

Лекция 17.

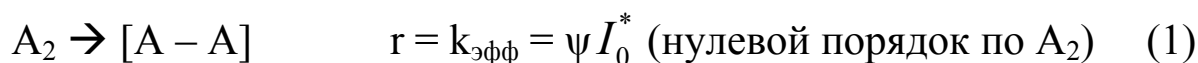
Формальная кинетика фотохимических реакций (продолжение).

О.-К. стр. 171-172

Е. стр. 281-282

Эффект клетки.

Если фотодиссоциация A_2 происходит в растворе, вязкость растворителя может снижать первичный квантовый выход. Суть *эффекта клетки* в том, что образовавшиеся под действием света частицы A не успевают разойтись (продиффундировать) на нужное расстояние. Возникает промежуточное состояние « $A-A$ », которое может рекомбинировать. Используем следующие уравнения, для описания процессов образования A в растворе (1), диффузии (2) и рекомбинации внутри клетки (3):



Условие квазистационарности для концентрации «промежуточных» 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 в растворе 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:

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

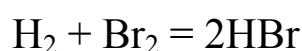
Константа скорости диффузии обычно обратно пропорциональна вязкости раствора.

$$k_D \sim 1/\eta$$

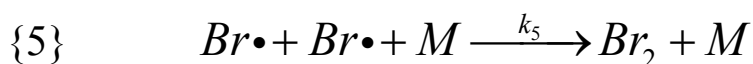
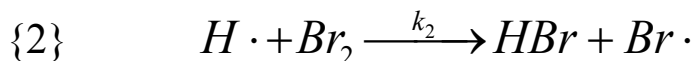
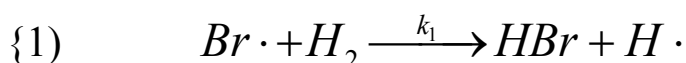
Эффект клетки может снизить первичный квантовый выход не более, чем в 10 раз.

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 электронно возбужденном состоянии:

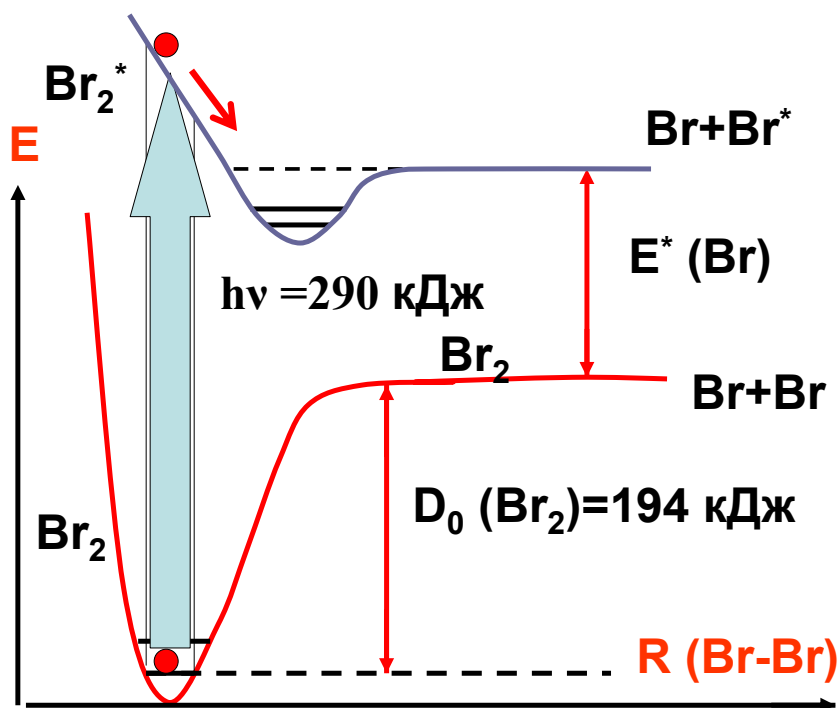


Рис. 1. Фотодиссоциация молекул Br_2 .

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:

$$r_0 = \psi I_0^* = r_5 = k_5 [Br]^2 [M] \quad (7)$$

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:

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

Вывод этого уравнения можно найти в лекции 6.

В (9) нужно заменить сомножитель, определяющий концентрацию атомов брома в термической реакции, $\left(\sqrt{K} [Br_2]^{\frac{1}{2}} \right)$, на выражение (8).

Получаем выражение для скорости фотохимической реакции:

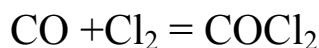
$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left(\frac{2k_1 \left(\frac{\psi I_0^*}{k_5 [M]} \right)^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right) \quad (10)$$

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.

БВР 13-21, 136-139

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 сомножитель в правой части, а именно константу скорости прямой реакции, k_f . Согласно IUPAC, «катализатор – это вещество, увеличивающее скорость химической реакции, не изменяя её стандартную энергию Гиббса».

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

1) Принято сравнивать сравнить константы скорости некаталитической



и каталитической реакции



в рамках ТАК.

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 каталитической реакции (13)

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

Выражение для отношения скоростей каталитической и некаталитической реакций (см.рис.2):

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

Удобно отнести (16) к единичной концентрации катализатора.

Принято считать, что катализ – это, прежде всего, уменьшение энергии активации,

$E_{TAK,Cat}$. При этом отношение скоростей (16) возрастает.

Некоторые примеры:

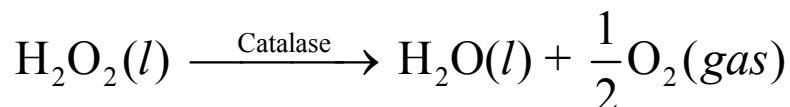


Таблица. Скорость разложения перекиси водорода. (T = 300K)

Катализатор	Скорость, $-\frac{d[H_2O_2]}{dt}$, (М/сек)	E_a (кДж/моль)
Нет	10^{-8}	71
HBr	10^{-4}	50
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	10^{-3}	42
Каталаза	10^7	8

Как видно из таблицы, изменение скорости реакции за счет катализа может составить пятнадцать порядков. Выигрыш одиннадцати порядков в этом конкретном случае достигается за счет уменьшения энергии активации. Остальные четыре порядка вызваны предэкспоненциальным множителем в (16).

Каталитический и некаталитический пути реакции можно себе представить следующим образом:

Катализ

$$\frac{r_{Cat}}{r} = \frac{Q_{Cat}^{\#}}{Q^{\#} Q_{Cat}} \times [Cat] \times e^{-\frac{(E_{TAK,Cat} - E_{TAK})}{RT}}$$

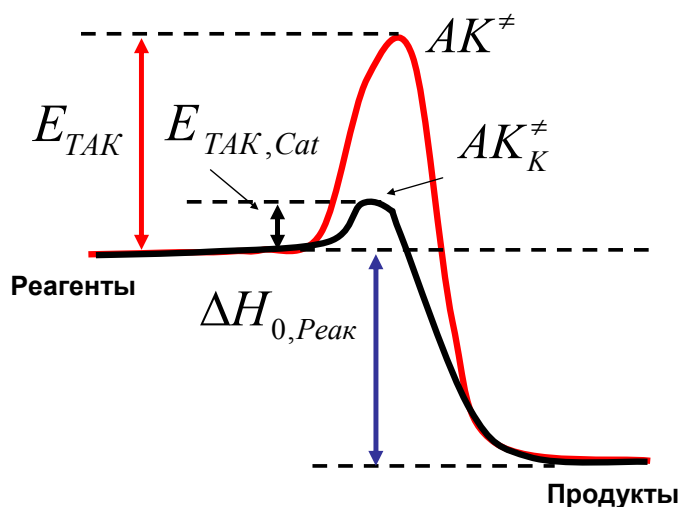
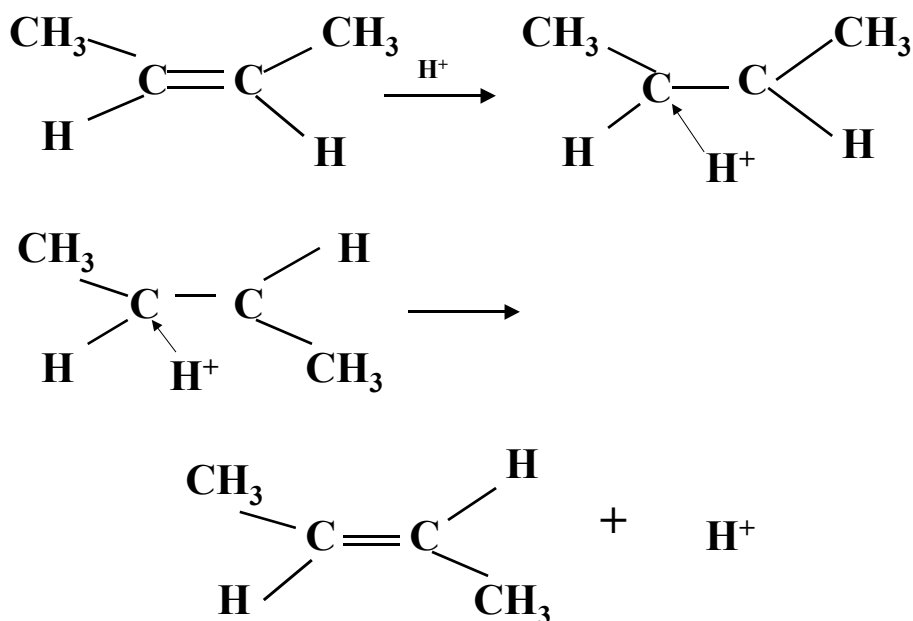


Рис. 2. Сравнение скоростей и кинетических параметров каталитической реакции (черная кривая) и реакции, протекающей в отсутствие катализатора (красная кривая), в рамках ТАК.

Иногда механизм катализа можно себе представить весьма наглядно. Мономолекулярная реакция изомеризации бутилена-2 катализируется в жидкой фазе ионами водорода. Вращение группы СН_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.

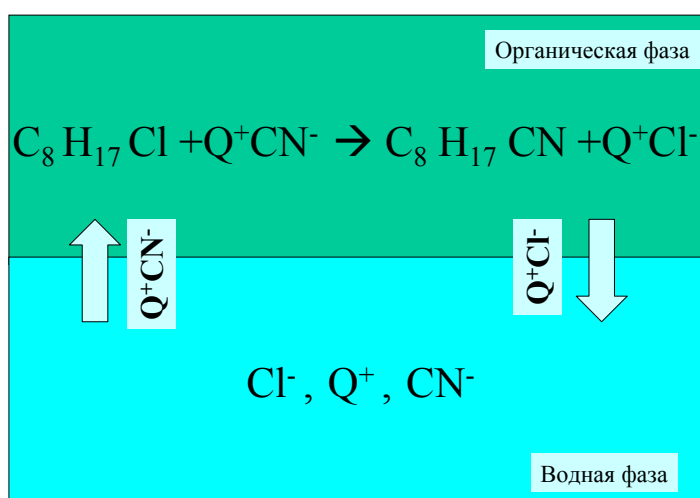


В терминологии ИЮПАК каталитические процессы разделены на *гомогенные* и *гетерогенные*. В первом случае реагенты и катализатор находятся в одной фазе. Чаще всего речь идет о жидком растворе. При гетерогенном катализе катализатор и реагенты – компоненты разных фаз. Характерный пример – катализ газовой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

Словарь IUPAC выделяет помимо гетерогенного и гомогенного катализа *автокатализ*, *межфазный катализ (phase-transfer)*, *бифункциональный* и *мицеллярный* катализ и т.д. При автокатализе катализатором служит один из продуктов. Бифункциональным называется катализатор, в котором две функциональные группы участвуют в процессе.

При межфазном и мицеллярном катализе ускорение реакции достигается за счет увеличения эффективной концентрации реагентов в реакционной зоне, а не за счет изменения энергии активации. Это – «катализ доставки». 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 (рис. 3а). Мицеллярный катализ возможен в коллоидных растворах при концентрации ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Реакция переносится внутрь мицеллы, где в ограниченном пространстве создаются высокие концентрации реагентов или достигается выгодная ориентация реагирующих частиц (рис. 3б).

Межфазный (phase-transfer) катализ



Q^+ (R_4P^+ ...) - межфазный катализатор

Рис.3а. «Межфазный катализ». Катализатор Q^+ доставляет цианид-ион в органическую фазу.

Мицеллярный катализ

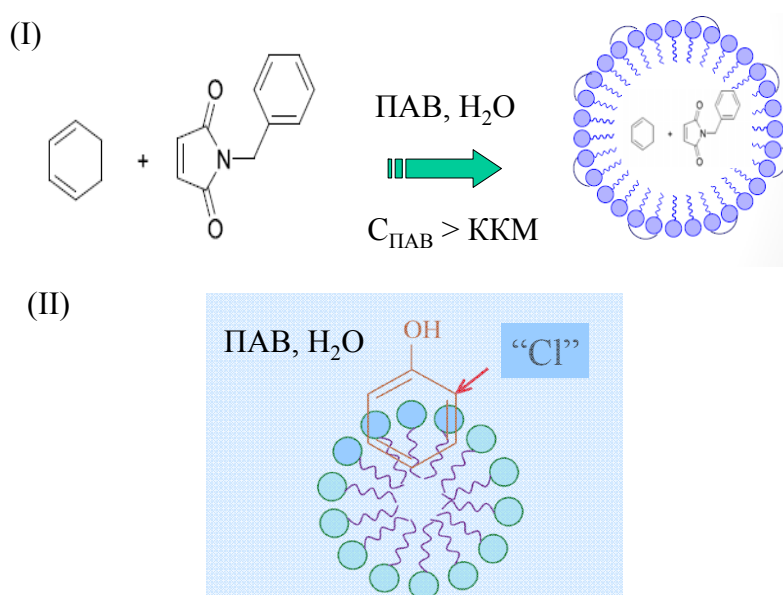


Рис.3б. Два возможных механизма мицеллярного катализа. (I) – реакция (на рисунке – реакция Дильса-Альдера) может проходить внутри мицеллы, в ограниченном объеме, где концентрация реагентов будет высокой и, (II), реагент может быть соответствующим образом сориентирован на поверхности мицеллы для проведения селективной реакции. На рисунке – избирательный синтез орто-хлорфенола в водном мицеллярном растворе.

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 или к его массе. Для сравнения катализаторов, работающих в одном и том же процессе, используют отношение активностей.

Более точной, хотя и трудно определяемой характеристикой активности катализатора служит 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.

$$TOF = \frac{r_{x_{\text{lim}}}}{[Cat]} \{s^{-1}\}$$

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, см. уравнение 27).

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-Хиншельвуда. 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».

Для природных катализаторов возможны $TOF = 10^6 \text{ сек}^{-1}$. Для искусственных катализаторов $TOF = 10^{-2} - 10^2 \text{ сек}^{-1}$.

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

Интересно сравнить активности гомогенного и гетерогенного катализа при одинаковой массе катализатора. 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 вещества-катализатора, 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

$$\frac{[Het]}{[Homo]} \approx \frac{S \times \Delta l}{V} = \frac{6 \times 10^{-12} \times 5 \times 10^{-10}}{10^{-18}} = 3 \times 10^{-3}$$

здесь Δl - толщина поверхностного слоя в метрах.

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

Активный центр, каталитический центр.

Это понятие активно используется в гетерогенном катализе. Активный (каталитический) центр – это группа атомов на поверхности, на которой происходит адсорбция реагентов и идет катализ данной химической реакции. Не всякий адсорбционный центр является каталитическим – адсорбционных центров может быть существенно больше. На одном и том же катализаторе существует порой несколько типов каталитических центров. Катализ различных реакций может идти на разных центрах (см. раздел «Размерные эффекты в катализе»)

Размерные эффекты в катализе.

На рис. 4а представлена простейшая модель, объясняющая, почему при уменьшении размера наночастицы удельная каталитическая активность растет, и почему для различных катализируемых реакций она может расти по-разному. Реакция может катализироваться различными типами поверхностных атомов. Доля каждого из таких типов при уменьшении размера частицы растет по-разному. Куб – простейшая модель наночастицы (см. рис. 4а). Здесь три типа поверхностных атомов: в вершине (1), на ребре (2), на грани (3). Каждый атом может служить каталитическим центром. Атом (4) находится в объеме куба и не участвует в катализе. Если объем куба уменьшить в n раз,

доля атомов (1) в общем количестве атомов, составляющих куб, увеличится в n раз, доля атомов (2) увеличивается в $n^{2/3}$ и т.д. На рис. 4б показано, как растет каталитическая активность катализатора Au в трех различных реакциях при уменьшении размера частицы. Рост активности практически пропорционален росту доли определенных поверхностных атомов.

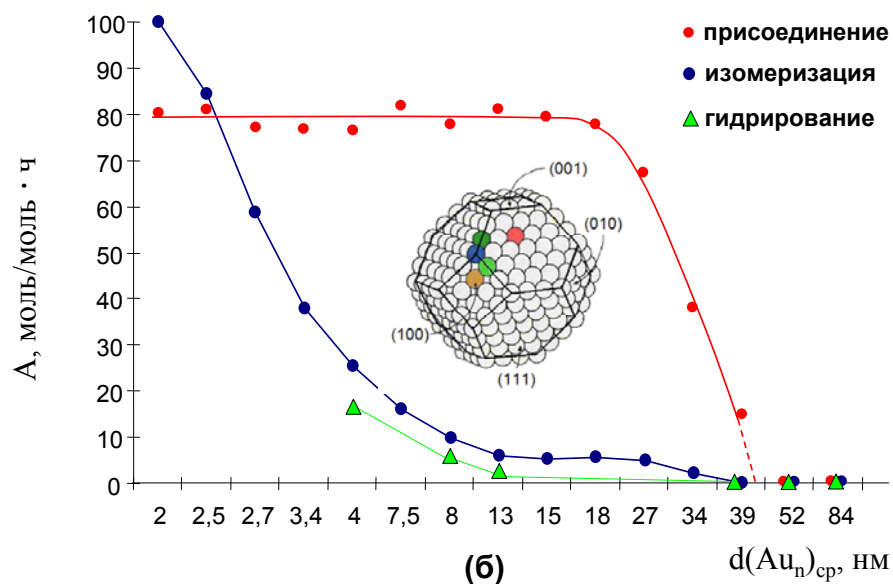
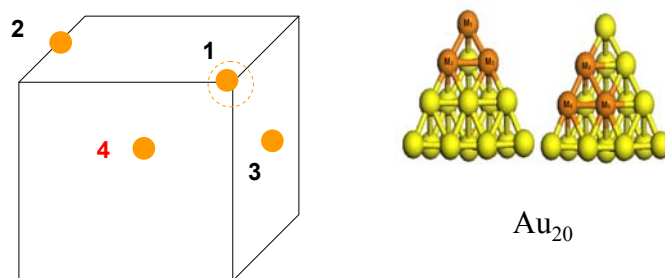
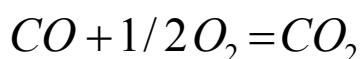


Рис. 4. Изменение каталитической активности наночастиц с изменением размера. (а) Куб – простейшая модель наночастицы. Показаны три типа поверхностных атомов: в вершине (1), на ребре (2), на грани (3). Атом (4) находится в объеме куба и не может

участвовать в катализе. У кластеров Au_{20} два типа каталитических центров «вершина-ребра» и «ребро-грань». Тройки атомов выделены оранжевым цветом.

(б) Зависимость каталитической активности золота в реакциях присоединения, изомеризации, гидрирования аллилбензола от размера частицы (кубо-октаэдрон) Au . Цветом отмечен атом на поверхности, который, по-видимому, катализируют данную реакцию. (Mohr C., Claus P. // *Science Progress* 2001, V.84, №4, P. 311)

Другой пример размерного эффекта в нанокатализе – ускорение реакции окисления CO



атомами золота, напыленными на подложку из смешанного окисла Mo и Ti (см. рис. 5). В этой системе наблюдались максимумы каталитической активности, соответствующие определенному количеству атомов золота на поверхности. Показано, что TOF катализатора достигает наибольшего значения при толщине напыления в $1+1/3$ монослоя. По-видимому, это оптимальная конфигурация для данной реакции (желтые атомы – первый слой Au , красные половина следующего). Другие толщины работают хуже. По мнению авторов, CO 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 $2+1/3$ слоя не работает столь же эффективно.

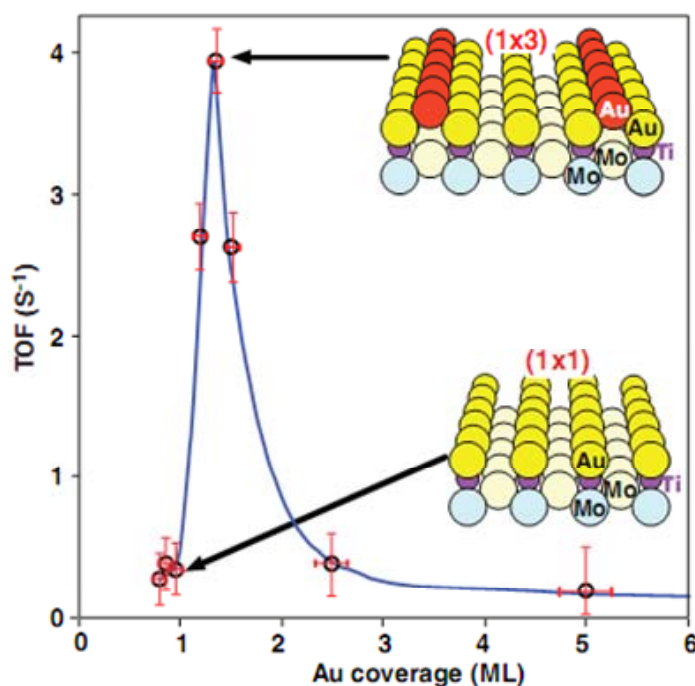


Рис. 5. TOF для реакции окисления CO молекулярным кислородом на атомах золота, напыленных на подложку из оксидов молибдена и титана. Максимум соответствует напылению $4/3$ монослоя (см. верхний рисунок, желтые и красные шары – атомы Au , шары других цветов – подложка). *M.Chen & D. Goodman, Science, V.306, p.252 (2004)*

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. рис.6). 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 препятствуют образованию орто- и мета- ксилолов, не допуская, по-видимому, образования соответствующих активированных комплексов. В продуктах – только пара-ксилол, наименее разветвленный изомер.

Молекулярно-селективные катализаторы

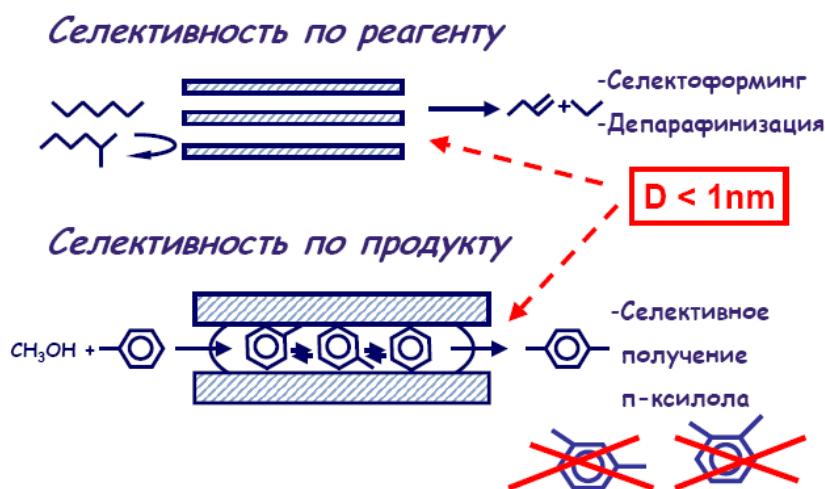


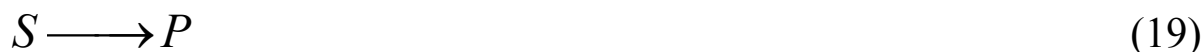
Рис.6 . Молекулярные сита: разделение реагентов и продуктов с разной пространственной структурой. (Из работ профессора И.И. Ивановой).

Гомогенный кислотно-основной катализ.

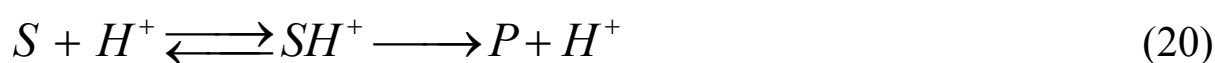
Э.- К. стр. 333-336.

БВР. стр. 42-47.

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



которая идет медленно, существенно ускоряется в кислой среде за счет действия катиона H^+ :



Предполагают, что на стадии образования комплекса устанавливается квазиравновесие:



Вторая стадия процесса – медленная,



Эффективная константа скорости процесса будет зависеть от концентрации ионов H^+ в растворе

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

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

Это - *специфический кислотный катализ*. В буферном растворе скорость реакции (23) не будет меняться при добавлении кислоты (см. рис. 2 в лекции 18).

K_c – размерная константа (размерность – {1/концентрация}), связанная с термодинамической константой K_c^\otimes

$$K_c = K_c^\otimes \times \frac{1}{c^0}$$

В водной среде H^+ гидратирован. Его часто обозначают формулой H_3O^+ . Согласно современным представлениям, наиболее распространенная форма гидратированного протона – это кластер состава $H^+(H_2O)_6$. Однако, существуют и другие кластеры. Для всех подобных структур в воде предложено общее обозначения $H^+_{(aq)}$. В наших формально кинетических записях мы используем наиболее простую форму H^+ .

С помощью уравнения баланса массы из уравнения (23) 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]:

$$\begin{aligned} [S]_0 &= [S] + [SH^+]; \quad [S]_0 - [S] = [SH^+] \\ [S]_0 - [S] &= K_c \times [S] \times [H^+]; \\ [H^+] &\gg [SH^+]; \quad [S]_0 \gg [P] \end{aligned} \quad (24)$$

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

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

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

Уравнение (26) хорошо описывает начальные скорости реакции специфического катализа.

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

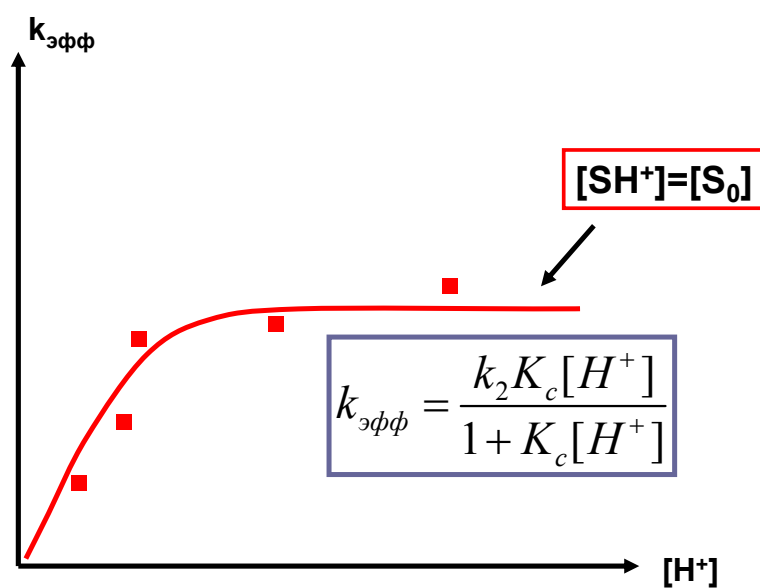


Рис. 7. Зависимость эффективной константы скорости специфического кислотного катализа от концентрации $[H^+]$. Разбавленный раствор! Когда весь реагент S_0 связан в комплекс SH^+ , эффективная константа перестает зависеть от концентрации.

Зависимости обратного значения эффективной константы $\left(\frac{1}{k_{eff}}\right)$ от обратной концентрации $\frac{1}{[H^+]}$ позволяет определить оба кинетических параметра (k_2, K_c).

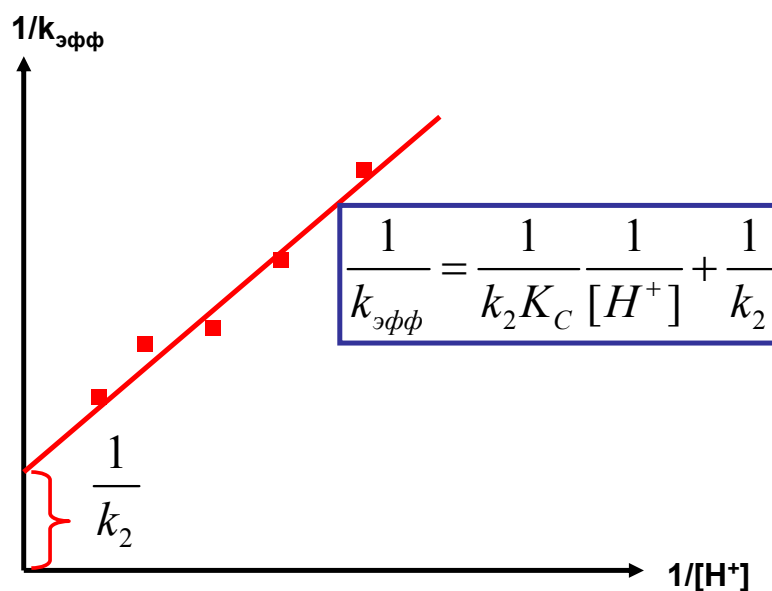


Рис. 8. Определение кинетических параметров для реакции специфического кислотного катализа. Разбавленный раствор.

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