

Лекция 17.

Формальная кинетика фотохимических реакций (продолжение).

О.-К. стр. 171-172

Е. стр. 281-282

Эффект клетки.

Если фотодиссоциация происходит в растворе, первичный квантовый выход снижается за счет того, что образовавшиеся частицы A не успевают разойтись (продиффундировать) на нужное расстояние и рекомбинируют. Это явление называется *эффектом клетки*.

Используем следующие уравнения, для описания процессов образования A в растворе (1), диффузии (2) и рекомбинации внутри клетки (3) :



Условие квазистационарности для концентрации частиц $[A-A]$ внутри клетки:

$$\psi I_0^* = k_D [A-A] + k_{-1}[A-A] \quad (4)$$

$$[A - A] = \frac{\psi I_0^*}{k_{-1} + k_D}$$

Скорость образования A определяется процессом (2) :

$$r_D = k_D [A - A] = \frac{k_D \psi I_0^*}{k_{-1} + k_D} \quad (5)$$

Эффективный квантовый выход в растворе равен:

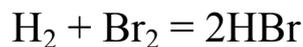
$$\psi_{\text{эфф}} = \frac{r_D}{I_0^*} = \psi \times \frac{k_D}{k_D + k_{-1}} \quad (6)$$

Константа скорости диффузии обычно обратно пропорциональна вязкости раствора.

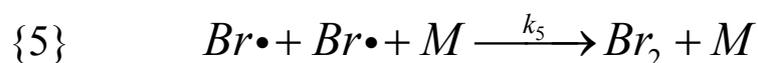
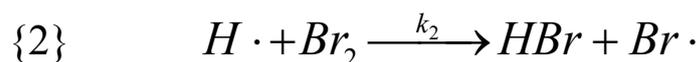
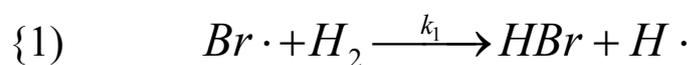
$$k_D \sim 1/\eta$$

Примеры «эффекта клетки».

Фотохимическая реакция между водородом и бромом.



Механизм реакции:



Если систему облучить светом, то атомы брома будут образовываться из электронно – возбужденных молекул Br_2 уже при комнатной температуре. При этом свет поглощается непрерывно в диапазоне 500 -580 нм. Это соответствует энергии до 290 кДж/моль. Энергия диссоциации в основном электронном состоянии составляет 194 кДж/моль, т.е. значительно меньше. Считается, что один из атомов брома образуется в электроновозбужденном состоянии:

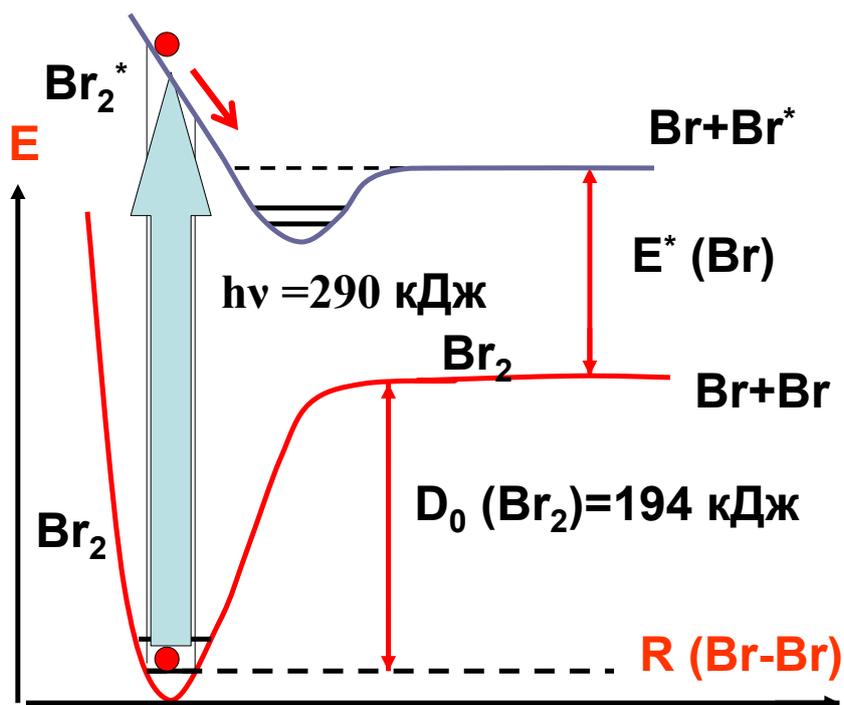


Рис. 1. Фотодиссоциация молекул Br_2 .

Скорость реакции $\{0\}$ определяется соотношением:

$$r_0 = \psi I_0^*$$

где I_0^* — количество поглощенных квантов, $I_0^* = \frac{S \times I_0 (1 - e^{-\epsilon_\lambda L [Br_2]})}{V}$.

В качестве механизма гибели атомов брома рассматривается реакция $\{5\}$.

Поскольку на стадии развития цепи у нас новые атомы брома не образуются, условие квазистационарности для атомов брома имеет вид:

$$r_0 = \psi I_0^* = r_4 = k_5 [Br]^2 [M] \quad (7)$$

Отсюда стационарная концентрация атомов Br равна:

$$[Br] = \left(\frac{\psi I_0^*}{k_5 [M]} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Скорость термической (ее иногда называют темновой) реакции, описывается уравнением:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left(\frac{2k_1 \sqrt{K} [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right) \quad (9)$$

В (9) нужно заменить сомножитель, обозначающий концентрацию атомов брома,

$$\left(\sqrt{K} [Br_2]^{\frac{1}{2}} \right), \text{ на выражение (8).}$$

Получаем выражение для скорости фотохимической реакции:

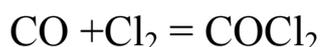
$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left(\frac{2k_1 \left(\frac{\psi I_0^*}{k_5 [M]} \right)^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right) \quad (10)$$

Вторичный квантовый выход химической реакции, т.е. квантовый выход по HBr

$$\psi' = \frac{1}{I_0^*} \frac{d[HBr]}{dt} = \left(\frac{2k_1 \left(\frac{\psi}{k_5 [M] I_0^*} \right)^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right) \quad (11)$$

по экспериментальным данным близок к единице.

Для цепной фотохимической реакции



вторичный квантовый выход равен 1000.

Катализ.

Обсуждение понятий «катализ» и «катализатор».

Катализ - это слово, объединяющее довольно разнообразные явления. Речь идет об увеличении скорости химической реакции при постоянных температуре и давлении. Вспомним формулу

$$r = r_f - r_r = \frac{k_f [\text{Re}]}{R} \times \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right)$$

Здесь r, r_f, r_r - наблюдаемая скорость реакции, скорость прямой и обратной реакций, соответственно; k_f - константа скорости прямой реакции, $[\text{Re}]$ - концентрация

реагента, ΔG - энергия Гиббса (не стандартная !) нашей реакции.

Выражение в скобках определяет направление химической реакции. Скорость реакции положительна, т.е. реакция преимущественно идёт в прямом направлении, если энергия Гиббса реакции отрицательна. Однако, и при отрицательном значении энергии Гиббса скорость процесса может быть очень низкой, практически нулевой. Катализ может увеличить первый множитель в правой части, а именно константу скорости прямой реакции. Согласно IUPAC, «катализатор – это вещество, увеличивающее скорость химической реакции, не изменяя её энергию Гиббса».

Катализатор участвует в химической реакции, но не расходуется в ней.

1) В рамках ТАК можно сравнить константы скорости некаталитической



и каталитической реакции



Для константы скорости реакции (12) получаем:

$$k = \frac{kT}{h} \times \frac{Q^{\#}}{Q_A Q_B} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \quad (14)$$

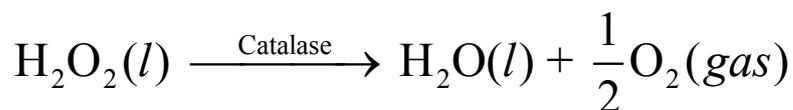
Для реакции (13)

$$k_{Cat} = \frac{kT}{h} \times \frac{Q_{Cat}^{\#}}{Q_A Q_B Q_{Cat}} \times e^{-\frac{E_{ТАК,Cat}}{RT}} \times [\text{Cat}] \quad (15)$$

Выражение для отношения скоростей каталитической и некаталитической реакций:

$$\frac{r_{Cat}}{r} = \frac{k_{Cat}}{k} = \frac{Q_{Cat}^{\#}}{Q^{\#} Q_{Cat}} \times [\text{Cat}] \times e^{-\frac{(E_{ТАК,Cat} - E_{ТАК})}{RT}} \quad (16)$$

Принято считать, что катализ – это, прежде всего, уменьшение энергии активации. Некоторые примеры:



$$(T = 300\text{K})$$

Катализатор	Скорость $(-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt})$ (M/sec)	Ea (kJ/mole)
Нет	10^{-8}	71
HBr	10^{-4}	50
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	10^{-3}	42
Catalase (enzyme)	10^7	8

Изменение скорости составляет пятнадцать порядков. Одиннадцать порядков – за счет изменения энергии активации.

Каталитический и некаталитический пути реакции можно себе представить следующим образом:

$$\frac{r_K}{r} = \frac{Q_K^\#}{Q^\# Q_K} \times [K] \times e^{-\frac{(E_{K,ТАК} - E_{ТАК})}{RT}}$$

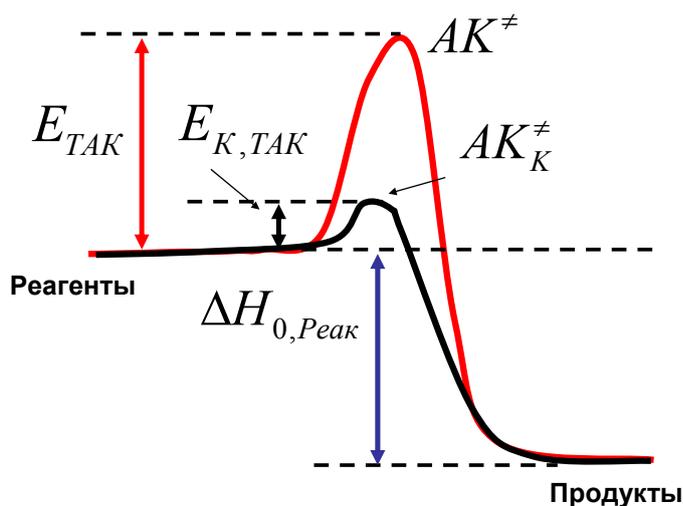
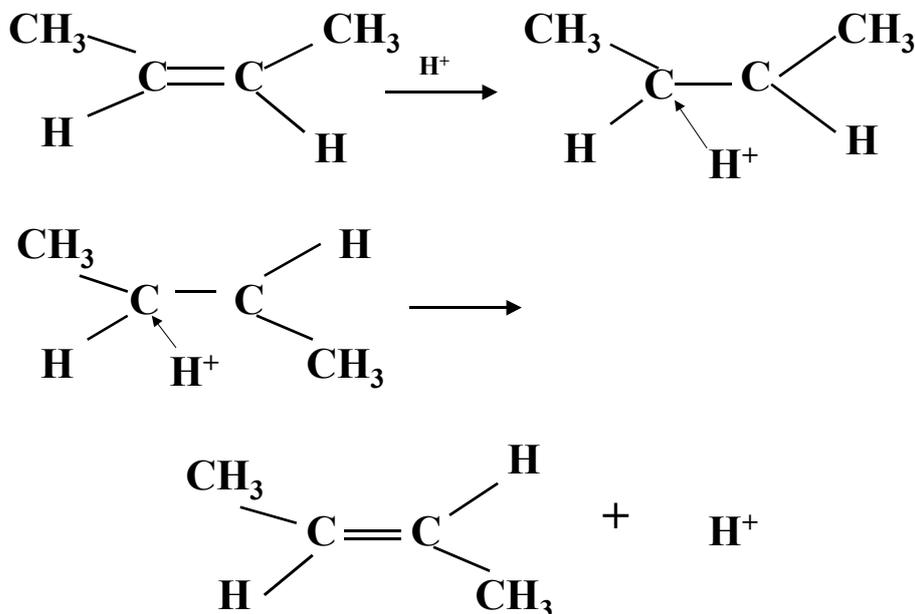


Рис. 2. Сопоставление скоростей и кинетических параметров каталитической реакции и реакции, протекающей в отсутствие катализатора, в рамках ТАК.

Иногда механизм катализа можно себе представить весьма наглядно. Мономолекулярная реакция изомеризации катализируется в жидкой фазе ионами водорода. Вращение группы CH_3 вокруг двойной связи требует очень высокой энергии активации. Взаимодействие иона водорода (катализатора!) с исходной молекулой приводит к разрыву двойной связи, при этом активационный барьер вращения заметно понижается.



В терминологии ИЮПАК каталитические процессы разделены на *гомогенные* и *гетерогенные*. В первом случае реагенты и катализатор находятся в одной фазе. Чаще всего речь идет о жидком растворе. При гетерогенном катализе катализатор и реагенты – компоненты разных фаз. Характерный пример – катализ газовой или жидкофазной реакции на твердой поверхности.

Словарь IUPAC выделяет помимо гетерогенного и гомогенного катализа *автокатализ*, *межфазный катализ (phase-transfer)*, *бифункциональный* и *мицеллярный* катализ. При автокатализе катализатором служит один из продуктов. Межфазный катализ происходит в том случае, когда реагенты находятся в несмешивающихся фазах и не могут перейти границу раздела. Роль катализатора состоит в переносе реагента через границу. Мицеллярный катализ происходит в коллоидных растворах выше критической концентрации мицеллообразования. Мицеллы каким-то образом влияют на реагенты и активированный комплекс. Бифункциональным называется катализатор, в котором две функциональные группы участвуют в процессе. Понятие *нанокатализ* в словаре IUPAC пока отсутствует, однако в текущей литературе его используют охотно. Речь идёт о каталитическом действии частиц диаметром $\sim 1 - 100$ нм.

Существуют несколько характеристик катализатора и процесса катализа. *Активность* и *селективность* катализатора – это качественные и иногда количественные характеристики. Селективный катализатор позволяет получать основной продукт и

избегать получения продуктов побочных реакций. Доля побочного продукта (в процентах!) может служить мерой *селективности*. В гомогенном катализе *активность* характеризуют отношением скорости реакции к концентрации катализатора, в гетерогенном – отношением скорости реакции к площади поверхности катализатора.

Параметром катализатора является величина **ТОФ** (turnover frequency, по-русски – «число оборотов»). Это максимальное количество молекул (молей) продукта, образовавшееся в единицу времени на одном активном центре (реально – на одной молекуле, одном моле) катализатора.

$$TOF = \frac{r_{хим}}{[K]} \{s^{-1}\}$$

Подчеркнем, что **ТОФ** рассчитывается именно при максимальной скорости, причем максимум должен быть достигнут при увеличении концентрации реагентов. Этим доказывается, что возможности катализатора используются полностью. Если условие максимальности не выполнено, **ТОФ** перестает быть разумной характеристикой катализатора (например, при специфическом кислотном катализе).

Параметр **ТОФ** пришёл из ферментативного катализа. Это фактически k_2 в схеме Михаэлиса-Ментен.

ТОФ можно рассчитывать и для гетерогенных каталитических реакций, когда работает похожий механизм Ленгмюра-Хиншельвуд. Условия материального баланса в схемах Михаэлиса-Ментен-Ленгмюра-Хиншельвуда как раз и предполагают, что катализатор – «в недостатке», т.е. работает в полную силу.

Размерность **ТОФ** – время в «минус первой степени».

В гетерогенном катализе скорость реакции и концентрацию катализатора следует относить к единице площади поверхности. Для природных катализаторов возможны $TOF = 10^6 \text{ сек}^{-1}$. Для искусственных катализаторов $TOF = 10^{-2} - 10^2 \text{ сек}^{-1}$.

TON (turnover number) – это количество молей продукта (молекул продукта) образовавшихся на одном моле (одном центре), до тех пор, пока катализатор полностью не потерял свою активность. У идеального катализатора **TON** равен бесконечности. У реальных катализаторов параметр обычно меняется от 100 до 1000000.

Интересно сравнить эффективность гомогенного и гетерогенного катализа. Пусть энергия активации для одной и той же реакции в обоих вариантах одинакова. Тогда отношение констант скоростей будет равно

$$\frac{r_{Het}}{r_{Homo}} = \frac{k_{Het}}{k_{Homo}} = \frac{Q_{Het}^{\#} Q_{Homo}}{Q_{Homo}^{\#} Q_{Het}} \times \frac{[Het]}{[Homo]} \quad (17)$$

Если предположить, что отношение сумм по состоянию приблизительно равно единице, то отношение констант скоростей будет равно отношению концентраций активных каталитических центров при гетеро- и гомогенном катализе

$$\frac{r_{Het}}{r_{Homo}} = \frac{k_{Het}}{k_{Homo}} \approx \frac{[Het]}{[Homo]} \quad (18)$$

Количество вещества в обоих случаях одинаково. Разница состоит лишь в том, что при гомогенном катализе работают все атомы, а при гетерогенном – только атомы поверхности. Для простых тел (сфера, куб) отношение поверхности к объему увеличивается обратно пропорционально линейному размеру (радиусу, ребру куба). Если катализатор представляет собой кубики с ребром 10^{-6} м, то отношение

$$\frac{[Het]}{[Homo]} \approx 5 \times 10^{-3}$$

Для наночастиц эффективность гомо- и гетерогенного катализа с точки зрения нашей простой модели будет почти одинакова. Отсюда – стремление к получению наночастиц и нанокатализу.

Нанокатализ имеет и ряд характерных особенностей. Вот, например, как зависит эффективность катализа наночастицами золота от размера этих частиц

Зависимости активности (A) в присоединении, изомеризации и гидрировании аллилбензола от размера наночастиц Au

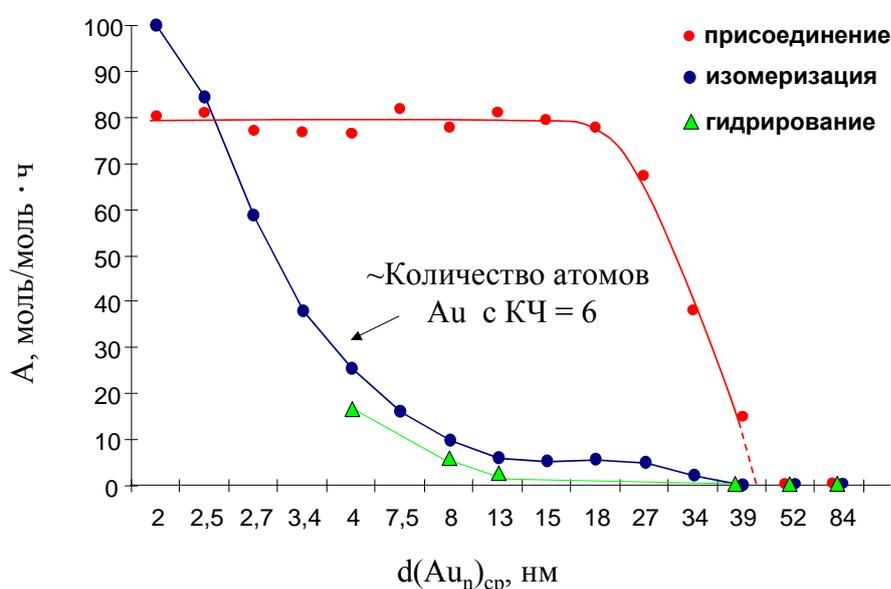
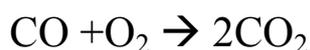


Рис. 3. Изменение каталитической активности наночастиц золота в различных химических реакциях при изменении размера наночастиц.

Особенную активность в реакциях изомеризации и гидрирования проявляют «угловые» атомы золота с КЧ = 6. На поверхности они встречаются редко. Чем меньше размер кластера, тем больше углов, больше атомов с КЧ=6, выше активность катализатора.

Другой пример работы нанокатализатора – ускорение реакции окисления СО



атомами золота, напыленными на подложку из смешанного окисла Мо и Тi. Показано, что TOF катализатора зависит от толщины слоя атомов золота на поверхности. Максимум достигается при толщине в 1.5 слоя. По-видимому, это оптимальная конфигурация для данной реакции (желтые атомы – первый слой, красные половина следующего). Другие толщины работают хуже. По мнению авторов, СО располагается на втором слое, а молекула кислорода – на первом. Причём в удерживании кислорода, по-видимому, участвует и подложка. Иначе непонятно, почему структура толщиной, например, в 2.5 слоя не работает столь же эффективно.

Оптимальная структура для каталитического окисления СО.

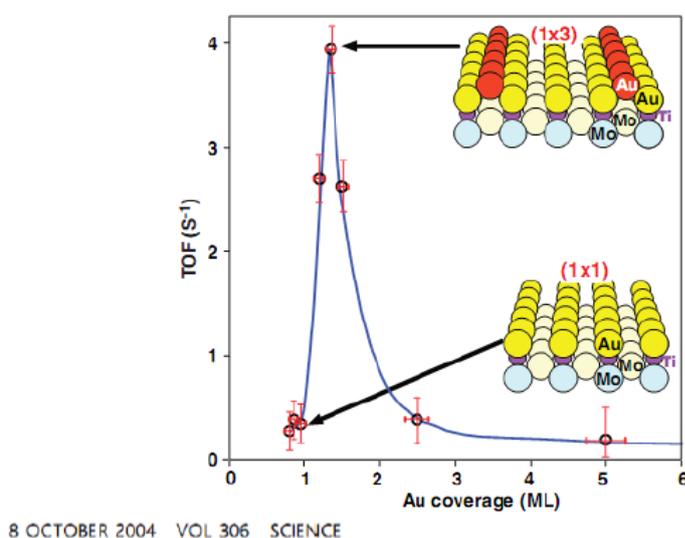


Рис. 4. TOF для реакции окисления СО молекулярным кислородом на атомах золота, напыленных на подложку. Максимум соответствует напылению 4/3 монослоя.

Селективность катализаторов может достигаться за счет пористых структур, например, цеолитов. Их называют молекулярные сита. Размер сквозных пор - меньше 1 нм (микропоры). Катализатор располагается внутри структуры. Нежелательные реагенты или продукты отсекаются узкими каналами (см. рисунок ниже). В первом случае (верхний рисунок) мы видим, как отделяются нежелательные реагенты - разветвленные алканы, а линейные реагенты вступают в каталитическую реакцию, дегидрируются и ароматизируются. Во втором случае (нижний рисунок) поры отсекают орто- и мета-ксилолы, не допуская, по-видимому, образования соответствующих активированных комплексов. В продуктах – только пара-ксилол, наименее разветвленный изомер, который проходит сквозь поры.

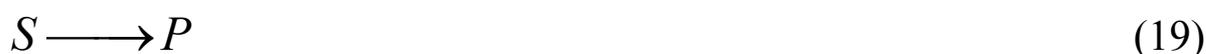
Молекулярно-селективные катализаторы



Гомогенный кислотно-основной катализ.

Э.- К. стр. 333-336

Некоторые реакции в жидкой фазе катализируются в присутствии кислот и оснований. Рассмотрим кислотный вариант катализа. Реакция



которая идет медленно, существенно ускоряется при добавлении в систему H^+ :



Предполагают, что на стадии образования комплекса устанавливается квазиравновесие:



Вторая стадия процесса – медленная,



Эффективная скорость процесса будет зависеть от концентрации ионов H^+ или H_3O^+

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

$$r = k_2[SH^+] = k_2 \times K_c \times [S] \times [H^+] \quad (23)$$

Это - специфический кислотный катализ.

Используем уравнение баланса массы и получим выражение для эффективной константы скорости при специфическом катализе, в предположении, что начальная концентрация реагента высока, и он расходуется медленно. Продукт **P** не следует учитывать в уравнении баланса для **[S]**:

$$[S]_0 = [S] + [SH^+]; \quad [S]_0 - [S] = [SH^+]$$

$$[S]_0 - [S] = K_c \times [S] \times [H^+]; \quad (24)$$

$$[H^+] \gg [SH^+]; \quad [S]_0 \gg [P]$$

$$[S] = \frac{[S]_0}{1 + K_c[H^+]} \quad (25)$$

$$r = k_2[SH^+] = \frac{k_2 K_c [H^+][S]_0}{1 + K_c[H^+]} = k_{eff}[S]_0 \quad (26)$$

$$k_{eff} = \frac{k_2 K_c [H^+]}{1 + K_c[H^+]} \quad (27)$$

В кислой среде при больших концентрациях H^+ эффективная константа скорости равна истинной константе k_2 :

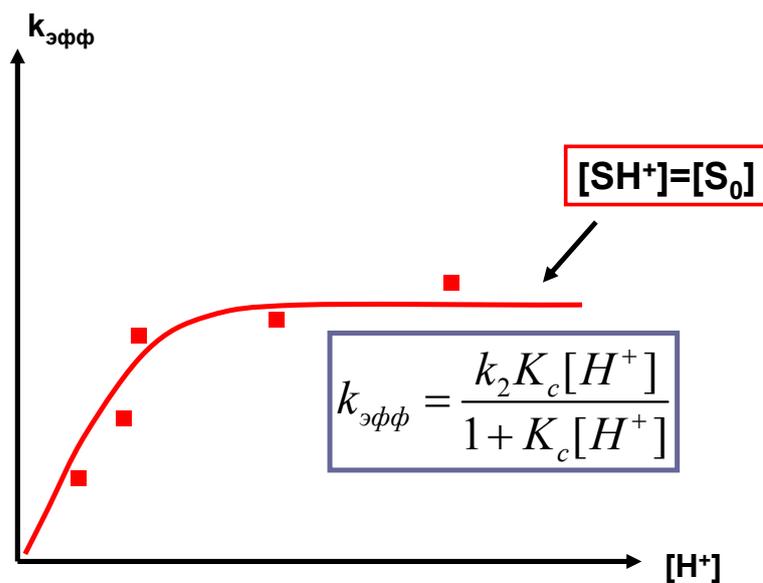


Рис. 5. Зависимость эффективной константы скорости специфического кислотного катализа от концентрации $[H^+]$. Разбавленный раствор! Когда весь реагент S_0 связан в комплекс SH^+ , эффективная константа перестает зависеть от концентрации.

Обратная зависимость поможет определить оба кинетических параметра (k_2, K_c) на основании зависимости обратного значения эффективной константы $\left(\frac{1}{k_{eff}} \right)$ от

обратной концентрации $\frac{1}{[H^+]}$

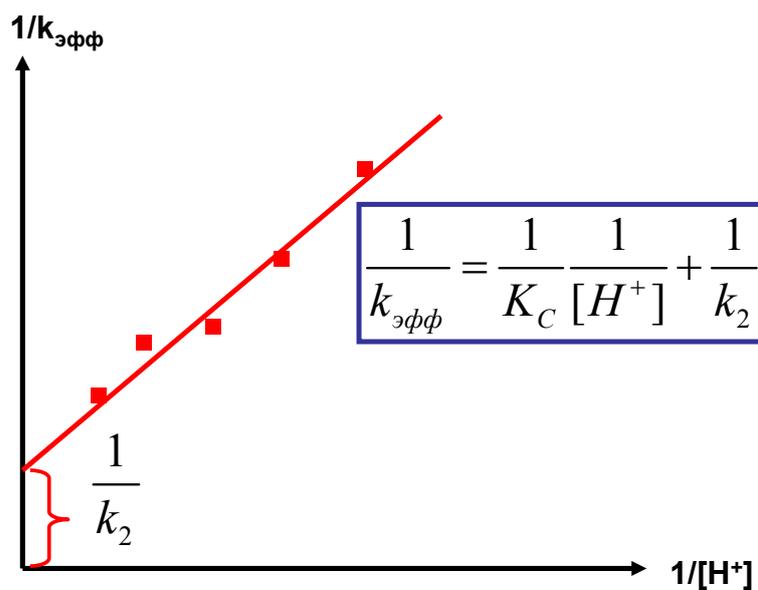


Рис. 5. Определение кинетических параметров для реакции специфического кислотного катализа. Разбавленный раствор.

Сравнение схемы специфического гомогенного кислотного катализа со схемой Михаэлиса – Ментен – Ленгмюра - Хиншельвуда.