

Лекция 18.

Специфический кислотно-основной катализ (продолжение).

Э.-К. стр. 336-342

БВР стр. 37-47.

Выражение, которое мы использовали для определения концентрации промежуточного соединения

$$[SH^+] = K_c \times [S] \times [H^+] = K_c^{\otimes} \times 1/(C = 1M) \times [S] \times [H^+]$$

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

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

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, все коэффициенты активности в (1) будут равны единице. В более концентрированных растворах коэффициенты активности будут зависеть от состава и не будут равны единице. Введем обозначение

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

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

$$\left\{ \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \right\} \quad (3)$$

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

Тогда можно ввести функцию  $H_0$ , называемую *кислотностью*:

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

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

Кислотность является характеристикой среды, а не конкретной реакции. Отношение  $(\gamma_S/\gamma_{SH^+})$  не зависит от  $S$  при постоянной концентрации ионов водорода. Именно это последнее допущение позволяет ввести понятие *кислотности*.

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  $pH$ . Кислотность заменяет  $pH$  в очень кислых растворах.

Увеличение активности  $H^+$  и увеличение отношения  $(\gamma_S/\gamma_{SH^+})$  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

$$H_0 = \lg K_C - \lg \frac{[SH^+]}{[S]}$$

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

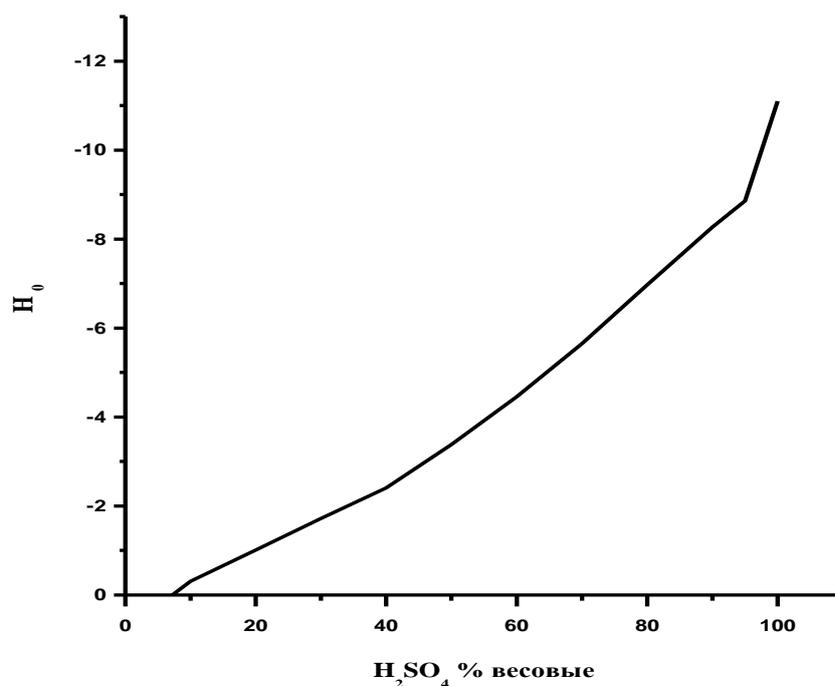


Рис.1. Зависимость кислотности раствора серной кислоты в воде от концентрации.

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:

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

превращается в

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

Для скорости каталитической реакции получаем

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

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

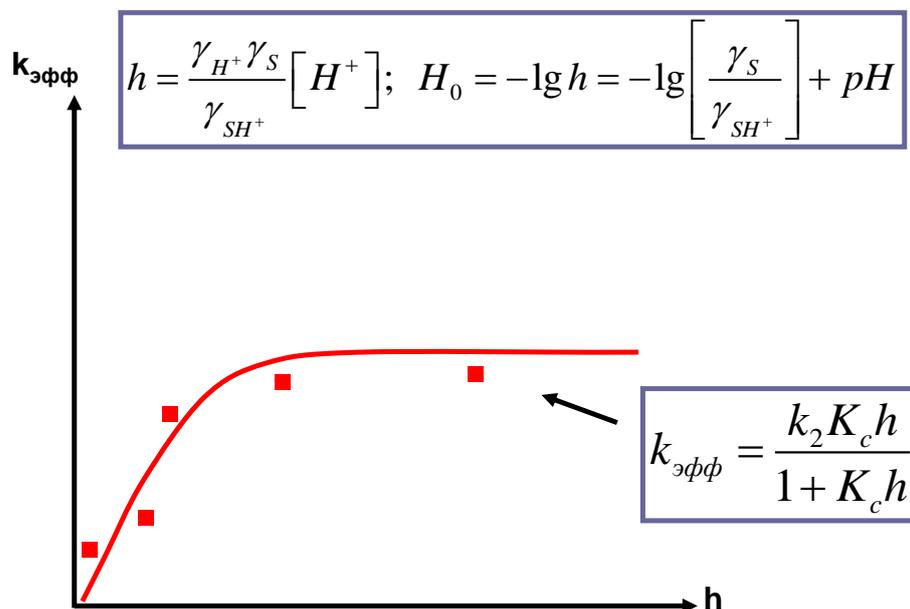


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости специфического кислотного катализа от функции Гаммета.

В обратных координатах получаем:

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

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

$K_c$ .

При малых значениях  $h$ , когда

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

(см. (6)) получим следующие простые соотношения:

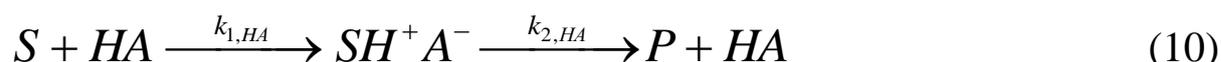
$$k_{эфф} = k_2 K_C h ; \quad \lg k_{эфф} = \lg k_2 K_C - H_0 \quad (9)$$

Явление специфического кислотного катализа характерно для растворов сильных кислот и разбавленных растворов слабых кислот, т.е. для сред, где степень диссоциации кислот высока. Суперкислоты являются катализаторами в неводных растворах.

#### Общий кислотно-основной катализ.

**Э.-К. стр. 336-342**

Общий кислотный катализ – это реакция, в которой катализатором служит не ион  $H^+$  ( $H_3O^+$ ), а кислота Бренстеда,  $HA$ . Механизм включает в себя две последовательные реакции,

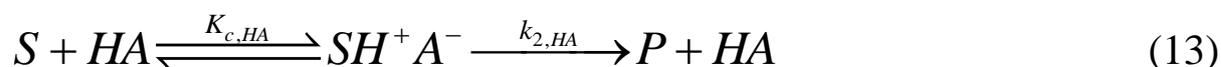


причем первую стадию считают медленной, лимитирующей. Запишем выражение для скорости каталитической реакции (10), используя метод квазистационарности Боденштейна

$$r = k_{2,HA} [SH^+ A^-] = k_{1,HA} [S][HA] = k_{эфф,HA} [S] \quad (11)$$

$$k_{эфф,HA} = k_{1,HA} [HA] \quad (12)$$

Некоторые авторы склонны сохранять для общего катализа схему специфического:



Тогда на первой стадии устанавливается квазиравновесие, а уравнение для скорости имеет вид

$$r = k_{2,HA} [SH^+ A^-] = k_{2,HA} K_{c,HA} [S][HA] = k_{эфф,HA}^* [S] \quad (14)$$

$$k_{эфф,HA}^* = k_{2,HA} K_{c,HA} [HA] \quad (15)$$

Уравнения (11) и (14) показывают, что скорость каталитической реакции в обоих случаях пропорциональна концентрации кислоты. Разными будут только эффективные константы,  $k_{эфф,HA}$ ,  $k_{эфф,HA}^*$ . Катализатор (кислота) целиком участвует и во второй (не только в первой!) стадии процесса.

Скорость катализируемой реакции увеличивается за счет увеличения концентрации кислоты при постоянном  $pH$  в буферном растворе (см. рис. 2). В этом - главное отличие общего кислотного катализа от специфического.

Пример реакции общего кислотного катализа: реакция енолизации ацетона.

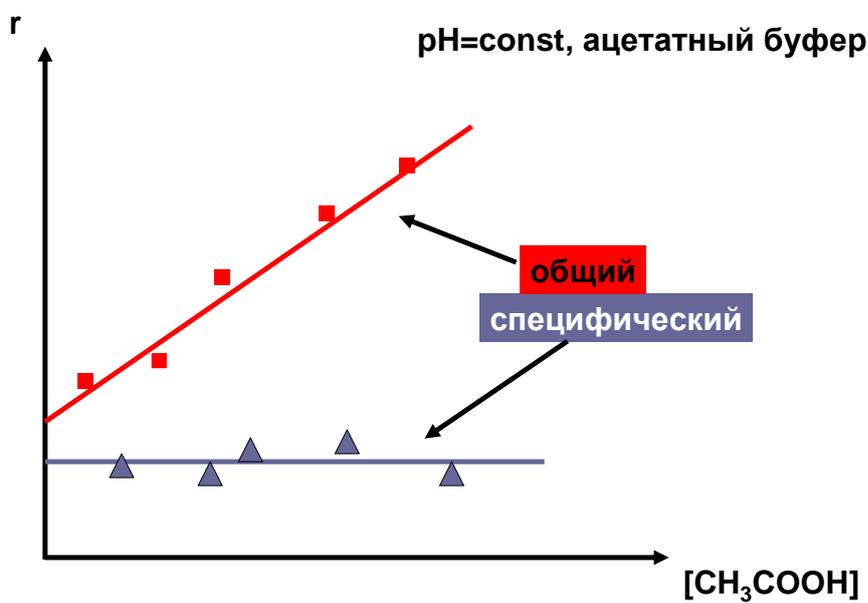
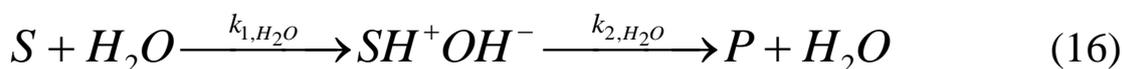
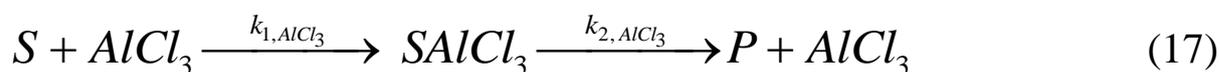


Рис. 2. Зависимость скорости каталитической реакции от концентрации уксусной кислоты в буферном растворе,  $pH = \text{const}$ . Красная линия – для общего кислотного катализа; лиловая линия – для специфического катализа.

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



В уравнениях (16) мы использовали более распространенный механизм (11). 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:



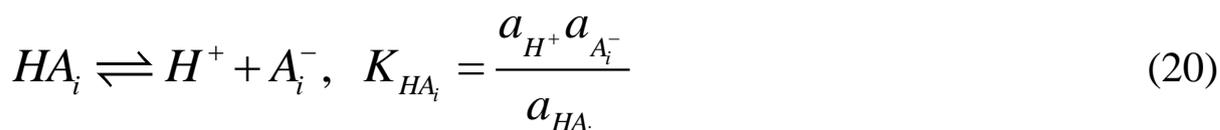
Если в растворе присутствует несколько кислот, то они ведут катализ реакции независимо. Эффективная константа скорости в этом случае равна

$$\begin{aligned} k_{эфф} &= \sum_{A_i} k_{1,HA_i} [HA_i] = \\ &= \left[ k_{1,HA} [HA] + k_{1,H_3O^+} [H_3O^+] \dots \right] = \\ &= \left[ k_{эфф,HA} + k_{эфф,H_2O} \dots \right] \end{aligned} \quad (18)$$

Если несколько кислот катализируют одну и ту же реакцию, их эффективные константы скорости  $k_{1,HA_i}$  можно связать линейным корреляционным уравнением Бренстеда с константами равновесия:

$$\lg k_{1,HA_i} = \beta + \alpha \lg K_{HA_i} \quad (19)$$

Константа равновесия  $K_{HA_i}$  соответствует реакции диссоциации кислоты



Уравнение (19) – эмпирическое,  $\alpha$  и  $\beta$  - константы для данной каталитической реакции, они определяются экспериментально. Уравнение позволяет оценивать неизвестные эффективные константы скорости каталитических реакции, опираясь на известные значения констант равновесия диссоциации кислот. Хотя вывести уравнение (19) нельзя, качественная закономерность понятна: чем легче диссоциирует кислота, тем эффективнее идет катализ. Можно предположить, что и в общем катализе свободный протон,  $H^+$ , играет существенную роль. Природа общего и специфического варианта во многом схожи. Отличия определяются степенью диссоциации кислоты.

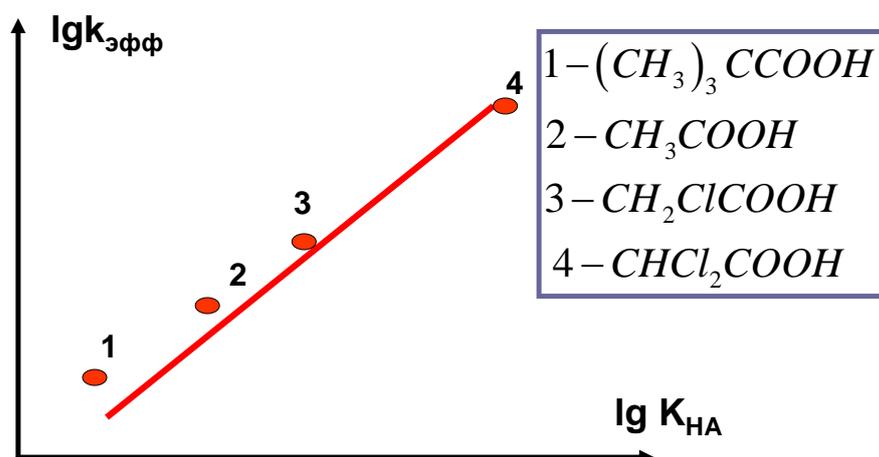


Рис. 3. Линейная зависимость  $\lg k_{эфф,HA_i}$  от  $\lg K_{HA_i}$  (уравнение Бренстеда) для реакции енолизации ацетона.

Поскольку  $\lg k_{1,HA_i}$  формально связан с энергией Гиббса активации (термодинамический вариант ТАК)

$$\Delta G_{1,HA_i}^\ddagger = -RT \times 2.303 \times \lg k_{1,HA_i} + RT \ln \frac{k_B T}{h}$$

а константа равновесия – со стандартной энергией Гиббса реакции

$$\Delta G_{HA_i}^0 = -RT \times 2.303 \times \lg K_{HA_i}$$

уравнение (15) можно преобразовать к виду

$$\Delta G_{эфф,HA_i}^\ddagger = \beta_1 + \alpha_1 \Delta G_{HA_i}^0 \quad (21)$$

Уравнение (21) – другой способ записи эмпирического корреляционного соотношения Бренстеда для общего кислотного катализа. Это 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 этих линейных соотношений:

- а) они могут выполняться для серии однотипных реакций (процессов);
- б) их нельзя вывести, это лишь наблюдаемая корреляция;

в) кинетический параметр и термодинамический параметр могут относиться к разным процессам (как, например, в уравнениях (18) и (21)).

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:

$$\Delta H_T^0 < 0, \\ E_1 = 48 - 0.25 \left| \Delta H_T^0 \right| \text{ (экзо)} \quad (22)$$

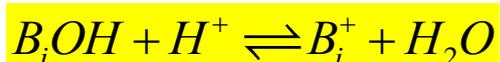
$$\Delta H_T^0 > 0, \\ E_1 = 48 + 0.75 \Delta H_T^0 \text{ (эндо)}$$

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	$\Delta H_{p=цш}^0$ , кДж/моль	$E_{p=цш}$ (эксп.) кДж/моль	$E_{p=цш}$ (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. Уравнение Бренстеда для общего основного катализа (аналог уравнения (18)) связывает эффективные константы скорости  $k_{эфф, B_iOH}$  для серии оснований  $B_iOH$  с константами равновесия реакции



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.

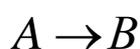
*Внутренний диффузионный.* Лимитирующая стадия - диффузия вглубь катализатора. Концентрация у поверхности практически равна концентрации во внешнем объеме. Каталитическая реакция протекает во всем объеме катализатора на поверхности пор, но концентрации на разной глубине не одинаковы.

*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 скорость химической реакции пропорциональна объему (массе) катализатора.

На практике возникают смешанные режимы протекания каталитического процесса.

#### Внешний диффузионный и внешний кинетический режимы.

На поверхности катализатора идет химическая реакция. Пусть это будет необратимая реакция первого порядка



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

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

К поверхности катализатора идёт диффузионный поток вещества А.

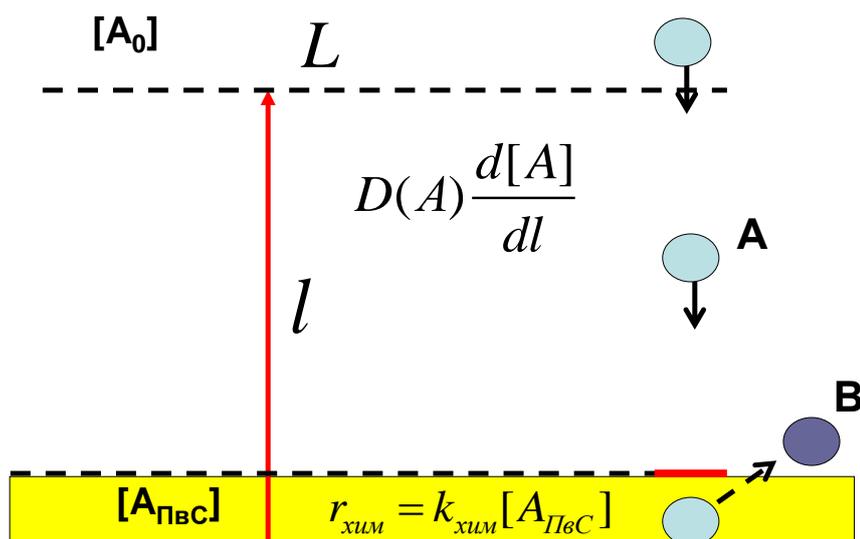


Рис. 4. Вывод уравнения для эффективной константы скорости гетерогенной каталитической реакции. Внешний диффузионный и внешний кинетический режимы. Желтым обозначен поверхностный слой.

Запишем выражения для изменения концентрации вещества  $[A_{ПвС}]$  в поверхностном слое за счет потока диффузии (поток перпендикулярен поверхности!)

$$r_{диф} = D(A) \frac{d[A]}{dl}, \quad D(A) - \left\{ \frac{см^2}{сек} \right\}, \quad r_{диф} - \left\{ \frac{моль}{см^2 \times сек} \right\} \quad (23)$$

и за счет химической реакции у поверхности:

$$r_{хим} = k_{хим} [A_{ПвС}], \quad k_{хим} - \left\{ \frac{см}{сек} \right\}, \quad r_{хим} - \left\{ \frac{моль}{см^2 \times сек} \right\}, \quad (24)$$

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

скорости стоит единичная площадь, например,  $\left\{ \frac{1}{см^2} \right\}$  вместо единичного объема,

например,  $\left\{ \frac{1}{см^3} \right\}$  и скорость реакции относится к единице площади. Константа

скорости химической реакции в (24) имеет необычную размерность.

В стационарном режиме скорости (23) и (24) равны

$$r_{хим} = r_{диф},$$

$$D(A) \frac{d[A]}{dl} = k_{хим}[A_{ПвС}] \quad (25)$$

Проинтегрируем выражение (25) по  $l$  от поверхности ( $l \rightarrow 0$ ) вглубь раствора до некоторого характерного расстояния  $L$ . На этом расстоянии уже  $[A] = [A_0]$ :

$$\int_{A_{ПвС}}^{A_0} d[A] = \int_{l \rightarrow 0}^L \frac{k_{хим}[A_{ПвС}]}{D(A)} dl,$$

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

Отсюда получаем выражение для стационарной концентрации у поверхности:

$$[A_{ПвС}] = \frac{k_{диф}[A_0]}{k_{диф} + k_{хим}}; \quad k_{диф} = \frac{D(A)}{L} - \left\{ \frac{см}{сек} \right\} \quad (26)$$

и окончательную формулу для наблюдаемой скорости реакции:

$$r_{хим} = \frac{k_{хим}k_{диф}}{k_{диф} + k_{хим}}[A_0] = k_{эфф}[A_0] \quad (27)$$

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

$$[A_{ПвС}] = \frac{k_{диф}[A_0]}{k_{хим}} \quad (28)$$

а скорость процесса равна скорости диффузии:

$$r_{хим} = k_{диф}[A_0] \quad (29)$$

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

$$[A_{ПвС}] = \frac{k_{диф} [A_0]}{k_{диф}} = [A_0]; \quad r_{хим} = k_{хим} [A_0] \quad (30)$$

Зависимость эффективной константы скорости процесса (27) от обратной температуры приведена на рисунке 5 :

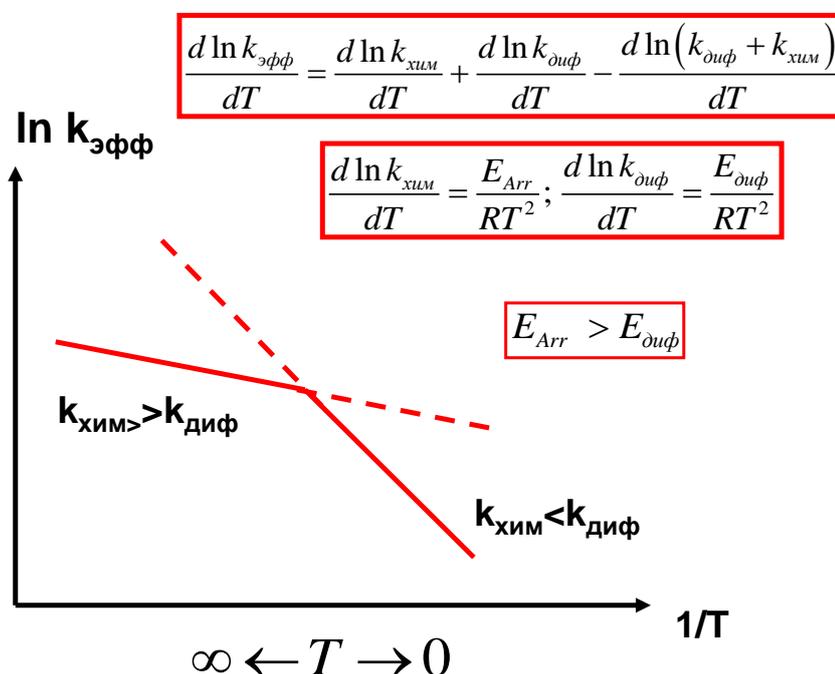


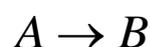
Рис. 5. Зависимость эффективной константы скорости гетерогенной каталитической реакции от температуры. При низких температурах лимитирующей стадией является химическая реакция, при высоких – диффузия.

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

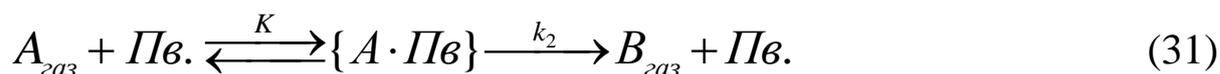
Кинетика каталитических реакций на поверхности. Схема Ленгмюра-Хиншельвуда.

**Р. стр.125-133**

Рассмотрим необратимую газовую (жидкофазную) реакцию,



которая катализируется поверхностью. Схема процесса



Адсорбция  $A_{\text{газ}}$  на поверхности является быстрой стадией. Устанавливается адсорбционно-десорбционное равновесие. В простейшем случае предполагается, что продукт  $B$  не адсорбируется на поверхности.

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

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

$$\theta_A = \frac{[A_{\text{пв}}]}{[C_0]} \quad (32)$$

здесь  $[A_{\text{пв}}]$  - концентрация  $A$  на поверхности,  $[C_0]$  - концентрация каталитических центров на поверхности,  $\theta_A$  - степень заполнения каталитических центров,  $K_A$  - константа адсорбционного равновесия,  $p_A$  - давление  $A$  в газовой фазе над поверхностью.

Скорость реакции на поверхности запишется как

$$r = k_2 [A_{\text{пв}}] = k_2 \theta_A [C_0] = k_2 \frac{K \times p_A}{1 + K \times p_A} [C_0] = k_{\text{эфф}} p_A =$$

$$\frac{k_2 K_{A,c} [A_{\text{газ}}] \times [C_0]}{1 + K_c [A_{\text{газ}}]} = k'_{\text{эфф}} [A_{\text{газ}}] \quad (33)$$

Переход от давления к концентрации в газовой фазе в (33) сделан с помощью уравнения Менделеева-Клапейрона.  $k'_{\text{эфф}}$  - эффективная константа скорости. Её размерность

$$\{\text{Объем/площадь/время}\} = \{\text{Длина/время}\}$$

Скорость реакции  $r$  в левой части уравнения (33) имеет размерность скорости реакции на поверхности, т.е.

$$\{\text{Моль/(площадь/время)}\} = \{\text{Конц-ция на пв./время}\}$$

У константы скорости  $k_2$  — обычная размерность константы скорости реакции первого порядка, т.е.

{1/время}

Размерность константы скорости адсорбционного равновесия  $K_A$  в уравнении Ленгмюра

{1/давление}

Уравнение (33) — простейший вариант уравнения Ленгмюра-Хиншельвуда. Это аналог уравнения Михаэлиса – Ментен (см. Лекцию 5).

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

$$a = k_2 \times \frac{K \times p_A \times [C_0]}{1 + K \times p_A} \times S_0; \left\{ \frac{\text{моль}}{\text{сек} \times \text{г}} \right\} \quad (34)$$

$S_0$  - площадь поверхности единицы массы катализатора.

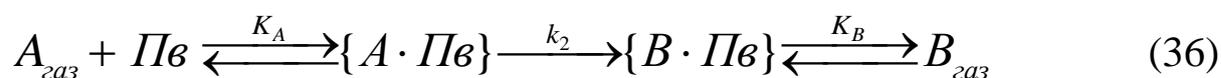
Число оборотов катализатора, *TOF*, (английский термин “turnover frequency”, TOF) — это максимальная скорость каталитической реакции на одном каталитическом центре

$$TOF = \frac{r_{max}}{[C_0]} = k_2 \left\{ \text{сек}^{-1} \right\}$$

$$k_2 \times \frac{K \times p_A \times [C_0]}{1 + K \times p_A} \Rightarrow k_2 \times [C_0] = r_{max}, K \times p_A \gg 1 \quad (35)$$

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

Если продукт В адсорбируется на поверхности, вместо (31) следует записать:



В этом случае

$$\begin{aligned}\theta_A &= K_A \times p_A \times (1 - \theta_A - \theta_B), \\ \theta_B &= K_B \times p_B \times (1 - \theta_A - \theta_B)\end{aligned}\quad (37)$$

и

$$\theta_B = \frac{K_B \times p_B}{K_A \times p_A} \times \theta_A; \quad \theta_A = \frac{K_A \times p_A}{1 + K_B \times p_B + K_A \times p_A} \quad (38)$$

Для скорости реакции получаем

$$r = k_2 \theta_A [C_0] = \frac{k_2 \times K_A \times p_A \times [C_0]}{1 + K_B \times p_B + K_A \times p_A} \quad (39)$$

Адсорбция продукта на поверхности тормозит реакцию. Уравнение (39) совпадает соотношением Михаэлиса-Ментен для конкурентного ингибирования.

Можно отметить два частных случая (39).

а)

$$r = k_2 \theta_A [C_0] = \frac{k_2 \times K_A \times p_A \times [C_0]}{1 + K_A \times p_A + K_B \times p_B} = k_2 \times K_A \times p_A \times [C_0] = k_{эфф} p_A, \quad (40)$$

$K_A \times p_A, K_B \times p_B \ll 1$

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

$$\text{б) } r = k_2 \theta_A [C_0] = \frac{k_2 \times K_A \times p_A \times [C_0]}{K_B \times p_B + 1 + K_A \times p_A} = k_{эфф}'' \frac{p_A}{p_B}, \quad (41)$$

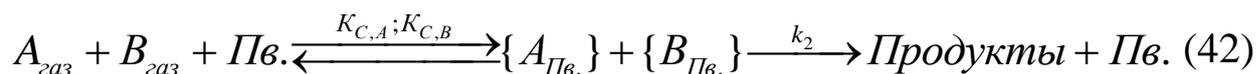
$(K_B \times p_B) \gg 1 + (K_A \times p_A)$

Здесь продукт адсорбируется хорошо, а реагент – слабо.

Схема Ленгмюра-Хиншельвуда для реакции 2-ого порядка (двухсубстратная реакция).

Два реагента из газовой фазы адсорбируются на поверхности независимо, и там вступают в каталитическую реакцию с константой скорости  $k_2$ . Адсорбция каждого из реагентов описывается уравнением Ленгмюра с соответствующей константой равновесия  $K_{C,A}$  или

$K_{C,B}$ . Продукты реакции не задерживаются на поверхности и немедленно десорбируют. Механизм реакции можно представить себе следующим образом:

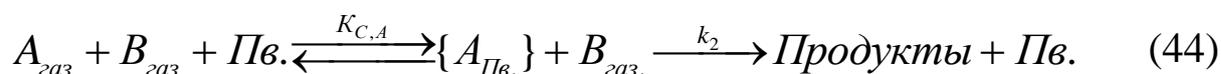


Выражение для скорости получается перемножением двух уравнений типа (33)

$$r = k_2 \times [A_{Пв.}] \times [B_{Пв.}] = \frac{k_2 K_{C,A} K_{C,B} \times [A_{газ}] \times [B_{газ}] [C_0]^2}{(1 + K_{C,A} \times [A_{газ}] + K_{C,B} \times [B_{газ}])^2} = \quad (43)$$

$$= k_{эфф} \times [A_{Газ}] \times [B_{газ}]$$

Допустим, теперь, что реагент В сам не адсорбируется, а атакует А, который по Ленгмюру, адсорбировался на поверхность. Тогда механизм упрощается



Проще делается и уравнение для скорости

$$r = k_2 \times [A_{Пв.}] \times [B_{газ}] = \frac{k_2 K_{C,A} K_{C,B} \times [A_{газ}] \times [B_{газ}] [C_0]}{(1 + K_{C,A} \times [A_{газ}])} = \quad (45)$$

$$= k_{эфф} \times [A_{Газ}] \times [B_{газ}]$$

Подобная схема называется механизмом Ридила-Или.

#### Каталитическая реакция на поверхности с точки зрения ТАК.

Можно связать эффективную энергию активации,  $E_{эфф}$ , каталитической реакции с энергией активации ТАК для каталитической реакции на поверхности. Если справедливо соотношение (40), получаем

$$k_{эфф} = k_2 \times K_A \times [C_0] = \frac{k_B T}{h} \times \frac{Q_{AK, Kam}^\#}{Q_{A, Адс} Q_{Kam}} \times e^{-\frac{E_{ТАК, Kam}}{RT}} \times K_A [C_0], \quad (46)$$

Для определения эффективной энергии активации нам необходимо знать, как зависят от температуры суммы по состояниям в уравнении (46). Можно предположить, что

$Q_{AK, Kam}^{\#} \approx Q_{A, Adc}$ , а для неподвижного каталитического центра на поверхности  $Q_{Kam} = 1$  ( поступательное и вращательное движение невозможны, а колебательным пренебрегаем!). Тогда

$$\frac{d \ln k_{\text{эфф}}}{dT} = \frac{E_{\text{эфф}}}{RT^2} = \frac{d \ln T}{dT} + \frac{E_{TAK, kam} + \Delta H_{A dc}}{RT^2}; \quad (47)$$

$$E_{\text{эфф}} = E_{TAK, kam} + \Delta H_{A dc} + RT$$

Смысл параметров уравнения (47) можно понять из рисунка:

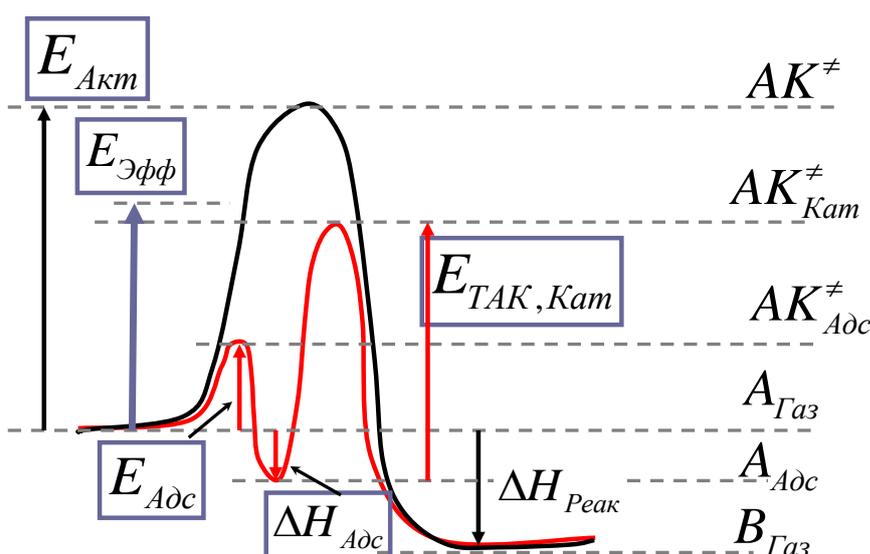


Рис. 6. Изменение энергии вдоль пути реакции для случая (а), уравнение (39). Черная линия – некаталитическая реакция в газовой фазе. Красная линия – каталитическая реакция на поверхности.  $AK^{\#}; AK_{Kam}^{\#}; AK_{A dc}^{\#}$  - активированные комплексы для некаталитической реакции, каталитической реакции на поверхности, адсорбции А.  $E_{Aкт}; E_{A dc}$  - энергия активации некаталитической реакции и адсорбции А.  $E_{\text{эфф}}$  - опытная ( аррениусовская) энергия активации каталитической реакции, ее иногда называют кажущейся энергией активации каталитической гетерогенной реакции.  $E_{TAK, Kam}$  - энергия активации ТАК для каталитической реакции на поверхности;  $\Delta H_{A, Adc}, \Delta H_{Реак}$  - энтальпия адсорбции А и энтальпия реакции превращения А в В, соответственно. Энтальпия адсорбции - величина отрицательная !

Заметим, что  $\Delta H_{A,Адс}$  относится к температуре опыта, а  $E_{ТАК,Кат}$  - к нулю Кельвина, как и положено в теории активированного комплекса. Фактически слагаемое « $RT$ » пересчитывает  $E_{ТАК,Кат}$  к температуре опыта (каталитического процесса).

Теперь рассмотрим случай, описываемый уравнением (41): продукт В сорбируется на каталитической поверхности лучше, чем реагент А. Тогда вместо уравнения (46) получим

$$k_{эфф}'' = \frac{k_2 \times K_A \times [C_0]}{K_B} = \frac{k_B T}{h} \times \frac{Q_{AK,Кат}^\#}{Q_{A,Адс} Q_{Кат}} \times e^{-\frac{E_{ТАК,Кат}}{RT}} \times \frac{K_A [C_0]}{K_B}, \quad (49),$$

а соотношение (47) заменит

$$\frac{d \ln k_{эфф}''}{dT} = \frac{E_{эфф}}{RT^2} = \frac{d \ln T}{dT} + \frac{E_{ТАК,кат} + \Delta H_{A,Адс} - \Delta H_{B,Адс}}{RT^2}; \quad (50)$$

$$E_{эфф} = E_{ТАК,кат} + \Delta H_{A,Адс} - \Delta H_{B,Адс} + RT$$

Использование ТАК для расчета энергии активации и констант скорости каталитических реакций на поверхности в современной литературе.