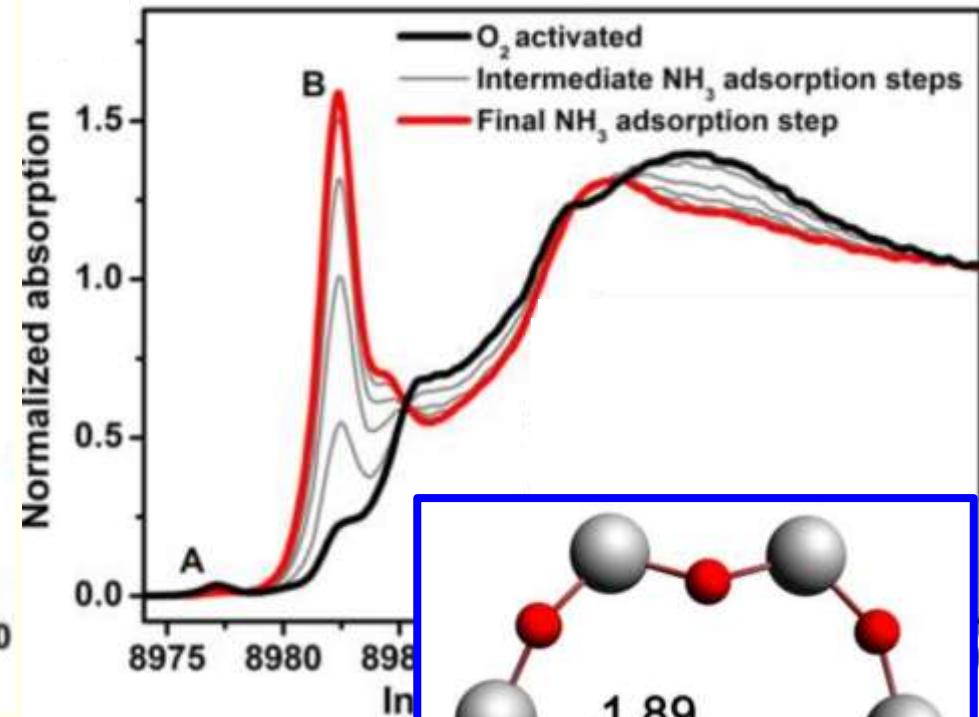
Ионное взаимодействие

Определение переходного состояния

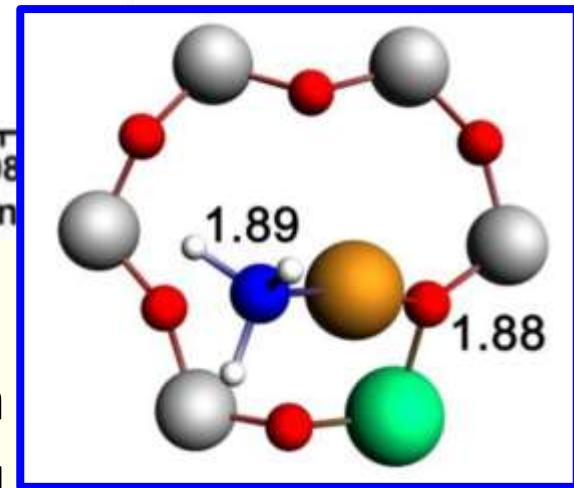
ИК-спектроскопия



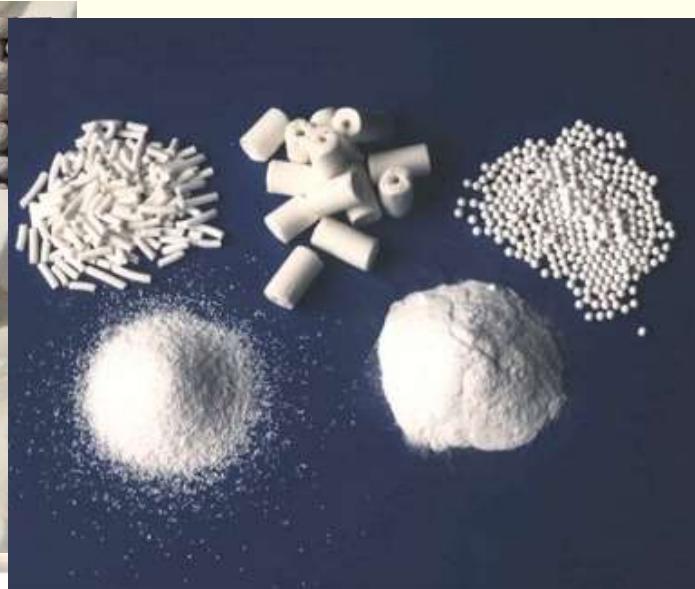
XANES-спектроскопия



Координирование молекулы аммиака
с атомом меди

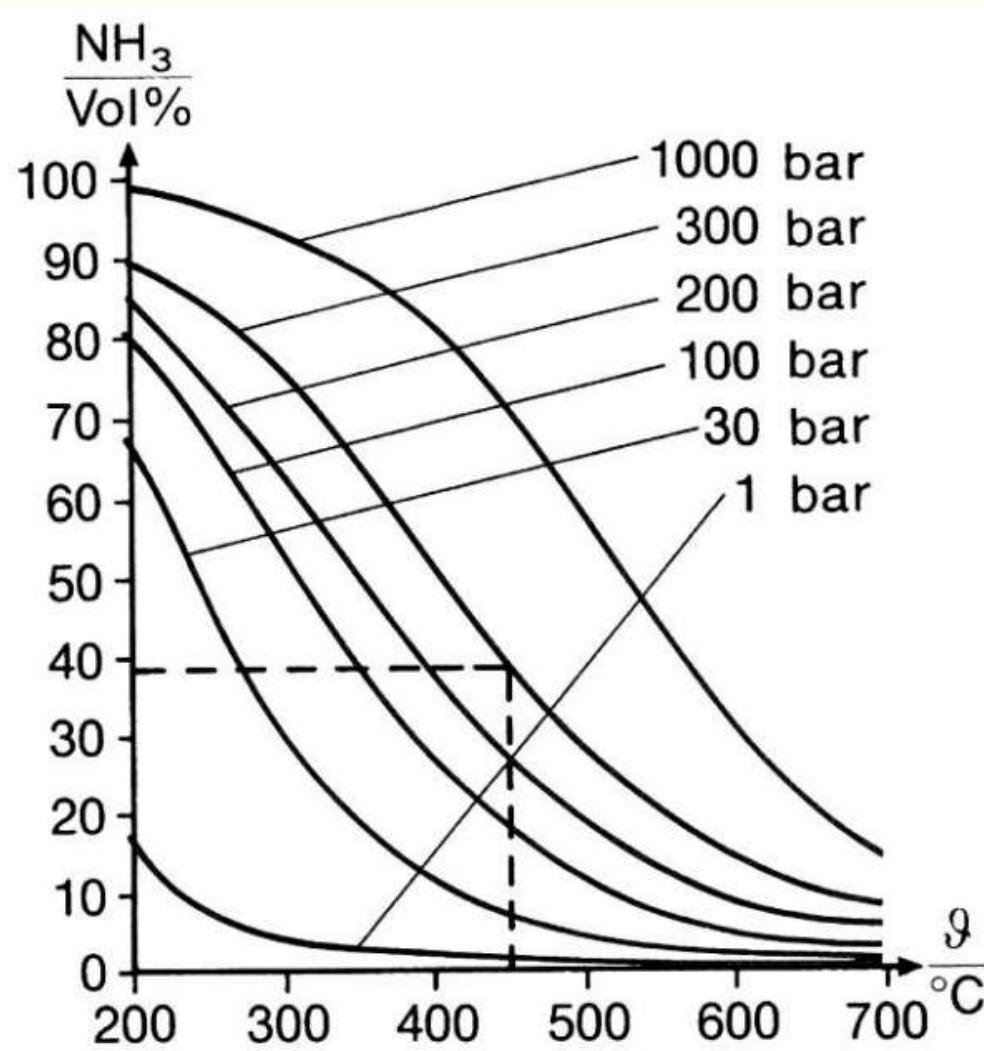


Гетерогенные катализаторы





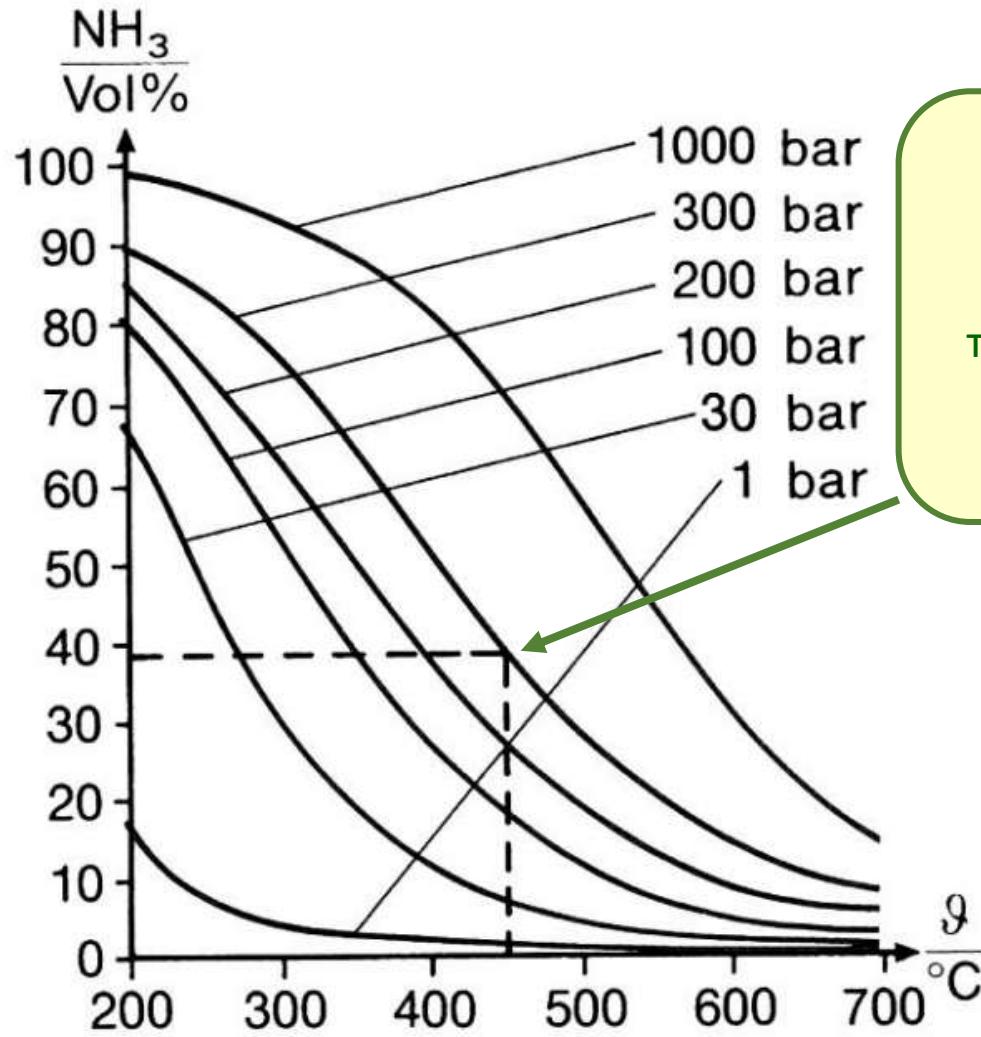
Высокий выход продукта
Реакция протекает очень медленно



Низкий выход продукта
Реакция протекает быстро



Высокий выход продукта
Реакция протекает очень медленно

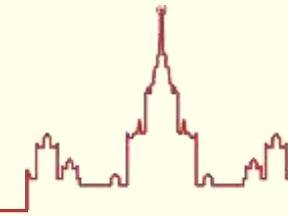


Низкий выход продукта
Реакция протекает быстро

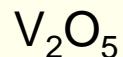
Решение проблемы:

«компромисс» между
термодинамикой и кинетикой
+
использование катализатора

Окисление SO_2 (синтез серной кислоты)

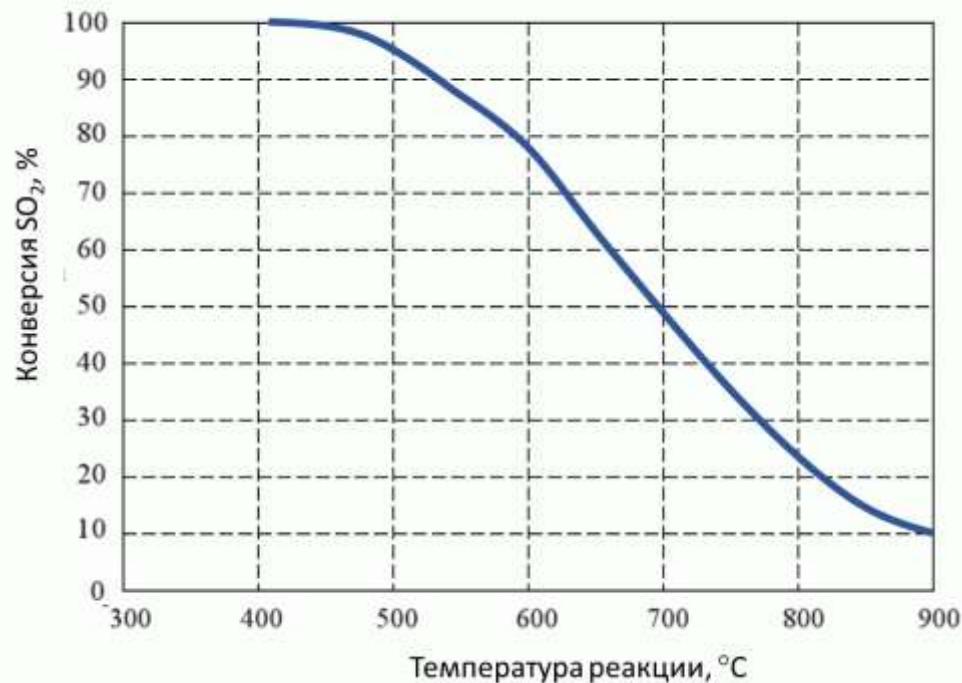


Основной компонент катализатора:



Оптимальные условия:

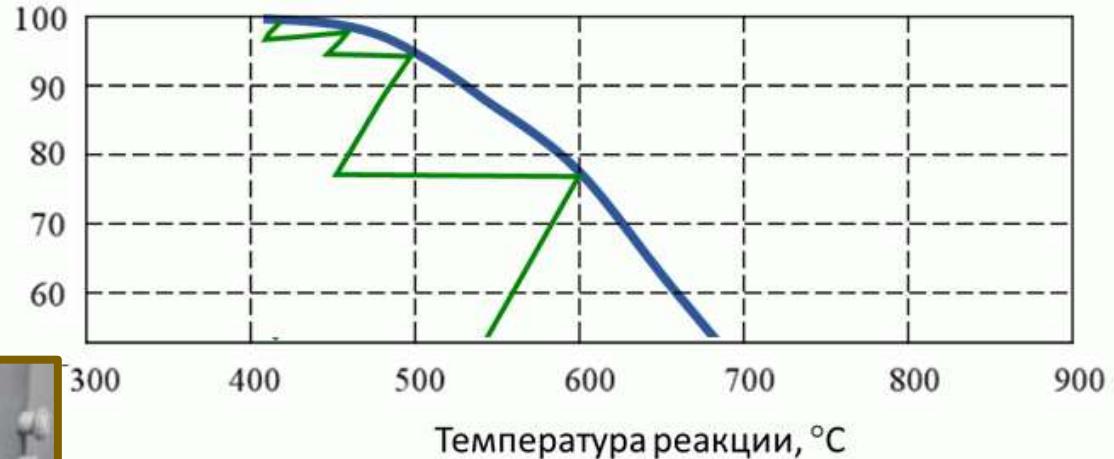
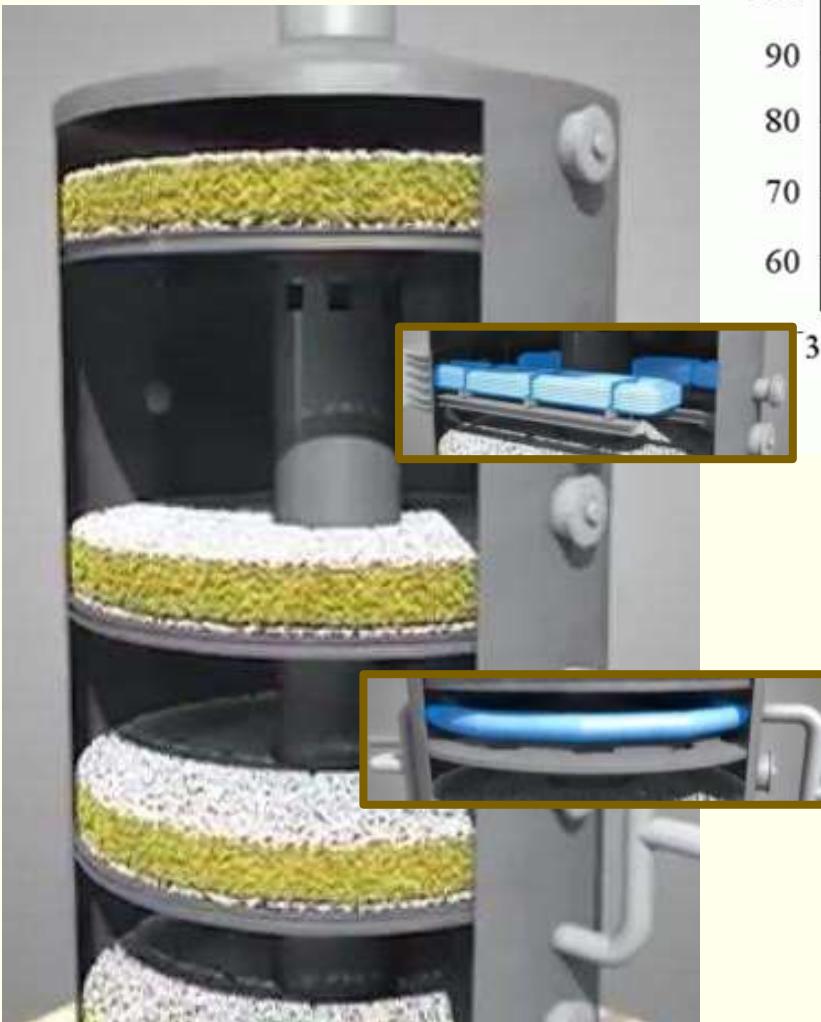
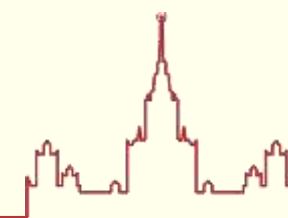
400 - 600°C, 1 атм



Проблемы:

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

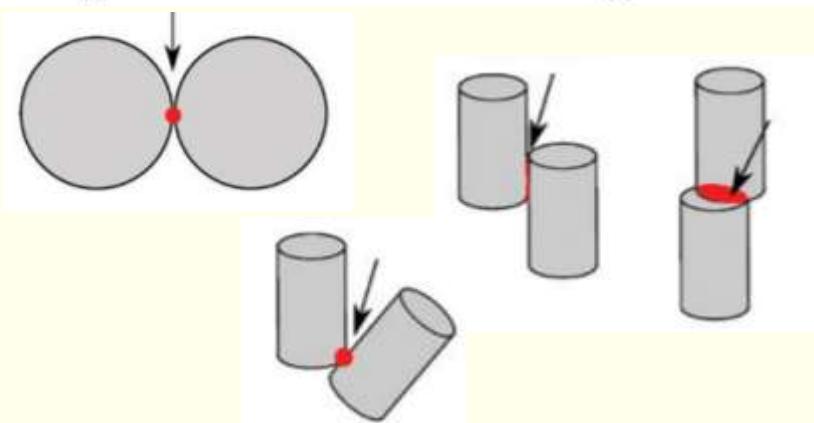
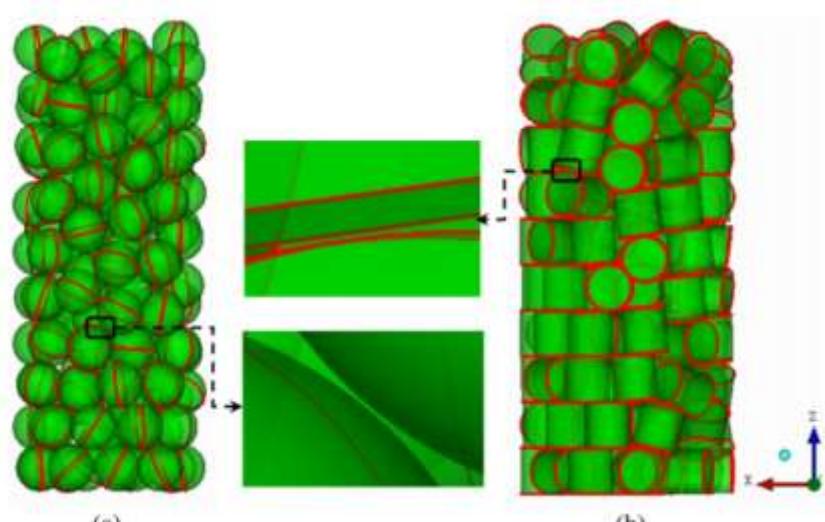
Окисление SO_2 (синтез серной кислоты)



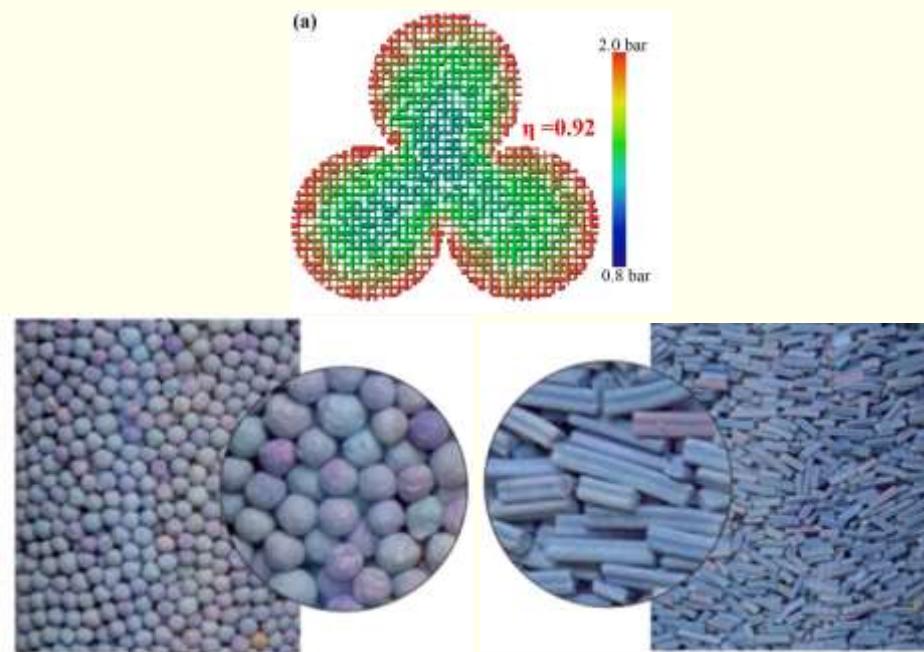
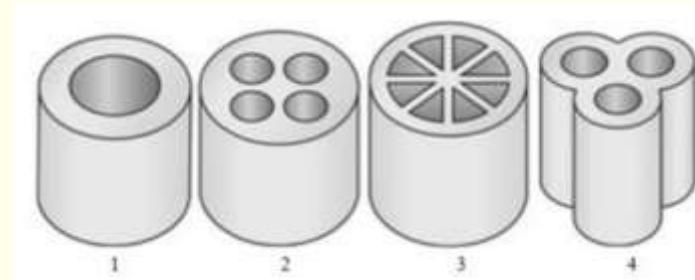
Слой катализатора	Конверсия, %
1	69,2
2	94,2
3	98
4	99
«двойная абсорбция»	99,9

Гранулы гетерогенного катализатора

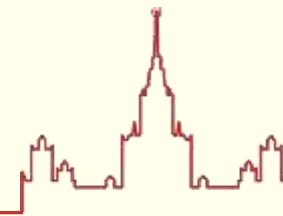
«упаковка» гранул



форма гранул



Катализический крекинг углеводородов



Газпром:
3 тыс. тонн/год катализаторов
катализического крекинга

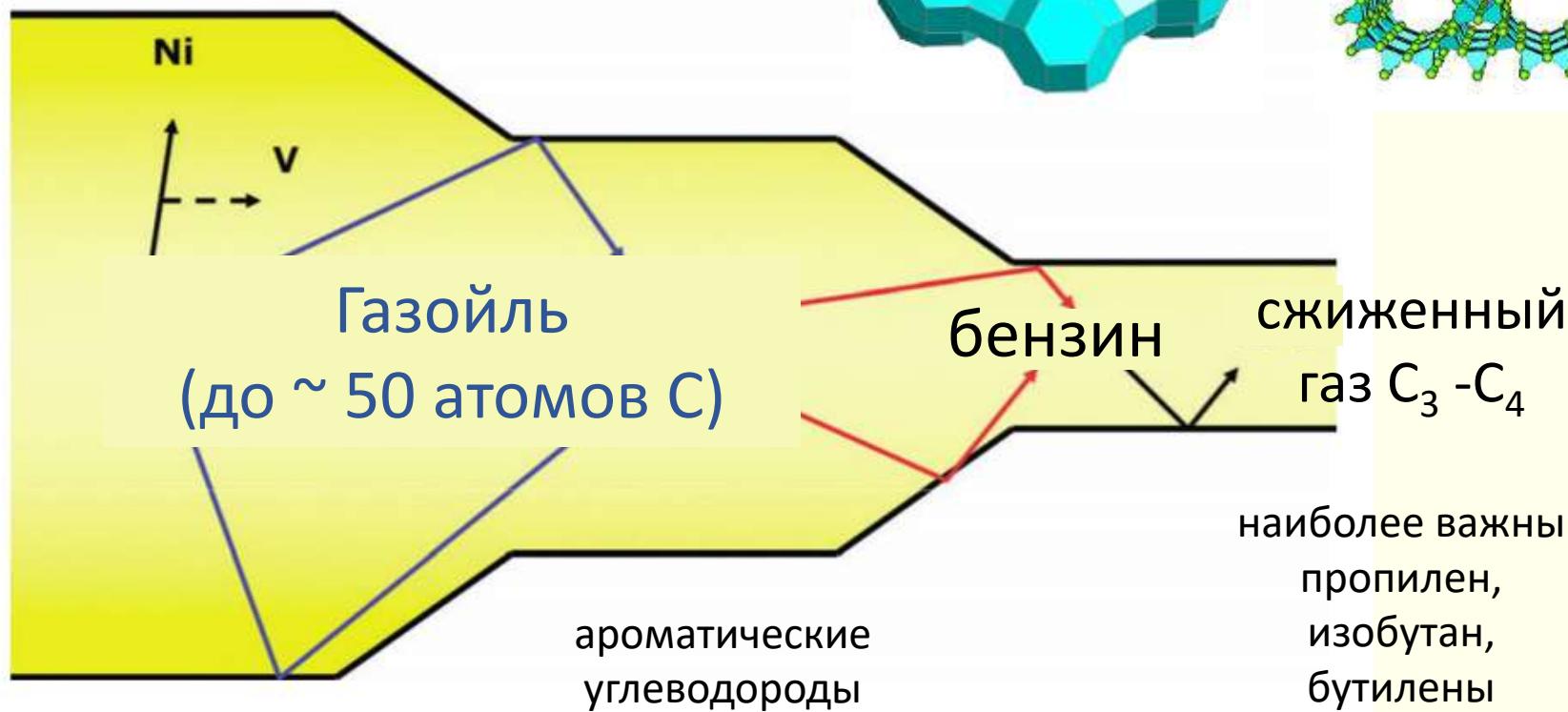
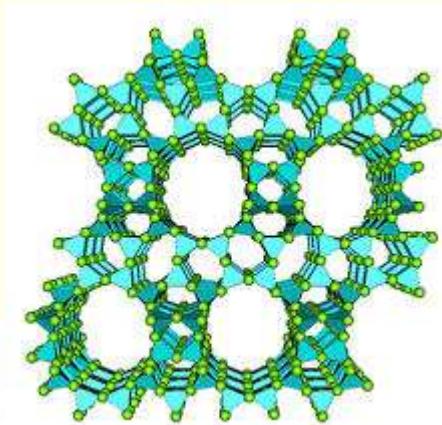
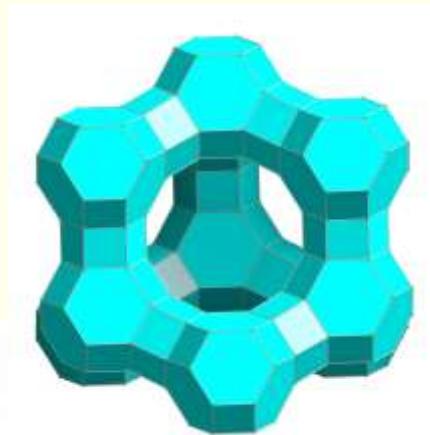


Омский НПЗ

Строительство комплекса
катализического крекинга
ООО «Газпром нефтехим Салават»

Катализитический крекинг углеводородов

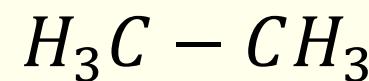
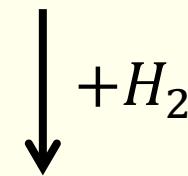
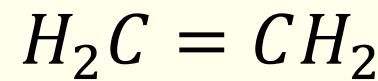
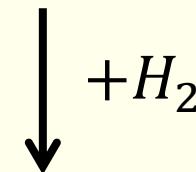
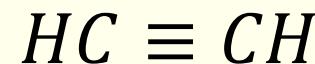
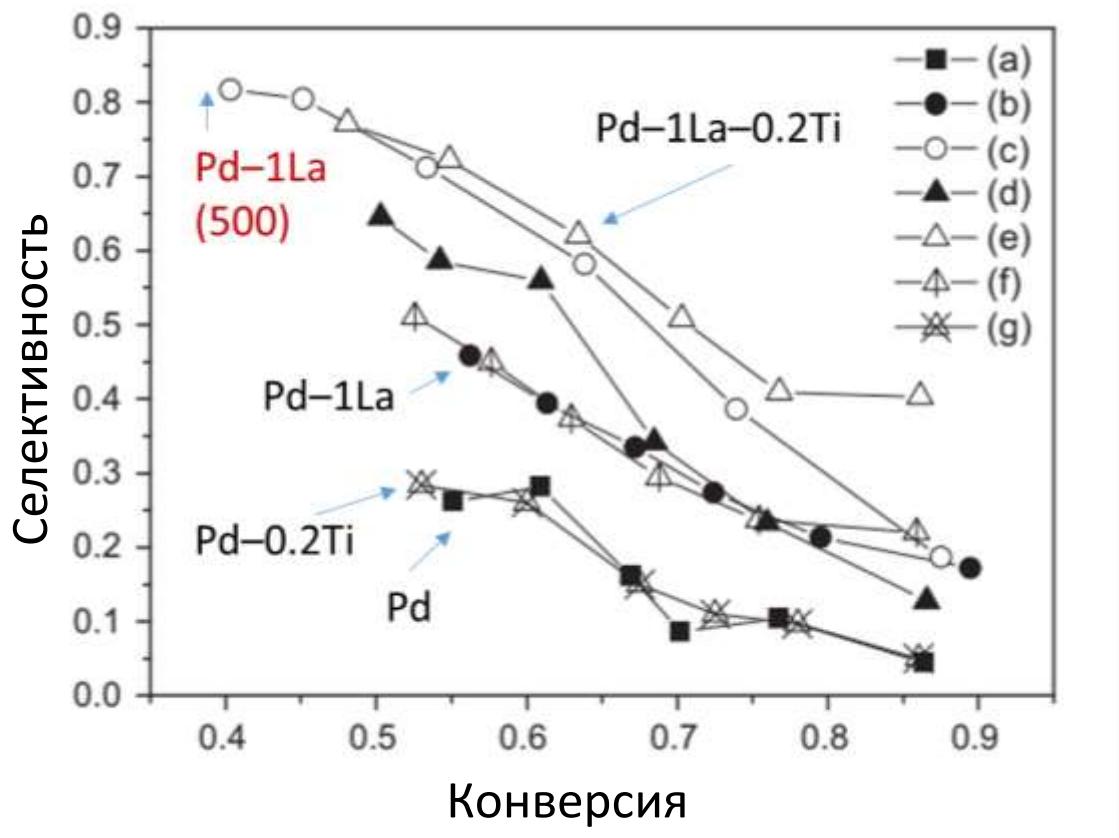
77



Повышение эффективности катализатора

78

Pd/SiO₂; добавки: La₂O₃ и TiO₂

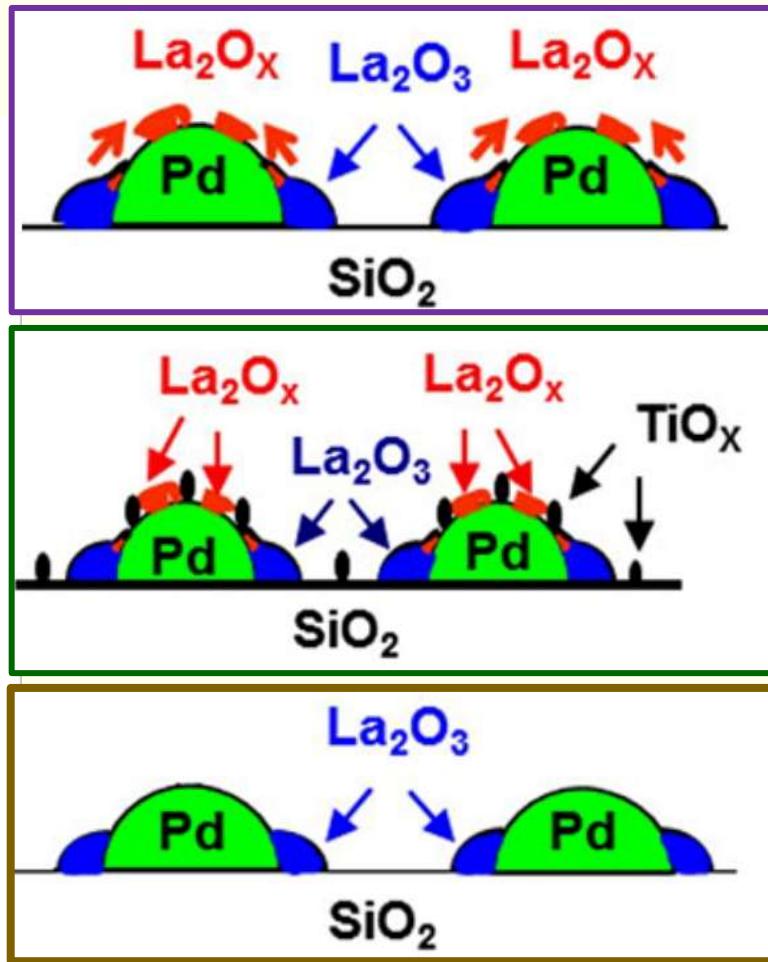
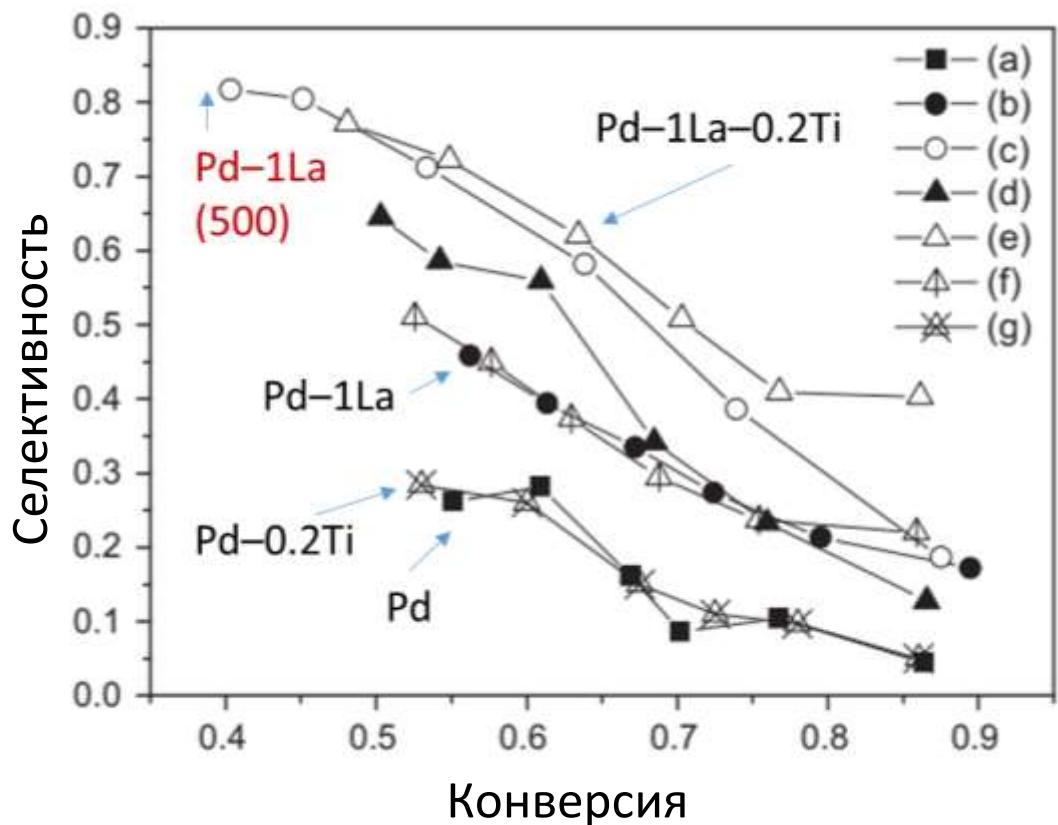


Повышение эффективности катализатора

79

Восстановление при высокой температуре

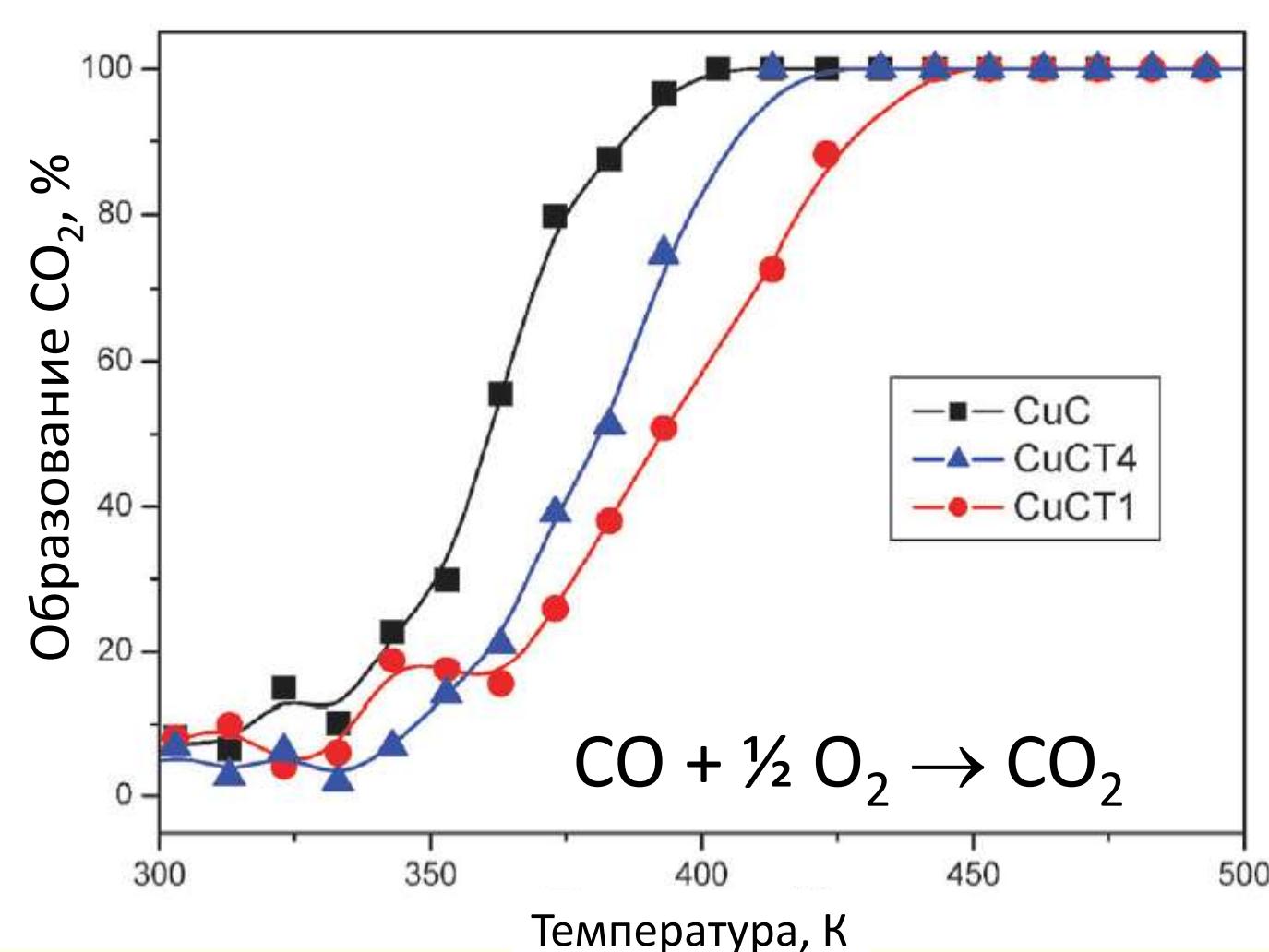
Pd/SiO₂; добавки: La₂O₃ и TiO₂



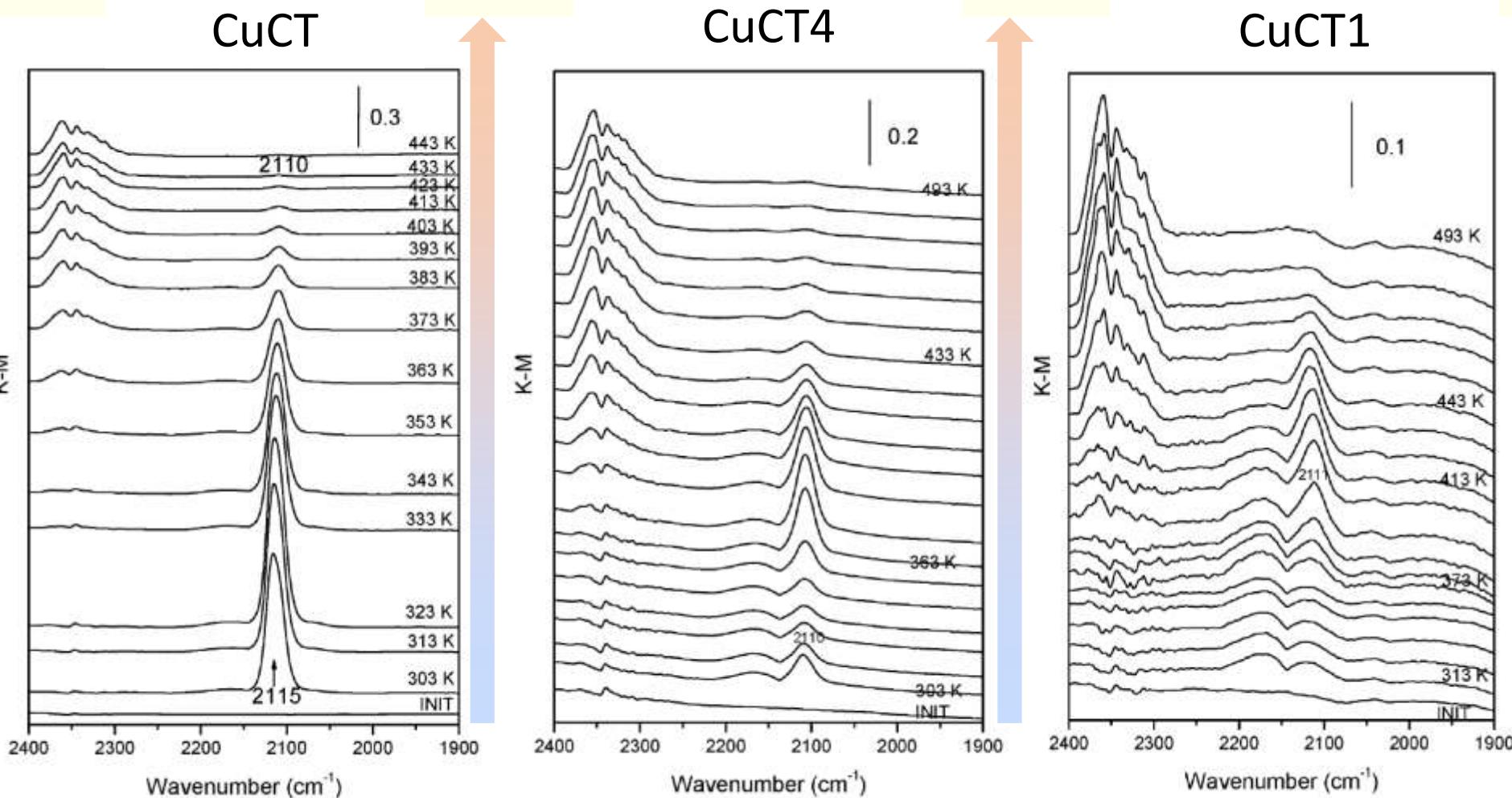
Восстановление катализатора при низкой температуре

1% мас. CuO/Ce_{1-x}Tb_xO_{2-δ}

Ce/Tb = 1; 4



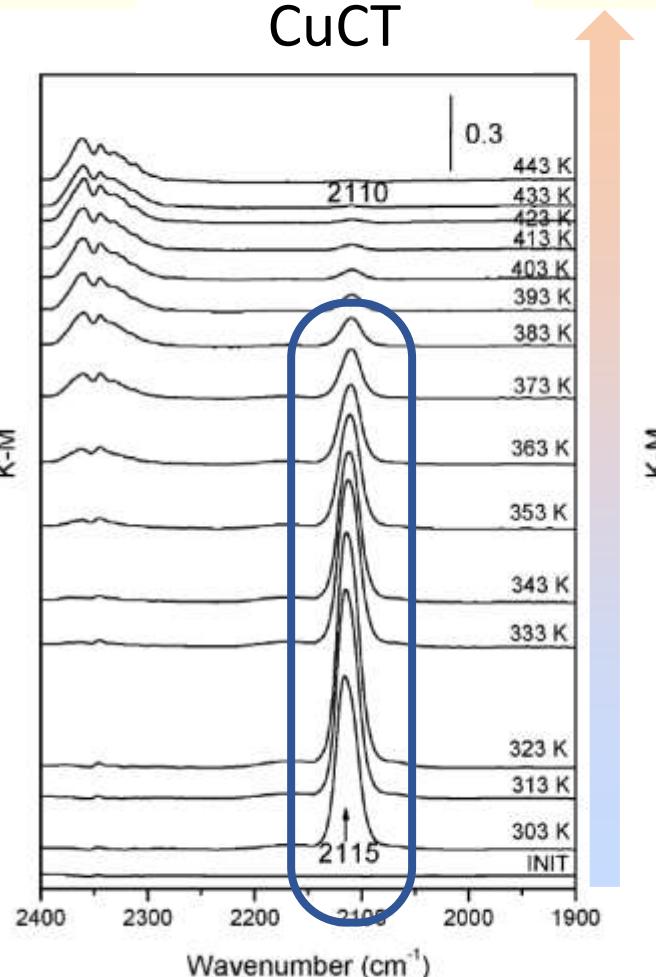
operando ИКДО



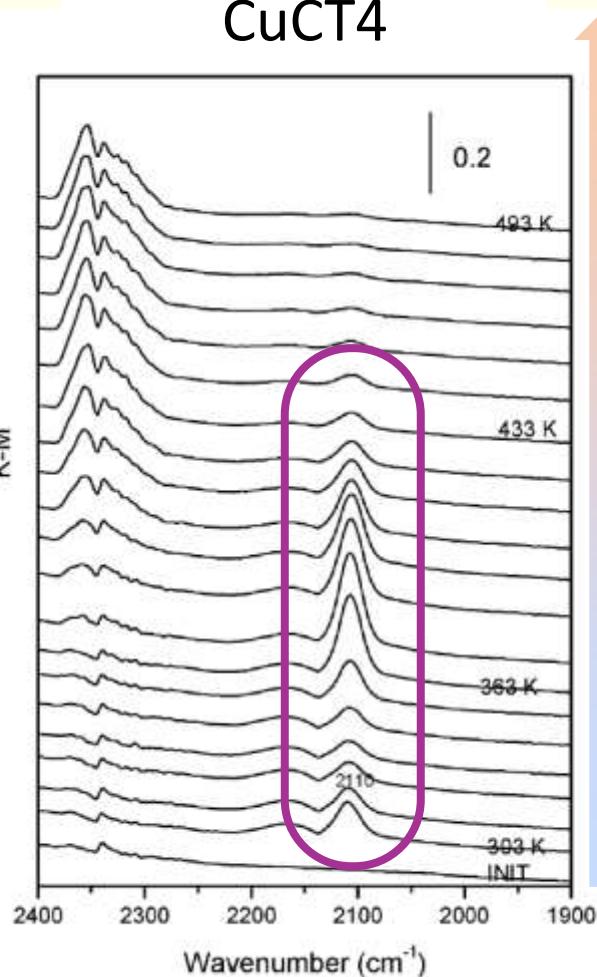
operando ИКДО

Температурные интервалы появления центров Cu^+

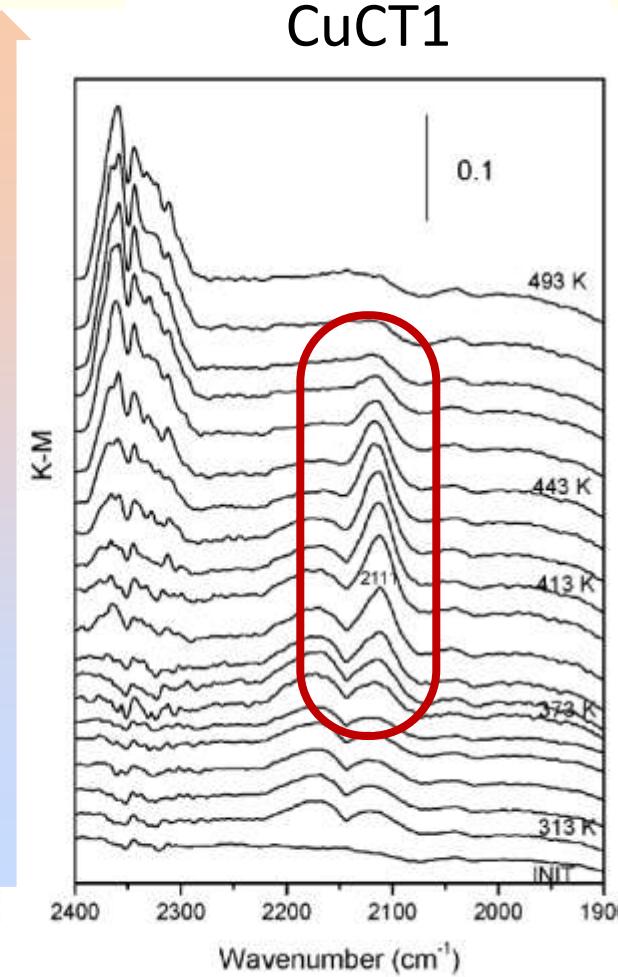
CuCT



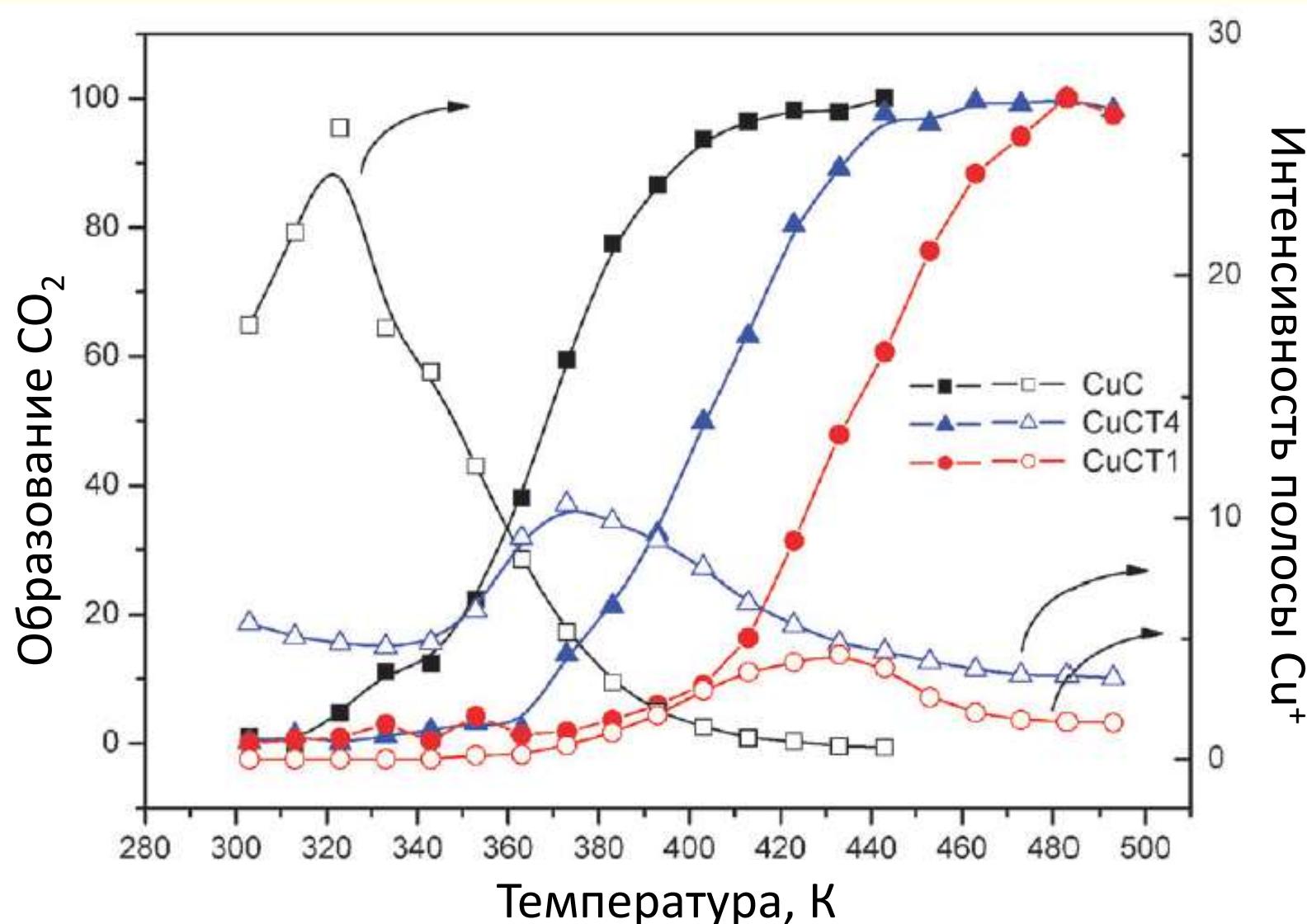
CuCT4



CuCT1



operando ИКДО + кинетика



Химическая кинетика и катализ

