

Лекция 18.

Специфический кислотно-основной катализ (продолжение).

Э.-К. стр. 336-342

Выражение, которое мы использовали для определения концентрации промежуточного соединения

$$[SH^+] = K_c \times [S] \times [H^+]$$

работает только для идеального случая. Правильная формула должна включать коэффициенты активности продуктов и реагентов:

$$\{\gamma_S \gamma_{H^+} / \gamma_{SH^+}\} K_c \cdot [S] \cdot [H^+] = [SH^+] \quad (1)$$

За стандартные состояния для каждого из участников реакции S , H^+ , SH^+ выбираем, например, для S , «гипотетический раствор S в нашем растворителе, подчиняющийся закону Генри и имеющий концентрацию $[S]=1M$ ». Речь идет о стандартном состоянии в разбавленном растворе, которое в прошлом семестре мы обозначали значком \otimes . В растворах, подчиняющихся закону Генри, коэффициенты активности будут равны единице. В более концентрированных растворах коэффициенты активности будут зависеть от состава и не будут равны единице. Введем обозначение

$$h = \{\gamma_S \gamma_{H^+} / \gamma_{SH^+}\} \cdot [H^+] = \{\gamma_S / \gamma_{SH^+}\} a_{H^+} \quad (2)$$

Величину h называют *функцией Гаммета*. Эксперименты показывают, что отношение

$$\{\gamma_S / \gamma_{SH^+}\} \quad (3)$$

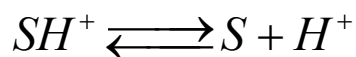
в одном и том же растворителе при постоянной концентрации H^+ мало зависит от S .

Тогда можно ввести функцию H_0 , называемую *кислотностью*:

$$H_0 = -\lg h = -\lg \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} - \lg a_{H^+} = -\lg \frac{\gamma_{H^+} \gamma_S}{\gamma_{SH^+}} - \lg [H^+] =$$

$$-\lg K_{SH^+} - \lg \frac{[SH^+]}{[S]} \quad (4)$$

Константа равновесия в последней строчке (4) относится к реакции диссоциации комплекса



Кислотность является характеристикой среды, а не конкретной реакции (γ_S/γ_{SH^+} не зависит от S при постоянной концентрации ионов водорода).

Очевидно, что в разбавленных растворах, при концентрациях S, SH^+ и

H^+ стремящихся к нулю, функция Гаммета стремится к концентрации ионов водорода, а кислотность стремится к рН. Кислотность заменяет рН в очень кислых растворах.

Увеличение концентрации кислоты увеличивает активность ионов водорода и уводит кислотность в отрицательную область. Кислотность раствора серной кислоты доходит до минус 12 (-12). Растворы, обладающие еще более высокой кислотностью, называются суперкислотами. Пример суперкислоты - раствор SbF_5 в HF состава 1:1, $[H^+]$

$[SbF_6^-]$ с кислотностью минус 28 (-28).

Равенство

$$H_0 = -\lg K(SH^+) - \lg \frac{[SH^+]}{[S]}$$

позволяет определять H_0 . Константа равновесия определяется экспериментально через концентрации в разбавленном растворе. Отношение концентраций S, SH^+ измеряется в растворе, где хотят знать H_0 .

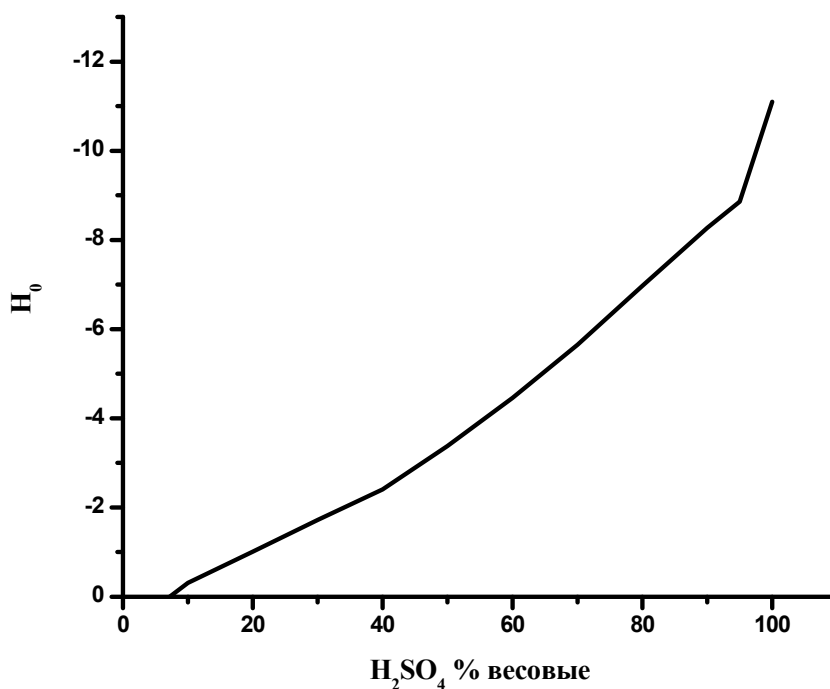


Рис.1. Зависимость кислотности раствора серной кислоты в воде от концентрации.

Для приготовления твердых суперкислот используют два приема:

- 1) Повышение собственной кислотности твердого материала.
- 2) Закрепление суперкислоты на твердом носителе.

Пример первого подхода: выдерживание гидроксида титана или циркония в серной кислоте.

Пример второго подхода – интеркалирование H_2SO_4 в графит (будем в этом случае считать концентрированную серную кислоту суперкислотой).

Через величину h можно выразить эффективную константу скорости специфического кислотного катализа в сильноокислом растворе, где уже нельзя пренебречь коэффициентами активности:

$$k_{эфф} = k_2 * K_c [H^+] / \{1 + K_c * [H^+]\}$$

превращается в

$$k_{эфф} = k_2 * K_c h / \{1 + K_c * h\} \quad (5)$$

Для скорости каталитической реакции получаем

$$r = k_{эфф} [S]_0 = \frac{k_2 K_c h [S]_0}{1 + K_c h} \quad (6)$$

График в координатах $k_{эфф} - h$ выглядит также, как и зависимость эффективной константы скорости от концентрации ионов водорода в разбавленных растворах.

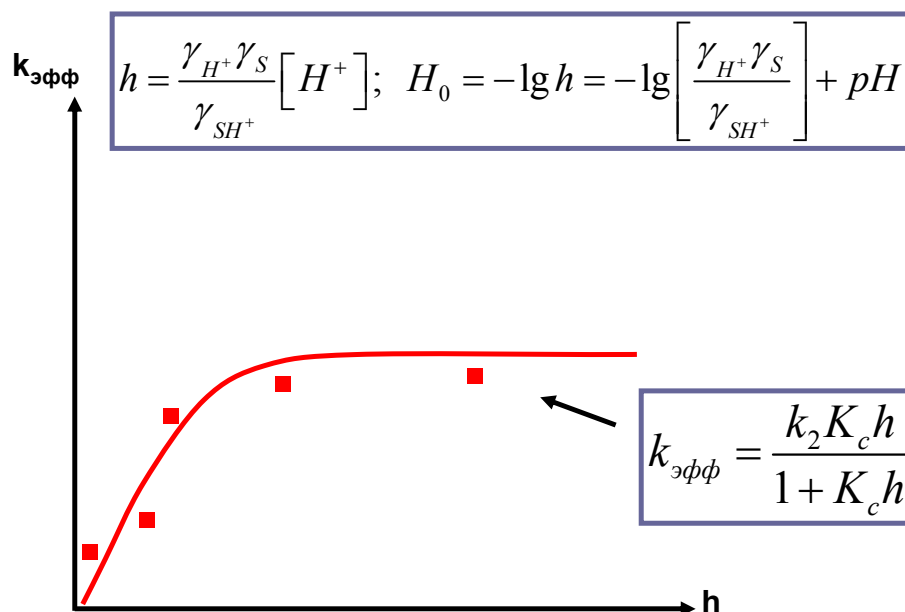


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости специфического кислотного катализа от функции Гамета.

В обратных координатах получаем:

$$\frac{1}{k_{эфф}} = \frac{1}{K_c k_2} \times \frac{1}{h} + \frac{1}{k_2} \quad (7)$$

Обработка линейной зависимости в координатах $\frac{1}{k_{эфф}} - \frac{1}{h}$ позволяет определить k_2 и

K_c .

При малых значениях h , когда

$$1 \gg K_c * h \quad (8)$$

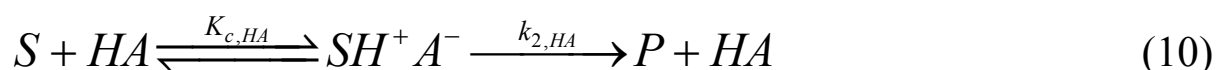
(см. (6)) получим следующее простое выражение:

$$k_{эфф} = k_2 * K_c h; \quad \lg k_{эфф} = \lg (k_2 * K_c) - H_0 \quad (9)$$

Общий кислотно-основной катализ.

Э.-К. стр. 336-342

Схема реакции общего кислотного катализа выглядит так:



Катализатором в реакции (10) служит не ион H^+ (H_3O^+), а кислота HA .

Катализатор (кислота) участвует и во второй (не только в первой!) стадии процесса.

Возможные лимитирующие стадии реакции общего катализа.

Пример реакции общего кислотного катализа: реакция енолизации ацетона.

Запишем выражение для скорости каталитической реакции (10)

$$r = k_{2,HA} [SH^+][A^-] = k_{2,HA} K_{c,HA} [S][HA] = k_{эфф,HA} [HA][S]$$

$$k_{эфф,HA} = k_{2,HA} K_{c,HA} \quad (11)$$

Скорость реакции может увеличиваться за счет увеличения концентрации кислоты при постоянном pH в буферном растворе (см. рис. 2). В этом отличие общего кислотного катализа от специфического.

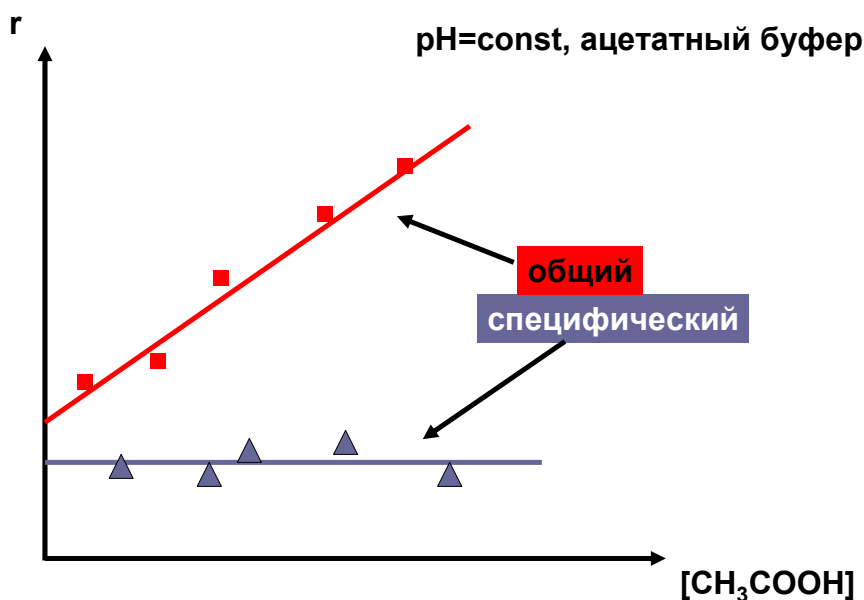
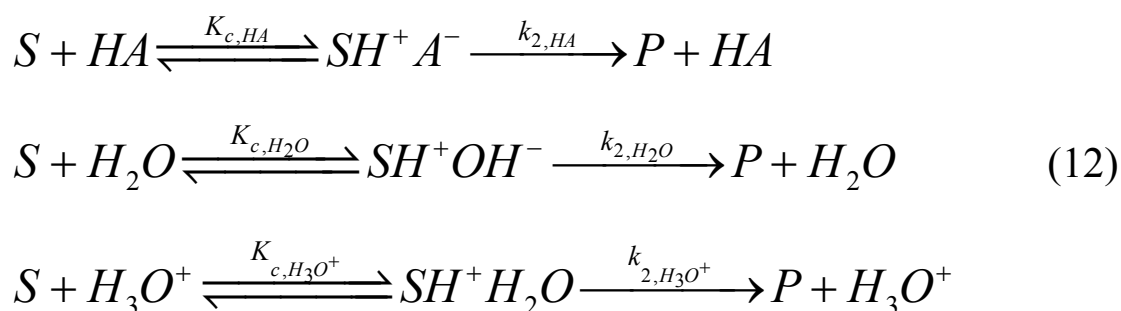
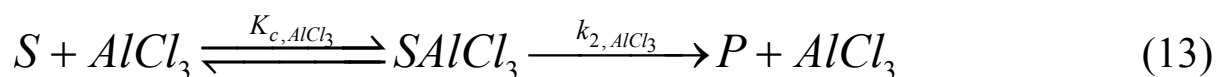


Рис. 2. Зависимость скорости каталитической реакции от концентрации уксусной кислоты в буферном растворе, $pH = \text{const}$. Красная линия – для общего кислотного катализа; лиловая линия – для специфического катализа.

Общий катализ одной и той же реакции может вестись одновременно несколькими кислотами, например



Эффективная константа скорости каталитической реакции для каждой кислоты – своя (см. уравнения (11) и (12)). Различные кислоты дают различный каталитический эффект при одинаковом pH раствора. Возможен катализ и апротонными, льюисовскими кислотами:



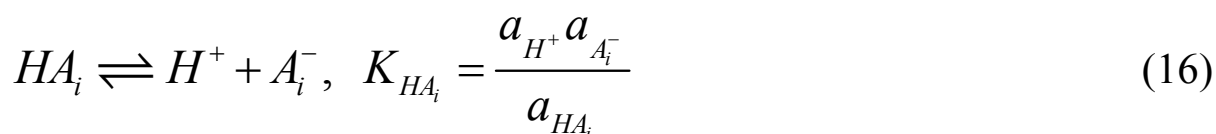
Если в растворе присутствует несколько кислот, то они ведут катализ реакции независимо. Эффективная константа скорости в этом случае равна

$$\begin{aligned}
 k_{эфф} &= \sum_{A_i} k_{эфф,HA_i} [HA_i] = \\
 &= [k_{2,HA} K_{c,HA} [HA] + k_{2,H_2O} K_{c,H_2O} [H_2O] \dots] = \\
 &= [k_{эфф,HA} [HA] + k_{эфф,H_2O} [H_2O] \dots]
 \end{aligned} \quad (14)$$

Если несколько кислот катализируют одну и ту же реакцию, их эффективные константы скорости $k_{эфф}$ можно связать линейным корреляционным уравнением Бренстеда с константами равновесия:

$$\lg k_{эфф,HA_i} = \beta + \alpha \lg K_{HA_i} \quad (15)$$

Константа равновесия соответствует реакции диссоциации кислоты



Уравнение (15) – эмпирическое, α и β – константы для данной каталитической реакции. Уравнение позволяет оценивать неизвестные эффективные константы скорости

каталитических реакции, опираясь на известные значения констант равновесия диссоциации кислот.

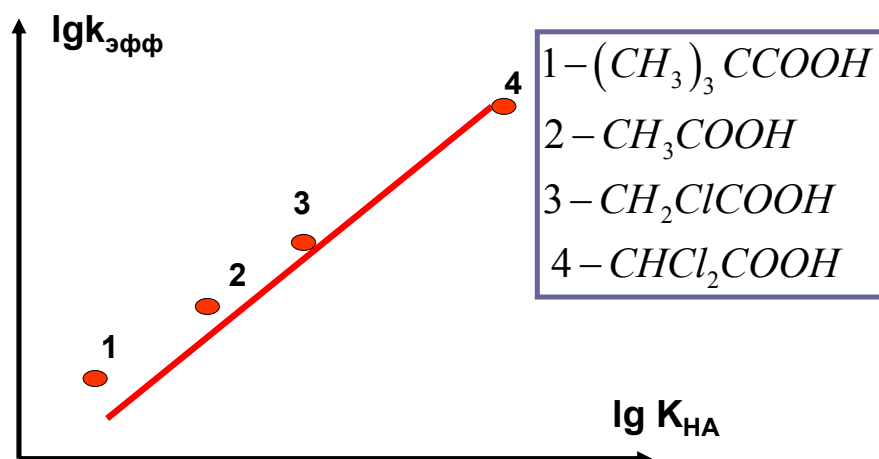


Рис. 3. Линейная зависимость $\lg k_{\text{эфф}, \text{HA}_i}$ от $\lg K_{\text{HA}_i}$ (уравнение Бренстеда) для реакции енолизации ацетона.

Поскольку $\lg k_{\text{эфф}, \text{HA}_i}$ формально связан с энергией Гиббса активации (термодинамический вариант ТАК)

$$\Delta G^\ddagger = -RT \times 2.303 \times \lg k_{\text{эфф}, \text{HA}_i} + RT \ln \frac{k_B T}{h}$$

а константа равновесия – со стандартной энергией Гиббса реакции

$$\Delta G^\ddagger = -RT \times 2.303 \times \lg K_{\text{HA}_i}$$

уравнение (15) можно преобразовать к виду

$$\Delta G_{\text{эфф}, \text{HA}_i}^\ddagger = \beta_1 + \alpha_1 \Delta G_{\text{HA}_i}^0 \quad (17)$$

Уравнение (17) – другой способ записи эмпирического корреляционного соотношения Бренстеда для общего кислотного катализа. Равенство (17) – пример *линейного соотношения* между энергиями Гиббса активации (кинетический параметр) и химической реакции (термодинамический параметр). Подобные полезные уравнения используются в различных разделах химии. Отметим общие черты линейных соотношений:

- а) они могут выполняться для серии однотипных реакций;
 б) их нельзя вывести, это лишь наблюдаемая корреляция;
 в) энергия Гиббса активации и энергия Гиббса реакции могут относиться к разным процессам (как, например, в уравнениях (15) и (16)).

Линейные соотношения Семенова – Поляни связывают энергии активации (кинетический параметр) и энтальпии (термодинамический параметр) для серии реакций. Например, Семенов рассматривал серию газовых бимолекулярных реакции с участием атомов-радикалов (см. Таблицу 1). Было предложено два различных соотношения, для экзотермических и эндотермических реакций:

$$\Delta H_0^0 < 0, \\ E_1 = 48 - 0.25 \left| \Delta H_0^0 \right| \text{ (экзо)} \quad (18)$$

$$\Delta H_0^0 > 0, \\ E_1 = 48 + 0.75 \Delta H_0^0 \text{ (эндо)}$$

Результаты расчета энергий активации приведены в четвертом столбце. Как видим, в данном случае точность расчета невысока.

Таблица 1. Энтальпии и энергии активации для серии реакций. Расчет энергии активации по соотношению Семенова – Поляни.

Реакция	$\Delta H_{p=цшш}^0$, кДж/моль	$E_{p=цшш}$ (эксп.) кДж/моль	$E_{p=цшш}$ (расчет) кДж/моль
$H + CH_4 = CH_3 + H_2$	-7	54	46
$H + C_2H_6 = C_2H_5 + H_2$	-26	40	41
$Na + CH_3Cl = NaCl + CH_3$	-77	43	28
$Br + H_2 = HBr + H$	69	81	100

Основной катализ (специфический и общий) подобен кислотному.

Гетерогенный катализ. Возможные лимитирующие стадии.

При гетерогенном катализе реагенты и катализатор находятся в разных фазах. Реакция происходит на поверхности раздела фаз.

Вещество (реагент, реагенты) из объема жидкой или газовой фазы движется к поверхности катализатора или вглубь твердого вещества - катализатора. В результате на внешней или внутренней поверхности твердого катализатора происходит каталитическая реакция.

Процесс может состоять из нескольких последовательных стадий.

Выделяют четыре предельных режима протекания гетерогенно-каталитического процесса:

Внешне диффузионный. Лимитирующая стадия - диффузия к поверхности катализатора. Концентрация у поверхности мала. Каталитическая реакция протекает только на внешней поверхности.

Внешне кинетический. Лимитирующая стадия - реакция на внешней поверхности. Концентрация у поверхности практически равна концентрации во внешнем объеме. Каталитическая реакция протекает только на внешней поверхности. Макроскопическая скорость наблюдаемой химической реакции пропорциональна площади поверхности катализатора.

Внутренний диффузионный. Лимитирующая стадия - диффузия вглубь катализатора. Концентрация у поверхности практически равна концентрации во внешнем объеме. Каталитическая реакция протекает во всем объеме катализатора на поверхности пор, но концентрации на разной глубине не одинаковы.

Внутренний кинетический. Лимитирующая стадия - химическая реакция на внутренней поверхности катализатора. Концентрации у поверхности и во внутреннем объеме одинаковы. Каталитическая реакция протекает во всем объеме катализатора на поверхности пор. Наблюдаемая Макроскопическая скорость наблюдаемой химической реакции зависит от объема катализатора.

На практике возникают смешанные режимы протекания каталитического процесса.

Внешний диффузионный и внешний кинетический режимы.

Во внешнем объеме установилась постоянная, не зависящая от времени концентрация $[A_0]$. В объеме вблизи поверхности концентрация достигает значения

$$[A_{ПвС}]; \quad [A_{ПвС}] \leq [A_0] .$$

На поверхности идет химическая реакция. Пусть это будет необратимая реакция первого порядка. К поверхности катализатора идёт диффузионный поток вещества А.

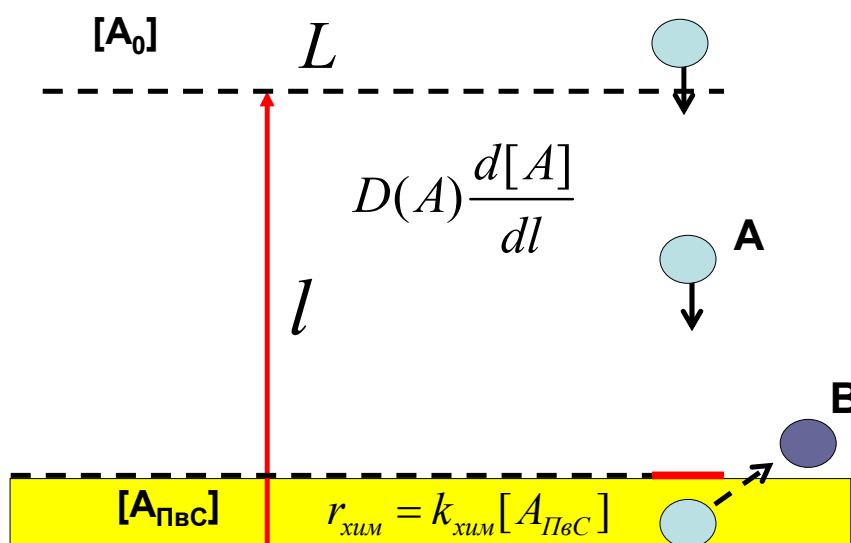


Рис. 4. Вывод уравнения для эффективной константы скорости гетерогенной каталитической реакции. Внешний диффузионный и L-линей кинетический режимы.

Запишем выражение для изменения концентрации вещества А вблизи поверхности за счет потока диффузии

$$r_{\text{диф}} = D(A) \frac{d[A]}{dl}, \quad D(A) - \left\{ \frac{\text{см}^2}{\text{сек}} \right\}, \quad r_{\text{диф}} - \left\{ \frac{\text{моль}}{\text{см}^2 \times \text{сек}} \right\} \quad (19)$$

и за счет химической реакции у поверхности:

$$r_{\text{хим}} = k_{\text{хим}} [A_{\text{ПвС}}], \quad k_{\text{хим}} - \left\{ \frac{\text{см}}{\text{сек}} \right\}, \quad r_{\text{хим}} - \left\{ \frac{\text{моль}}{\text{см}^2 \times \text{сек}} \right\}, \quad (20)$$

Скорость химической реакции пропорциональна концентрации в газовой (жидкой) фазе, но сама реакция проходит на поверхности. Поэтому, в знаменателе стоит единичная

площадь $\left\{ \frac{1}{\text{см}^2} \right\}$ вместо единичного объема $\left\{ \frac{1}{\text{см}^3} \right\}$ и скорость реакции относится

к единице площади.

В стационарном режиме скорости (17) и (18) равны

$$r_{\text{хим}} = r_{\text{диф}}, \quad (21)$$

$$D(A) \frac{d[A]}{dl} = k_{\text{хим}} [A_{\text{ПвС}}]$$

Проинтегрируем выражение (21) по l от поверхности ($l = 0$) вглубь раствора до некоторого характерного расстояния L . На этом расстоянии уже $[A] = [A_0]$:

$$\int_{\text{surf}}^L d[A] = \int_{l=0}^L \frac{k_{\text{хим}} [A_{\text{ПвС}}]}{D(A)} dl,$$

$$[A_0] - [A_{\text{ПвС}}] = \frac{k_{\text{хим}} [A_{\text{ПвС}}] L}{D(A)}$$

Отсюда получаем выражение для стационарной концентрации у поверхности:

$$[A_{ПвС}] = \frac{k_{диф}[A_0]}{k_{диф} + k_{хим}}; \quad k_{диф} = \frac{D(A)}{L} - \left\{ \frac{см}{сек} \right\} \quad (22)$$

и окончательную формулу для наблюдаемой скорости реакции:

$$r_{хим} = \frac{k_{хим}k_{диф}}{k_{диф} + k_{хим}}[A_0] = k_{эфф}[A_0] \quad (23)$$

Если $k_{хим} \gg k_{диф}$, то лимитирующей стадией является диффузия к поверхности. В этом случае концентрация у поверхности близка к нулю

$$[A_{ПвС}] = \frac{k_{диф}[A_0]}{k_{хим}} \quad (24)$$

а скорость процесса равна скорости диффузии:

$$r_{хим} = k_{диф}[A_0] \quad (25)$$

Наоборот, если $k_{хим} \ll k_{диф}$, то лимитирует химическая реакция. В этом случае

$$[A_{ПвС}] = \frac{k_{диф}[A_0]}{k_{диф}} = [A_0]; \quad r_{хим} = k_{хим}[A_0] \quad (26)$$

Зависимость эффективной константы скорости процесса (23) от обратной температуры приведена на рисунке 5 :

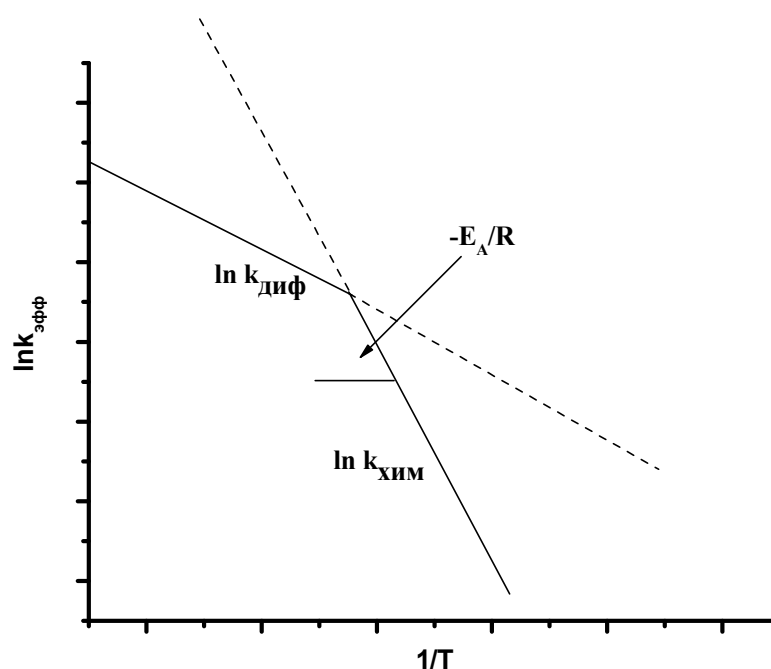


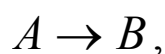
Рис. 5 Зависимость эффективной константы скорости гетерогенной каталитической реакции от температуры. При низких температурах лимитирующей стадией является химическая реакция, при высоких – диффузия.

Константа скорости химической реакции растет (падает) с увеличением (уменьшением) температуры сильнее. Поэтому, при низких температурах лимитирующей стадией служит химическая реакция, а при высокой температуре - диффузия.

Кинетика каталитических реакций на поверхности. Схема Ленгмюра-Хиншельвуда.

Р. стр.125-133

Рассмотрим необратимую газовую (жидкофазную) реакцию,



которая катализируется поверхностью. Схема процесса



Адсорбция А является быстрой стадией. Устанавливается адсорбционно-десорбционное равновесие.

Если поверхность однородна и адсорбция монослойна, то можно для описания адсорбционного равновесия с каталитической поверхностью воспользоваться уравнением Ленгмюра:

$$\theta_A = \frac{K \times p_A}{1 + (K \times p_A)}$$

$$\theta_A = \frac{[A_{нс}]}{[C_0]} \quad (28)$$

здесь $[A_{нс}]$ - концентрация А на поверхности, $[C_0]$ - концентрация каталитических центров на поверхности, θ_A - степень заполнения каталитических центров, K - константа адсорбционного равновесия, p_A – давление А в газовой фазе над поверхностью.

Скорость реакции на поверхности запишется как

$$\begin{aligned} r &= k_2[A_{нс}] = k_2 \theta_A [C_0] = k_2 \frac{K \times p_A}{1 + K \times p_A} [C_0] = \\ &= k_{эфф} p_A = k_{эфф} (RT) \frac{p_A}{RT} = k'_{эфф} [A_{Газ}] \end{aligned} \quad (29)$$

$k'_{эфф}$ – эффективная константа скорости. Её размерность

{Объем/площадь/время}

Скорость реакции Γ в левой части уравнения (27) имеет размерность скорости реакции на поверхности, т.е.

{Моль/(площадь/время)} = {конц-ция на пв./время}

У константы скорости k_2 – размерность константы скорости реакции первого порядка, т.е.

{1/время}

Размерность константы скорости адсорбционного равновесия K в уравнении Ленгмюра

{1/давление}

Активность катализатора, a , (в гетерогенном катализе) – это скорость каталитической реакции, отнесенная к единице массы катализатора:

$$a = k_2 \times \frac{K \times p_A \times [C_0]}{1 + K \times p_A} \times \frac{S_0 \times m}{m} = k_2 \times \frac{K \times p_A \times [C_0]}{1 + K \times p_A} \times S_0; \left\{ \frac{\text{моль}}{\text{сек} \times \text{г}} \right\}$$

(30)

m - масса катализатора, S_0 - площадь поверхности единицы массы катализатора.

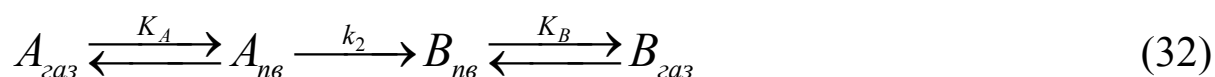
Число оборотов катализатора, TOF , (английский термин “turnover frequency”, TOF) – это максимальная скорость каталитической реакции на одном каталитическом центре

$$TOF = \frac{r}{[C_0]} = k_2 \times \frac{K \times p_A}{1 + K \times p_A} \Rightarrow k_2 \left\{ \text{сек}^{-1} \right\}, \quad (31)$$

$$K \times p_A \gg 1$$

Трудной задачей является определение концентрации каталитических центров на поверхности, $[C_0]$. Возможный метод определения этой величины – хемосорбция CO, термопрограммируемая десорбция (ТПД).

Если продукт В адсорбируется на поверхности, вместо (26) следует записать:



В этом случае

$$\begin{aligned}\theta_A &= K_A \times p_A \times (1 - \theta_A - \theta_B), \\ \theta_B &= K_B \times p_B \times (1 - \theta_A - \theta_B)\end{aligned}\quad (33)$$

и

$$\theta_B = \frac{K_B \times p_B}{K_A \times p_A} \times \theta_A; \quad \theta_A = \frac{K_A \times p_A}{1 + K_B \times p_B + K_A \times p_A}\quad (34)$$

Для скорости реакции получаем

$$r = k_2 \theta_A [C_0] = \frac{k_2 \times K_A \times p_A \times [C_0]}{1 + K_B \times p_B + K_A \times p_A}\quad (35)$$

Адсорбция продукта на поверхности тормозит реакцию. Уравнение (35) совпадает соотношением Михаэлиса-Ментен для конкурентного ингибирования.

Можно отметить два частных случая (35)

а)

$$r = k_2 \theta_A [C_0] = \frac{k_2 \times K_A \times p_A \times [C_0]}{1} = k_2 \times K_A \times p_A \times [C_0] = k_{эфф} p_A,$$

$$K_A \times p_A, K_B \times p_B \ll 1\quad (36)$$

В этом случае реагент и продукт адсорбируются слабо, поверхность практически свободна.

б)

$$r = k_2 \theta_A [C_0] = \frac{k_2 \times K_A \times p_A \times [C_0]}{K_B \times p_B} = k_{эфф}'' \frac{p_A}{p_B},$$

$$(K_B \times p_B) \gg 1 + (K_A \times p_A)\quad (37)$$

Здесь продукт адсорбируется хорошо, а реагент – плохо.

Опытная энергия активации для каталитической реакции на однородной поверхности в случае (а) равна

$$k_{эфф} = k_2 \times K_A \times [C_0],$$

$$\frac{d \ln k_{эфф}}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln K_A}{dT}, \quad (38)$$

$$E_{эфф} = E_2 + \Delta H_{A,Адс} = E_2 - \Delta H_{A,дес}$$

$E_{эфф}$ - опытная (аррениусовская) энергия активации каталитической реакции, ее иногда называют кажущейся энергией активации каталитической гетерогенной реакции. E_2 - энергия активации адсорбированной молекулы на поверхности; $\Delta H_{A,Адс}$, $\Delta H_{A,дес}$ - энтальпии адсорбции и десорбции А. Энтальпия адсорбции отрицательна, энтальпия десорбции – положительна.

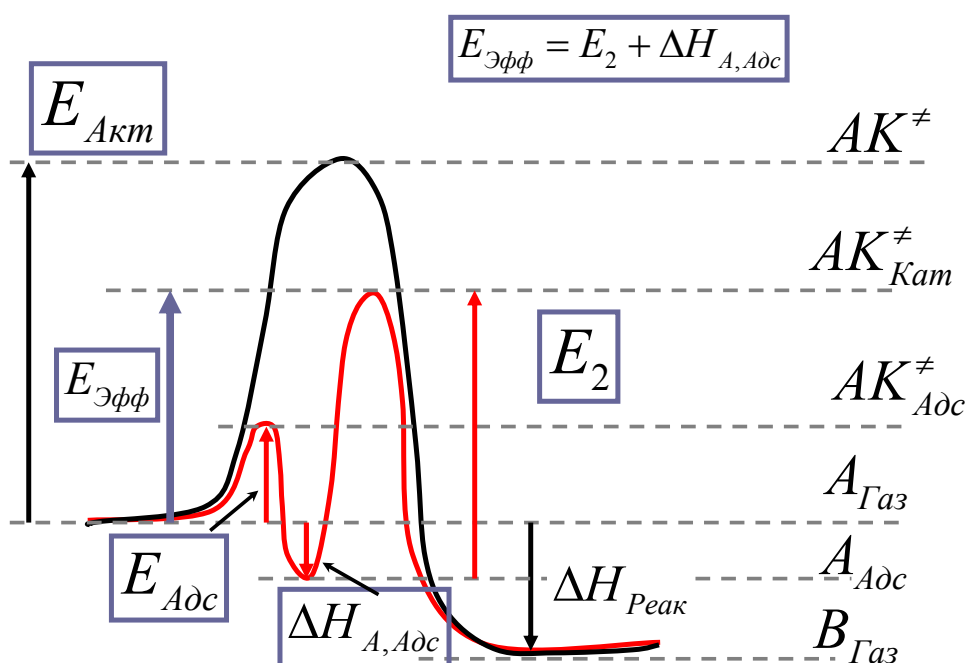


Рис. 6. Изменение энергии вдоль пути реакции для случая (а), уравнение (37). Черная линия – некаталитическая реакция в газовой фазе. Красная линия – каталитическая реакция на поверхности. AK^{\neq} ; $AK_{Kат}^{\neq}$; $AK_{Адс}^{\neq}$ - активированные комплексы для некаталитической реакции, каталитической реакции на поверхности, адсорбции А. $E_{Aкт}$; $E_{Адс}$ - энергия активации некаталитической реакции и адсорбции А.

В случае (б):

$$k''_{\text{эфф}} = \frac{k_2 \times K_A \times [C_0]}{K_B},$$

$$\frac{d \ln k''_{\text{эфф}}}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln K_A}{dT} - \frac{d \ln K_B}{dT}, \quad (39)$$

$$E_{\text{эфф}} = E_2 + \Delta H_{\text{адс}}(A) - \Delta H_{\text{адс}}(B)$$