

ФИЗИКОХИМИЯ

ДЕСЕТА ЛЕКЦИЯ ЗИМЕН СЕМЕСТЪР 2009/2010

КАТАЛИЗА - I

1

Катализа - процес, при който се променя скоростта на химичните реакции под действие на внесени в реакционната смес вещества – катализатори.

Положителна и отрицателна катализа

(Обикновено се разбира ускоряване на химичните реакции)

Катализатори - вещества, които дори в малки количества променят скоростта на химичната реакция. Не участват в стехиометричното уравнение на реакцията и обикновено не претърпяват количествени и качествени промени.

Понякога постепенно губят своята каталитична активност.

❖ Съвременни представи за катализата от гледна точка на ТАК

Катализаторът участва в образуването на *активен комплекс* с реагиращите вещества с *по-ниска енергия на активиране (G°)* в сравнение с некатализираната реакция.

Катализаторът спомага за осъществяване на реакцията по друг, *енергетично по-изгоден реакционен път*.

2

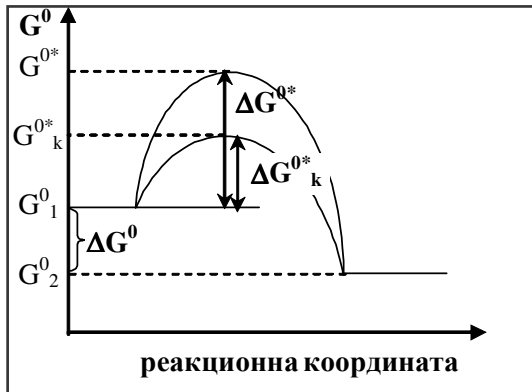
Без катализатор	Механизъм според ТАК
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block; margin-bottom: 10px;"> $A + B \rightleftharpoons C + D$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> $A + B \rightleftharpoons AB^* \longrightarrow C + D$ $G_1^0 \qquad G^{0*} \qquad G_2^0$ </div>	<p style="text-align: center;">Два етапа</p> <ul style="list-style-type: none"> - обратим процес на образуване на активен комплекс - разпадане на активния комплекс до продукти (скоростопределящ етап)
<p>Стандартна енергия на активиране</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block; margin: 5px auto;"> $G^{0*} = G^{0*} - G_1^0$ </div>	<p>G^{0*} - стандартна свободна енергия на Гибс за активния комплекс G_1^0 - стандартна свободна енергия на Гибс за изходните вещества G_2^0 - стандартна свободна енергия на Гибс за продуктите</p>
<p>Изменение на стандартната енергия на Гибс за реакцията</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block; margin: 5px auto;"> $\Delta G^0 = G_2^0 - G_1^0$ </div>	<p>Равновесна константа</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block; margin: 5px auto;"> $K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = e^{-\Delta G^0 / RT}$ </div>

3

В присъствие на катализатор	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block; margin-bottom: 10px;"> $A + B + K \rightleftharpoons ABK^* \longrightarrow C + D + K$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> $G_1^0 \qquad G_k^{0*} \qquad G_2^0$ </div>	
<p>Стандартна енергия на активиране</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block; margin: 5px auto;"> $\Delta G_k^{0*} = G_k^{0*} - G_1^0 < \Delta G^{0*}$ </div>	<p>Катализаторът не променя равновесната константа, защото ускорява в еднаква степен и правата, и обратната реакция</p>
<p>Изменение на стандартната енергия на Гибс за реакцията</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block; margin: 5px auto;"> $\Delta G_k^0 = G_2^0 - G_1^0 = \Delta G^0$ </div>	<p>k_1, k_2 - скоростни константи на правата и обратната реакция</p>
<p>Равновесна константа</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block; margin: 5px auto;"> $K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = e^{-\Delta G^0 / RT}$ </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block; margin: 5px auto;"> $K = \frac{k_1}{k_2}$ </div>

4

Изменение на стандартната енергия на Гибс G^0 спрямо реакционната координата



$$\Delta G^{0*} = G^{0*} - G_1^0$$

$$\Delta G_k^{0*} = G_k^{0*} - G_1^0 < \Delta G^{0*}$$

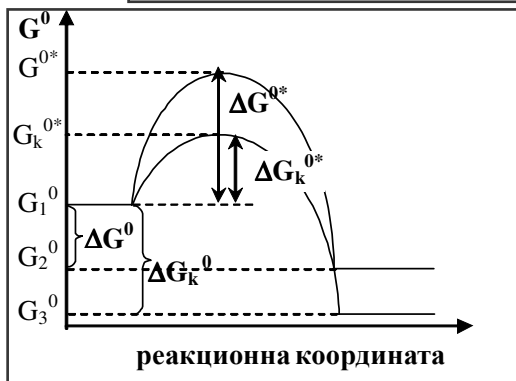
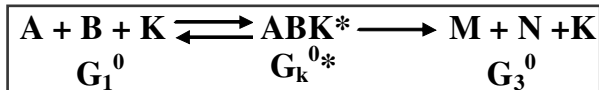
$$\Delta G_k^0 = G_2^0 - G_1^0 = \Delta G^0$$

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = e^{-\Delta G^0/RT}$$

Катализаторът участва в активен комплекс с реагиращите вещества с по-ниска енергия на активиране (ΔG_k^{0*}) в сравнение с тази за некатализираната реакция (ΔG^{0*}).

Равновесната константа на реакцията не се променя, защото крайното и началното състояние с и без катализатор са еднакви (ΔG^0 не се променя). ⁵

Когато катализаторът води до получаване на продукти, различни от тези на некатализираната реакция



$$\Delta G^{0*} = G^{0*} - G_1^0$$

$$\Delta G_k^{0*} = G_k^{0*} - G_1^0 < \Delta G^{0*}$$

$$\Delta G_k^0 = G_3^0 - G_1^0 \neq \Delta G^0$$

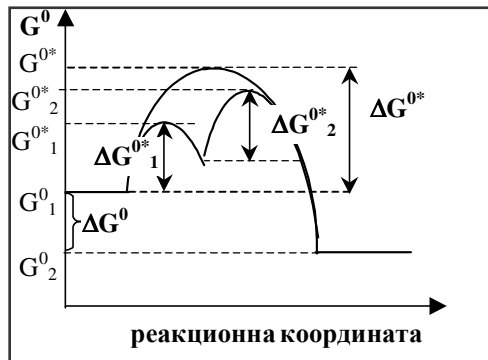
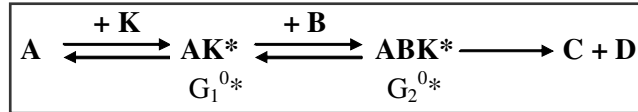
$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = e^{-\Delta G^0/RT}$$

$$K_k = \frac{[M][N]}{[A][B]} = e^{-\Delta G_k^0/RT}$$

Катализаторът води до промени както в енергията на активиране ($\Delta G_k^{0*} < \Delta G^{0*}$), така и в изменението на стандартната енергия на Гибс ($\Delta G_k^0 \neq \Delta G^0$)

Равновесната константа на реакцията е различна, защото крайното и началното състояние с и без катализатор са различни. ⁶

Когато в присъствие на катализатор реакцията протича чрез образуване на два активни комплекса



Енергетичната бариера се разцепва на две по-ниски

$$\Delta G_1^{0*} < \Delta G^{0*}$$

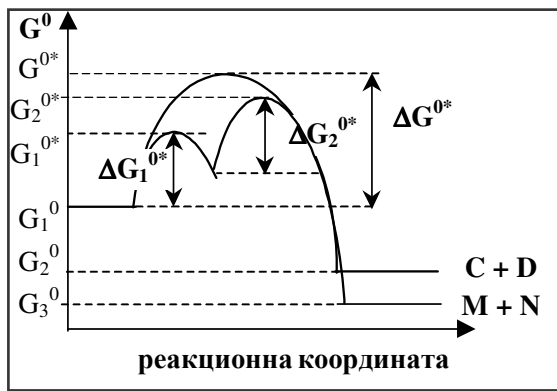
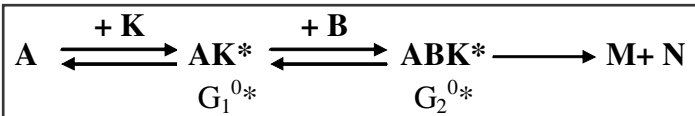
$$\Delta G_2^{0*} < \Delta G^{0*}$$

$$\Delta G^0 = G_2^0 - G_1^0$$

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = e^{-\Delta G^0/RT}$$

7

Когато в присъствие на катализатор реакцията протича чрез образуване на два активни комплекса и води до образуване на различни продукти



$$\Delta G_1^{0*} < \Delta G^{0*}$$

$$\Delta G_2^{0*} < \Delta G^{0*}$$

$$\Delta G^0 = G_2^0 - G_1^0$$

$$\Delta G_k^0 = G_3^0 - G_1^0 \neq \Delta G^0$$

8

$$\Delta G^{0*} = \Delta H^{0*} - T\Delta S^{0*}$$

При повечето химични реакции намаляването на ΔG^{0*} е резултат на намаляване на ΔH^{0*} (т. е. E_a).

Но има реакции, за които ΔH^{0*} (E_a) не се променя и дори такива, за които се увеличава.

Тези реакции са доминирани от *ентропията* – намаляването на ΔG^{0*} е резултат от увеличаване на ΔS^{0*} .

Положителна и “отрицателна” катализа
 Действието на “отрицателен” катализатор би означавало образуване на активен комплекс с по-голяма ΔG^{0*} , т. е. протичане на реакцията по енергетично по-неизгоден път.

Отрицателни катализатори (инхибитори)

- блокират химичната реакция
- адсорбират се върху активните центрове на положителни катализатори.

9

❖ Хомогенна катализа

Реагиращите вещества и катализаторът са в една фаза (обикновено газова или течна).

Киселинно-основна катализа

Катализатори са всички киселинни и основни видове.

В буфериран разтвор - йоните на водата H^+ и OH^- , киселината HA и спрегнатата ѝ база A^- .

$$k = k_0 + k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} [OH^-] + k_{HA} [HA] + k_{A^-} [A^-]$$

k – скоростна константа на реакцията

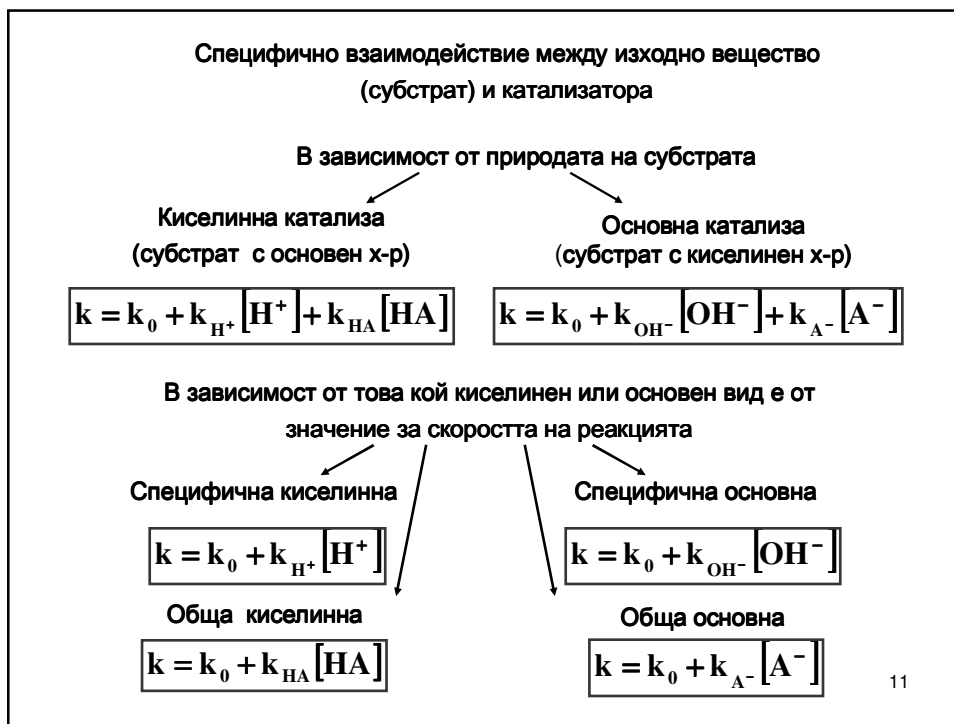
k_0 – скоростна константа на некатализираната реакция

(когато концентрациите на всички киселинни и основни видове е много ниска)

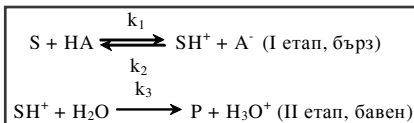
k_{H^+} , k_{OH^-} , k_{HA} и k_{A^-} – *каталитични коефициенти*

Отчитат *приноса* на всеки един от каталитичните видове за ускоряването на реакцията.

10



Метод на стационарното приближение



За известен период от време системата е в стационарно състояние \Rightarrow Концентрацията на междинното съединение SH^+ (протониран субстрат) се запазва постоянна поради еднаквата скорост на неговото образуване и изразходване.

$$\frac{d[SH^+]}{dt} = \underbrace{k_1[S][HA]}_{\text{Скорост на образуване}} - \underbrace{k_2[A^-][SH^+]}_{\text{Скорост на изразходване}} - k_3[SH^+] = 0$$

Скорост на образуване

Скорост на изразходване

$$k_1[S][HA] = (k_2[A^-] + k_3)[SH^+]$$

$$[SH^+] = \frac{k_1[S][HA]}{k_2[A^-] + k_3}$$

\Rightarrow

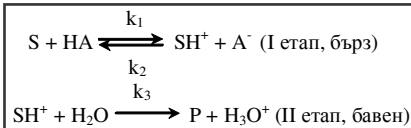
$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_3[SH^+] = \frac{k_1 k_3 [S][HA]}{k_2 [A^-] + k_3}$$

13

Гранични случаи

В зависимост от съотношението между скоростните константи k_2 и k_3

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_3[SH^+] = \frac{k_1 k_3 [S][HA]}{k_2 [A^-] + k_3}$$



1. $k_2[A^-] \ll k_3$

Прегрупирането на междинното съединение в продукти е по-вероятно от превръщането му в изходни вещества.

$$v = \frac{k_1 k_3 [S][HA]}{k_3} = k_1 [S][HA]$$

$$k = k_1 [HA] = k_{HA} [HA]$$

Обща киселинна катализа

2. $k_2[A^-] \gg k_3$

Прегрупирането на междинното съединение в изходни вещества е по-вероятно от превръщането му в продукти.

$$v = \frac{k_1 k_3 [S][HA]}{k_2 [A^-]}$$

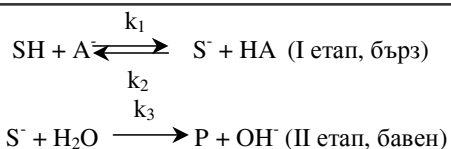
$$v = \frac{k_1 k_3 [S][H^+]}{k_2 K_a} = \text{const} [H^+] [S]$$

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2 K_a} [H^+] = k_{H^+} [H^+]$$

Специфична киселинна катализа

14

Механизъм на основна катализа



Два етапа:
 - Бърз обратим, при който се образува междинно съединение (депротониран субстрат S⁻)
 - Бавен, скоростопределящ етап на разпадане на междинното съединение до продукт.

SH – субстрат с киселинен характер

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_3[\text{S}^-]$$

Псевдопърви порядък

Метод на стационарното приближение

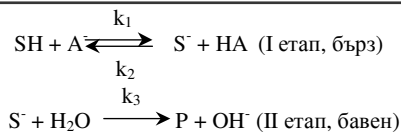
$$\frac{d[\text{S}^-]}{dt} = \underbrace{k_1[\text{SH}][\text{A}^-]}_{\text{Скорост на образуване}} - \underbrace{k_2[\text{S}^-][\text{HA}]}_{\text{Скорост на изразходване}} - k_3[\text{S}^-] = 0$$

$$k_1[\text{SH}][\text{A}^-] = (k_2[\text{HA}] + k_3)[\text{S}^-] \Rightarrow [\text{S}^-] = \frac{k_1[\text{SH}][\text{A}^-]}{k_2[\text{HA}] + k_3} \quad 15$$

Гранични случаи

В зависимост от съотношението между скоростните константи k_2 и k_3

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_3[\text{S}^-] = \frac{k_1 k_3 [\text{A}^-][\text{SH}]}{k_2[\text{HA}] + k_3}$$



1. $k_2[\text{HA}] \ll k_3$

Прегрупирането на междинното съединение в продукти е по-вероятно от превръщането му в изходни вещества.

$$v = \frac{k_1 k_3 [\text{A}^-][\text{SH}]}{k_3} = k_1 [\text{A}^-][\text{SH}]$$

$$k = k_1 [\text{A}^-] = K_{\text{A}^-} [\text{A}^-]$$

Обща основна катализа

2. $k_2[\text{HA}] \gg k_3$

Прегрупирането на междинното съединение в изходни вещества е по-вероятно от превръщането му в продукти.

$$v = \frac{k_1 k_3 [\text{A}^-][\text{SH}]}{k_2[\text{HA}]}$$

$$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$$

$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_{\text{a}}}{[\text{H}^+]}$$

$$v = \frac{k_1 k_3 K_{\text{a}} [\text{SH}]}{k_2 [\text{H}^+]} = \frac{k_1 k_3 K_{\text{a}} [\text{OH}^-][\text{SH}]}{k_2 K_{\text{w}}}$$

$$(K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{OH}^-]})$$

$$k = \frac{k_1 k_3 K_{\text{a}}}{k_2 K_{\text{w}}} [\text{OH}^-] = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \quad \text{Специфична основна катализа}$$

**Пример за специфична киселинно-основна катализа –
хидролиза на естери**

$$k = k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-]$$

Ниски рН-стойности –
специфична киселинна

$$k = k_{H^+}[H^+] \quad k \downarrow \text{ с } \downarrow [H^+] \text{ и } \uparrow \text{ рН}$$

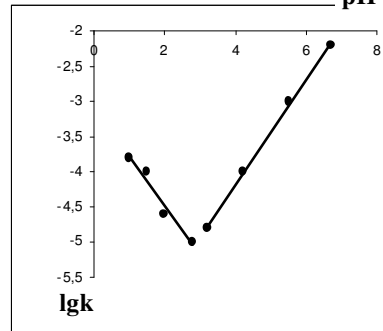
$$\lg k = \lg k_{H^+} + \lg [H^+] = \lg k_{H^+} - \text{рН}$$

Високи рН-стойности –
специфична основна

$$k = k_{OH^-}[OH^-] \quad k \uparrow \text{ с } \uparrow [OH^-] \text{ и } \uparrow \text{ рН}$$

$$\begin{aligned} \lg k &= \lg k_{OH^-} + \lg [OH^-] = \\ &= \lg k_{OH^-} + \lg K_w - \lg [H^+] = \\ &= \lg(k_{OH^-} \cdot K_w) + \text{рН} \end{aligned}$$

хидролиза на метил-*o*-фенил-2-
пиперидилацетат



[H ⁺]	[OH ⁻]	$k = k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-]$
10 ⁻¹	10 ⁻¹³	0.1k _{H⁺} + 0.00000000000001k _{OH⁻}
10 ⁻³	10 ⁻¹¹	0.001k _{H⁺} + 0.000000000001k _{OH⁻}
10 ⁻⁵	10 ⁻⁹	0.00001k _{H⁺} + 0.0000000001k _{OH⁻}
10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	0.0000001k _{H⁺} + 0.0000001k _{OH⁻}
10 ⁻⁹	10 ⁻⁵	0.000000001k _{H⁺} + 0.00001k _{OH⁻} · 7
10 ⁻¹¹	10 ⁻³	0.00000000001k _{H⁺} + 0.001k _{OH⁻}

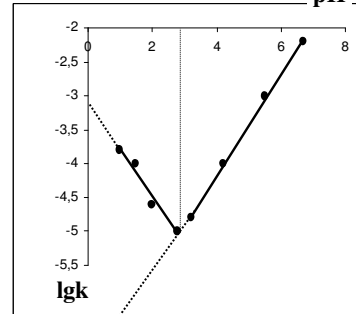
При рН-стойност около 3 - минимум в зависимостта.
Хидролизата протича с най-ниска скорост. Каталитичното действие не може да се присъди нито на H⁺, нито на OH⁻ – то се определя от разтворителя (т. нар. *каталитичен ефект на разтворителя*).
Проявяващата се скоростна константа представлява скоростната константа на некатализираната реакция: $k_{\min} = k_0$.

$k = k_0$ (минимална стойност),
когато $k_{H^+}[H^+] = k_{OH^-}[OH^-]$
или

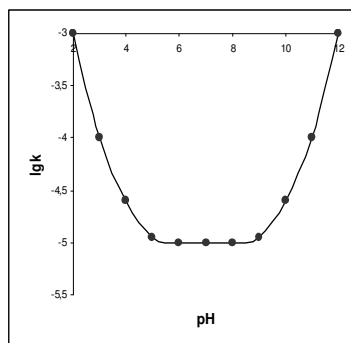
$$\frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{k_{OH^-}}{k_{H^+}}$$

$$\begin{aligned} \lg k_{H^+} &= -3.06 \text{ (отрез от ординатата)} \\ k_{H^+} &\approx 1 \times 10^{-3} \\ \lg k_{OH^-} + \lg K_w &= -7.15 \text{ (отрез от ординатата)} \\ \lg k_{OH^-} &= -7.15 - \lg K_w = -7.15 + 14 = 6.85; \\ k_{OH^-} &\approx 7 \times 10^6 \end{aligned}$$

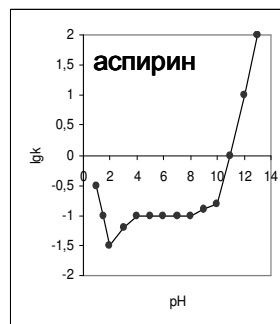
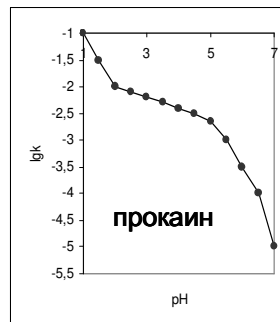
В разгледания пример
 $k = k_0$ при $\text{рН} \approx 3$, т. е. $[H^+] > [OH^-]$
 $\Rightarrow k_{OH^-} > k_{H^+}$
Ако $k_{OH^-} = k_{H^+}$, $k = k_0$ при $\text{рН} = 7$



Понякога областта от рН-стойности с минимална стойност на k е доста обширна, т. е. в тази област доминира каталитичното действие на разтворителя.



Хипотетичен случай на хидролиза с $k_{H^+} = k_{OH^-} = 0.1$ и $k_0 = 1 \times 10^{-5}$
 В интервала рН 5-9 доминира каталитичното действие на р-теля
 $k = k_0$ и не зависи от $[H^+]$ и $[OH^-]$



❖ Хетерогенна катализа

Катализаторът и реагиращите вещества представляват отделни фази и каталитичната реакция се осъществява върху граничната повърхност.

Някои примери

- Синтез на амоняк, катализиран от Fe
 $3H_2(g) + N_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$
- Хидрогениране на растителни мазнини до маргарин при катализатор Ni
 $-CH=CH- + H_2 \rightarrow -CH_2-CH_2-$
- Крекинг процеси, изомеризации и реформинг на въглеводороди до петролни продукти с желано октаново число
- Каталитични процеси в автомобилите, предназначени за намаляване на емисиите вредни газове
 $2CO(g) + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_2(g)$
 $2NO(g) + 2CO(g) \rightarrow N_2(g) + 2CO_2(g)$
 $2C_6H_6(g) + 15O_2 \rightarrow 12CO_2(g) + 6H_2O(l)$

Хетерогенна катализа

Най-често протичат в течна или газова фаза, като катализаторът е твърдо вещество. Последователност от процеси.

- Дифузия на молекулите на изходните вещества върху повърхността на катализатора
- Адсорбция на молекулите на изходните вещества върху повърхността на катализатора
- Химично взаимодействие
- Десорбция на молекулите на реакционните продукти от повърхността на катализатора
- Дифузия на молекулите на продуктите в реакционната среда

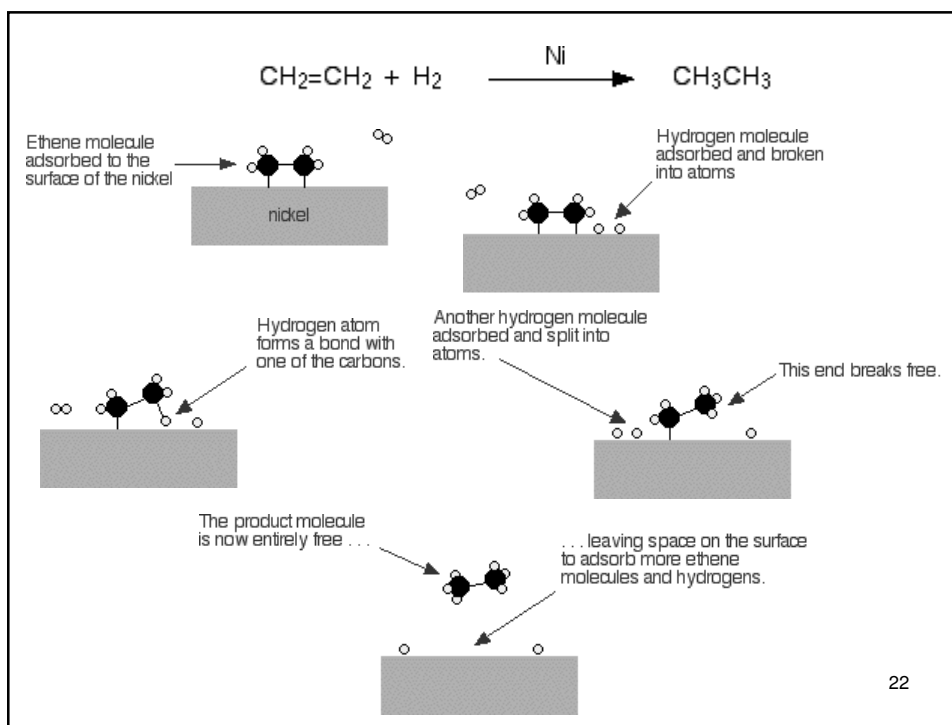
Един от тези етапи е скоростопределящ за каталитичната реакция.

Добър катализатор е този, който достатъчно здраво задържа молекулите на изходните вещества, но лесно освобождава молекулите на реакционните продукти.

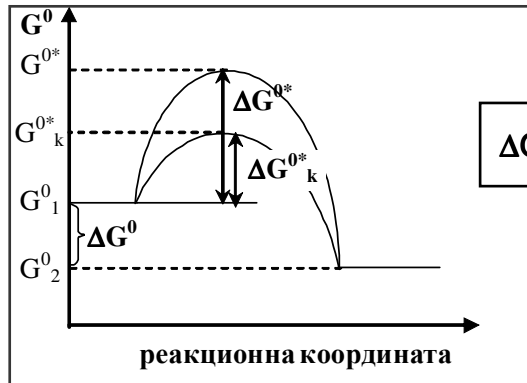
Определящо значение на каталитичната повърхност

Порьозни силикати - $1000 \text{ m}^2/\text{g} \Rightarrow$ голяма вероятността за контакт с молекулите на изходните вещества в разтвор и тяхната адсорбция върху повърхността на катализатора.

21



**Механизъм на хетерогенна катализа
от гледна точка на ТАК**



$$\Delta G_k^{0*} = G_k^{0*} - G_1^0 < \Delta G^{0*}$$

Активен център - особено реактивни атоми или атомни групи върху повърхността на катализатора, върху които се осъществява химичното взаимодействие (ръбове, цепнатини и други неравности в кристалната решетка)

23

Мультиплетна теория на *Баландин*

Мультиплет – група от атоми върху повърхността на катализатора, съставляващи активния център;

дуплет, триплет, квадроуплет

Мультиплетен комплекс – междинно съединение между атомите на мультиплетата и атомите в молекулите на реагиращите вещества

Необходимо условие

Наличие на геометрично и енергетично съответствие (комплементарност) между атомите в мультиплетата и атомите в молекулите на реагиращите вещества.

Тясна субстратна специфичност

