

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут
Хімічних технологій та інженерії



Фізична хімія

Лекція 2

Кінетика і механізм хімічних реакцій

Харків 2024

ЗМІСТ

- 1. Каталіз*
- 2. Стеричний та частотний фактори*
- 3. Порядки реакції - визначення*
- 4. Графічне визначення швидкості реакції*
- 5. Методи визначення порядку реакції*
- 6. Молекулярність елементарних реакцій*

Каталіз

- Змінити величину E_a і пришвидшити реакцію можна за допомогою **каталізаторів**. Речовини, які беруть участь, але не витрачаються в процесі реакції, називають **каталізаторами**, а саме явище - **каталізом**.
- Каталізатори пришвидшують реакцію за рахунок **зміни маршруту реакції**, шлях перебігу яким пов'язаний із меншою енергією активації.
- Не впливає каталізатор на **термодинамічні характеристики** каталізованої реакції (ΔH , ΔS , ΔG , константу рівноваги)
- У випадку **автокаталізу роль каталізатора** відіграють продукти реакції

Каталіз

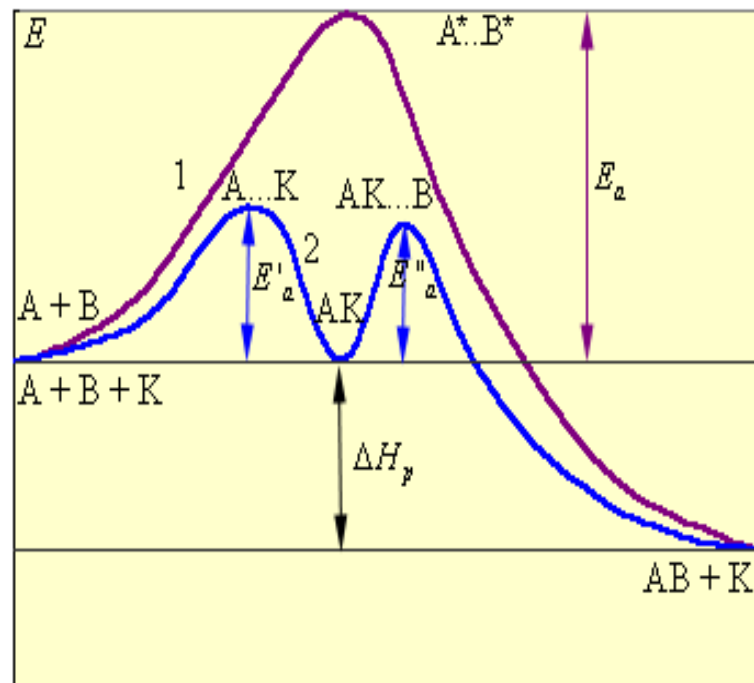
- Повільна реакція

$A + B \rightarrow A \dots B \rightarrow AB$ ($\Delta G < 0$) в присутності каталізатора іде швидше в дві стадії:



тобто утворюються частинки проміжної сполуки АК (каталізатора з реагентами), а потім активований комплекс АКВ і продукти з регенерацією каталізатора.

Таким чином, каталітичний шлях є кінетично більш вигідним, ніж пряма взаємодія реагентів. Існує ряд специфічних каталізаторів – інгібіторів, що гальмують швидкість реакцій.



Координата реакції →

Шлях гомогенної некаталітичної реакції $A + B \rightarrow AB$ (1) і каталітичної реакції (2)

Каталіз

- Зростання швидкості реакції в присутності каталізатора надається рівнянням

$$\frac{V'}{V} = \frac{k'}{k} = \frac{e^{-E'_a/RT}}{e^{-E_a/RT}} = e^{(E_a - E'_a)/RT}$$

де V' , k' , E_a' – параметри каталітичного процесу,
 V , k , E_a - параметри некаталітичного процесу.

Каталіз: класифікація

- **Гомогенний** – реагенти і каталізатор знаходяться в одній фазі
- **Гетерогенний** – реагенти і каталізатор знаходяться в різних фазах. Реакція відбувається на поверхні каталізатора.
- **Ферментативний** – роль каталізатора відіграє білок.
- **Автокаталіз** - роль каталізатора виконує продукт реакції.

Гомогенний каталіз: приклади

- $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ (сліди оксиду мангану)
- $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$ (кров, важкі метали)

Розкладання альдегідів:



Кислотний каталіз



Гетерогенний каталіз: приклади

- Каталізатор являє собою окрему фазу

(.. існує межа розділу):

- $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ (губчаста платина)
- $2\text{NH}_3 + 5/2 \text{O}_2 = 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$ (Cr_2O_3 , Fe_3O_4 , ...)
- $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$ (допалювання палива, Pt-Pd; протигаз, MnO_2)

Розкладання пероксиду водню за реакцією :



прискорюється за присутності крові, як каталізатора, і саме на цьому ґрунтується процес знезараження поранень атомарним киснем, що виділяється при розкладанні, та призупинення крововиток.

PS :

- Активні центри (*групи атомів, метастабільні ділянки, дефекти, аморфні утворення, інтерметаліди*)
- специфічність

АПК «Курск»

- **«КУРСК»**, К-141, атомний підводний ракетний крейсер РФ, найбільший підводний човен у світі, який потрапив за цими показниками в Книгу рекордів Гіннеса, був спущений на воду в 1994 р. Водотонажність у підводному стані — 23 860 т, довжина — 155 м, ширина — 18,2 м, осадка — 9,2 м, швидкість у підводному стані — 15 вузлів, в надводному — 32 вузли; потужність — 2 x 50000 л. с.
- Глибина занурення — 600 м, автономність плавання — 120 діб. Озброєння - крилаті ракети та торпедні апарати

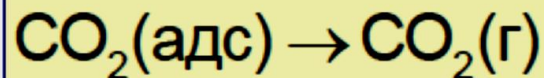
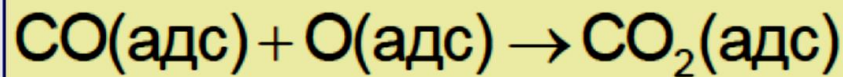
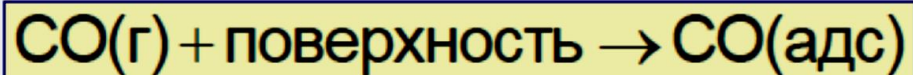
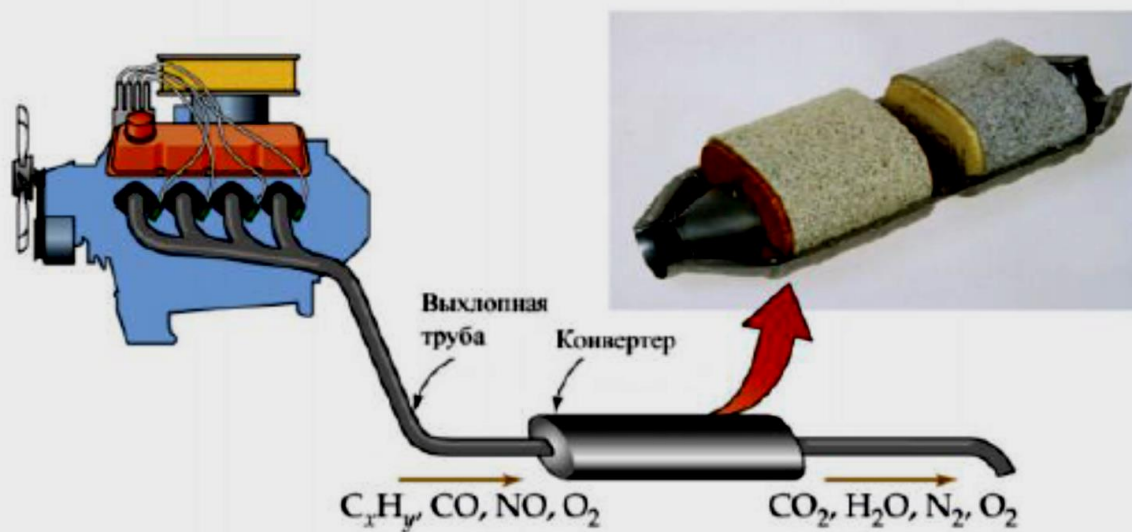


АПК «Курск»

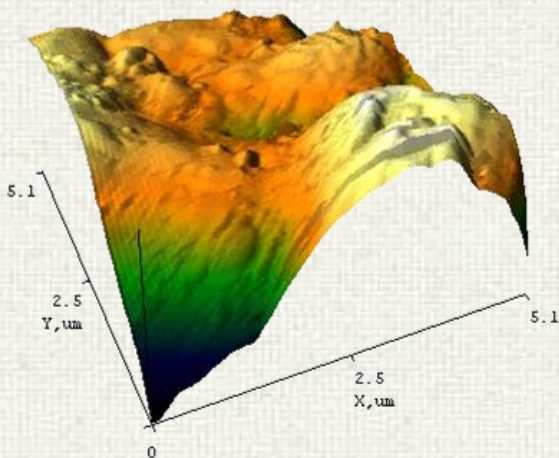
- Під час навчань затонув на глибині 107 м у 80 милях від північного узбережжя Кольського п-ова в 12.08.2000 р. внаслідок вибуху торпед. Причина вибуху – неконтрольоване самодовільне каталітичне розкладання речовини, що зумовлює рух торпед у водному середовищі.
- На фото – залишки АПК «Курск», що були підняті з дна моря.



Гетерогенний каталіз: каталітичне очищення вихідних газів ДВЗ



Гетерогенний каталіз: каталітичні покриття $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$, нанесені плазмо-електролітним оксидуванням на поверхню поршня



Висока каталітична активність синтезованих матеріалів у реакціях окиснення вуглеводневого палива, зниження температури запалення та різке зниження вмісту NO_x у викидах обумовили їх використання в технологіях внутрішньоциліндрового каталізу для керування робочим процесом в ДВЗ



Каталітична система $\text{AL25}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ на поверхні поршня

Чинники каталізу: Частотний фактор

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \rightarrow k = Z \cdot P \cdot e^{-E_a/RT}$$

$\exp()$ – частка активних, тобто сприятливих в енергетичному відношенні співударянь,

Z – загальна кількість всіх співударянь - *Частотний фактор*,

P - частка співударянь, сприятливих в просторовому відношенні ($0 \dots 10^{-9}$) – так званий *Стеричний фактор*

Наприклад:

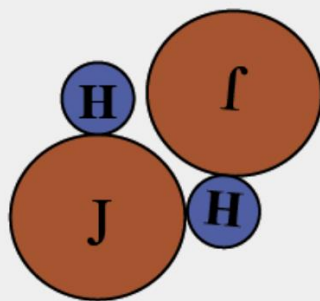
Z при $T=300$ К для реакцій різної молекулярності

$n=1$	$n=2$	$n=3$
$10^{13} - 10^{14}$ с^{-1}	$10^{11} - 10^{12}$ $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$	$10^9 - 10^{11}$ $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$

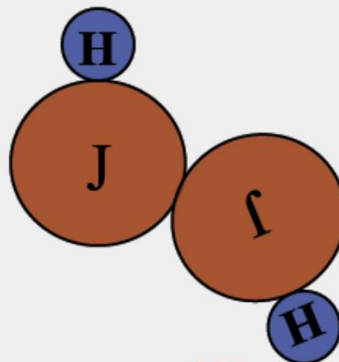
Чинники каталізу: Стеричний фактор

Стеричний фактор (P) враховує необхідність для взаємодії складних активних молекул визначеної взаємної орієнтації: перебігу процесів сприяє зіткнення молекул в положеннях, в яких стикаються їх реакційноздатні зв'язки або неподілені пари електронів

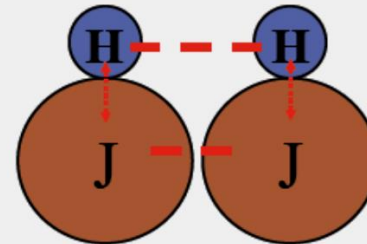
$$k = Z \cdot P \cdot e^{-E_a / RT}$$



I



II



III

26