

Лекция № 11



1. Основы катализа: основные понятия и определения, механизм протекания каталитических реакций, гомо- и гетерогенный катализ. Особенности кинетики гетерогенных реакций
2. Понятие кислоты и основания в химии
3. Понятие активных центров в катализе

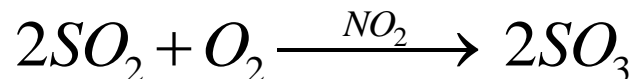
Исторические корни катализа.

1480 г – первое документированное сообщение о синтезе эфира из спирта в присутствии «купоросного» масла

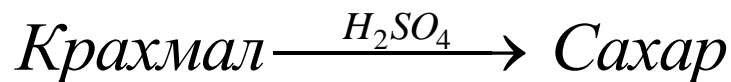
1759 год – Карл-Вильгельм Шееле (1742-1786 гг.):

Синтез фруктовой эссенции из уксуса и спирта в присутствии нагретых глиняных трубок

1806 – Никола Клеман (1779-1841 гг.) и Шарль Дезорм (1777-1862 гг.)



1811 – Константин Готлиб Сигизмундович Кирхгоф (1764-1823 гг.):



Две эти работы имели огромное прикладное значение! Именно они инициировали поиск веществ, стимулирующих превращения химических соединений в реакциях с внестехиометрическим соотношением реагентов.

ЛЕКЦИЯ 1. Исторические корни катализа.



Гемфри Дэви (1778-1829 гг.)

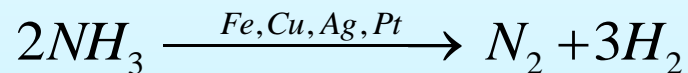


Луи Тенар (1777-1857 гг.)

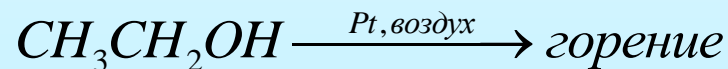


Иоганн Вольфганг
Деберейнер (1780-1849 гг.)

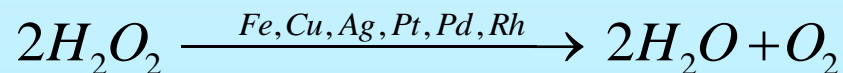
- 1813 год – Луи Тенар и Гемфри Дэви :



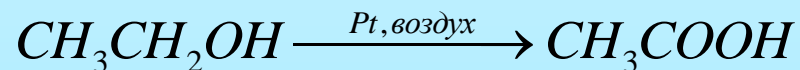
- 1817 год – Гемфри Дэви:



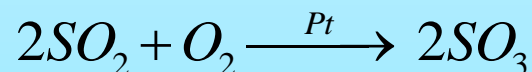
- 1818 год – Луи Тенар:

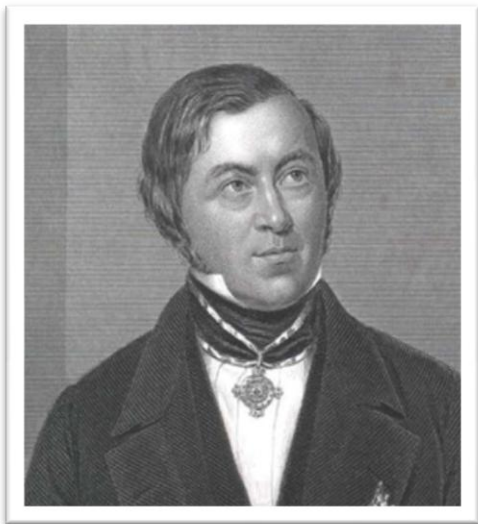


- 1821 год – Иоганн Вольфганг Деберейнер:



- 1822 год – Иоганн Вольфганг Деберейнер:





(1794 – 1863 гг.)

Эйльхард Альфред Митчерлих

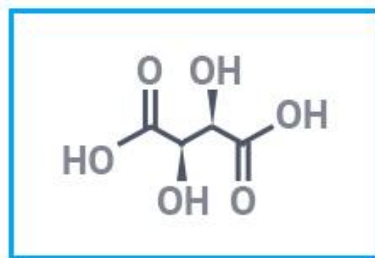
В 1834 г. немецкий химик Э. Митчерлих при изучении реакции разложения перекиси водорода в присутствии металлов, основываясь на исследованиях предшественников, выделил группу схожих явлений, которые назвал - *контактными*.

Йёнс Якоб Берцелиус — великий «законодатель химии»

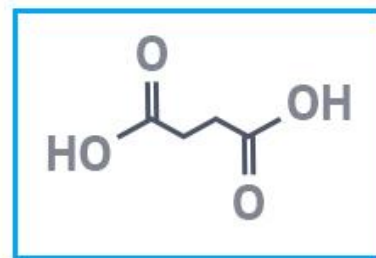


20 августа 1779 —
7 августа 1848

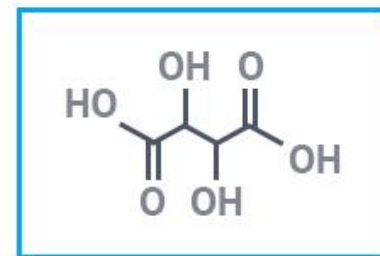
Трудно переоценить его вклад в развитие науки: он ввел в употребление современную химическую символику, обнаружил несколько новых элементов, уточнил атомные веса известных элементов, определил процентный состав более чем двух тысяч соединений.



[Винная кислота \(L+\)](#)



[Янтарная кислота "ч"](#)



[Винная кислота DL](#)

Термин «катализ» предложил в 1835 г. Йёнс Якоб Берцелиус, шведский академик и почетный иностранный член Санкт-Петербургской академии наук. Он образовал его из двух греческих слов: «káto» (вниз) и «λύειν» (отпускать), которые образуют греческое же слово «καταλύειν» – разрушение. Берцелиус писал, что *«... катализатор производит на другие тела действие, весьма отличающегося от химического сродства. Катализатор производит разрушение в веществах и создает новые, в состав которых он сам не входит».*



(1907-1984 гг.):

Георгий Константинович Боресков

«Феноменологически катализ можно определить как возбуждение химических реакций или изменение их скорости под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой состав».

1962 г

«...ни в одном из разделов современной науки человечество не затратило столь грандиозных усилий со столь ничтожными результатами, как в теории катализа».



Катализ скорее искусство, чем наука

В настоящее время не существует общей удовлетворительной теории катализа, но твёрдо установлены характерные черты явления:

- катализатор обычно за счёт сил химической природы активно участвует в той или иной элементарной стадии реакции;
- характер этого взаимодействия таков, что катализатор выходит из него химически неизменным.

Катализ – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остается неизменным

Особенности катализа

1. Катализ может быть использован для ускорения всех термодинамически возможных химических реакций в данной системе.

Возбуждение и ускорение химических реакций.

$C_2H_4 + O_2$		
Термодинамически разрешены		
Полное окисление.	Парциальное окисление	
$CO_2 + H_2O$	$CH_3CH(O)$	
	$T=500-600^{\circ}C$ (без катализатора)	$T=100^{\circ}C$ (с катализатором)

2. Катализатор не смещает термодинамическое равновесие химической реакции.

Задача поиска катализатора для термодинамически запрещенного процесса – бессмысленна!

Особенности катализа

3. Промежуточное химическое взаимодействие.

В процессе катализа необходимым условием является **промежуточное химическое взаимодействие** катализаторов с реагирующими веществами.

Катализ – явление химическое, но не физическое

Теоретически **все вещества могут проявлять каталитические свойства**, даже редкие и инертные (например, ксенон) и привычные бытовые химические соединения (например, вода). Но **каталитические свойства всегда специфичны**.

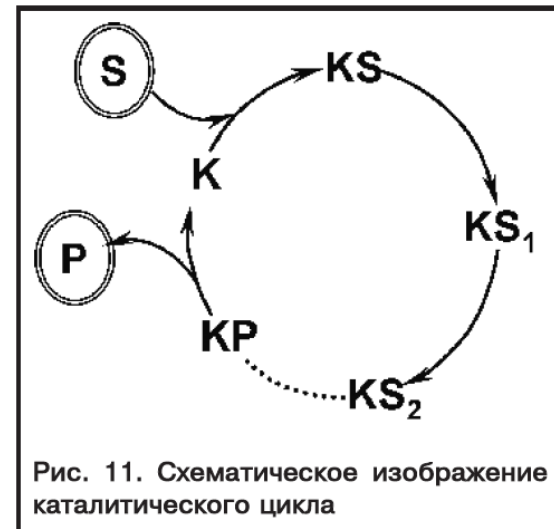
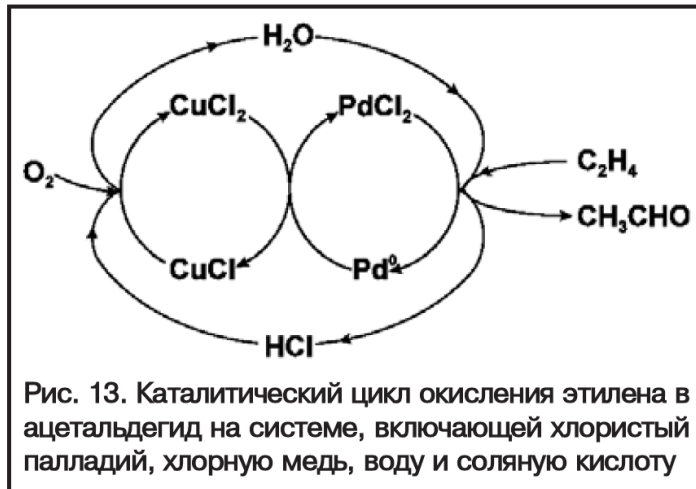
Особенности определения катализа

4. Катализатор не расходуется в процессе реакции

Это свойство отличает катализатор от инициатора. Катализатор не вносит свою свободную энергию в химическую систему.

5. Катализатор может изменяться в ходе реакции

При этом изменение свободной энергии при изменении катализатора не является вкладом в свободную энергию реакции, а эти изменения – следствие побочных процессов, не связанных с каталитическим действием



Особенности катализа

6. Малое количество катализатора может преобразовать громадные количества вещества.

Соотношения количества превращенного вещества к количеству катализатора (фактор использования катализатора) в известных в настоящее время примерах может достигать миллионов.

Катализаторы - это вещества, которые влияют на скорость реакции, но сами при этом не расходуются. В живых клетках основным и катализаторами являются ферменты

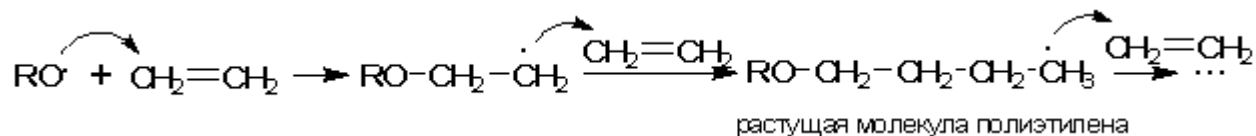
Промоторы - это вещества, сами по себе не являющиеся катализаторами данной реакции, но усиливающие действие основного катализатора.

В производстве серной кислоты для получения SO_3 раньше в качестве катализатора использовали металлическую платину. На современных сернокислотных заводах работают значительно более дешевые ванадиевые катализаторы (V_2O_5) с добавками SiO_2 и K_2O .

Инициаторы - вещества, в ряде случаев необходимые для возбуждения химической реакции, которая далее происходит без посторонней помощи. Инициаторы расходуются в ходе реакции, однако их требуется намного меньше, чем реагентов.

Инициаторы - вещества, в ряде случаев необходимые для возбуждения химической реакции, которая далее происходит без посторонней помощи. Инициаторы расходуются в ходе реакции, однако их требуется намного меньше, чем реагентов.

Полимеризацию этилена можно осуществить в присутствии небольшого количества вещества-инициатора, способного распадаться с образованием свободных радикалов - частиц с неспаренным электроном.



Инициирование возможно и на поверхности гетерогенного катализатора. В этом случае говорят уже не об инициаторах, а о **катализаторах полимеризации** - такие тоже широко применяются в химической промышленности.

Основные механизмы протекания каталитических реакций

Основным положением теории каталитических процессов является представление об **образовании неустойчивых промежуточных соединений катализатора с реагирующими веществами.**

Слитная (одностадийная) схема катализа	Стадийная (раздельная) схема катализа
гомогенные каталитические реакции при температурах 300...400К и ферментативные реакции	гетерогенные каталитические реакции при температурах 600...800К.

- ❑ Обе схемы катализа отражают общую и характерную особенность механизма протекания каталитических реакций, а именно цикличность
- ❑ Каталитические реакции протекают по слитной и стадийной схемам, обычно в разных температурных интервалах.
- ❑ В каталитических реакциях один и тот же активный центр или молекула катализатора может многократно (10^3 - 10^{11} раз) вступать в химическое взаимодействие с молекулами реагента

Слитная теория катализа

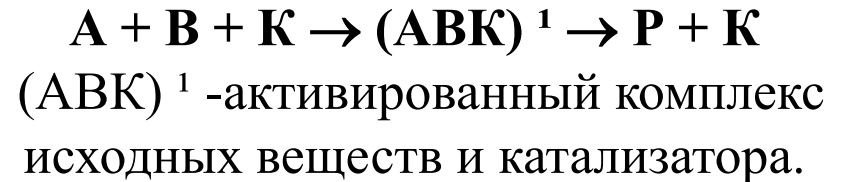
Энергетическая диаграмма
слитной (одностадийной)
каталитической реакции



Согласно *слитной теории катализа*,
некаталитическая реакция типа



проходит по схеме



Этот процесс в присутствии катализатора проходит в одну стадию и его скорость описывается кинетическим уравнением:

$$r = k C_A C_B C_K$$

В присутствии катализатора процесс идет с меньшей энергией активации.

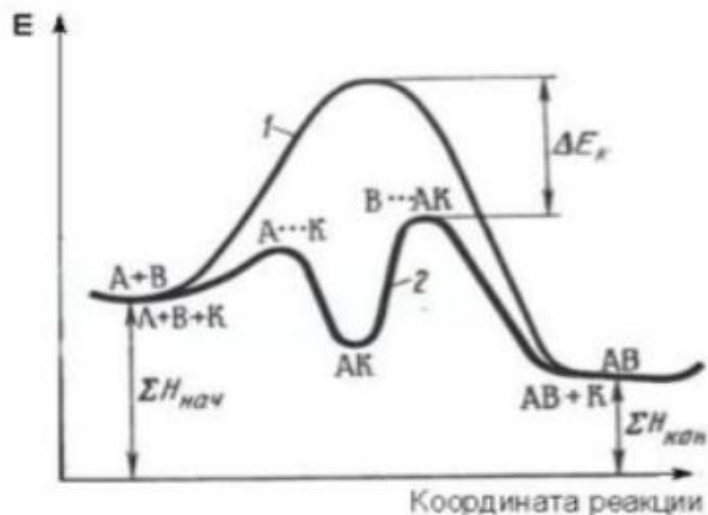
Стадии гомогенной каталитической реакции.



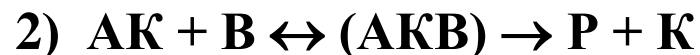
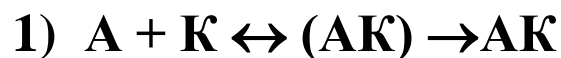
1. **Координация** исходных реагентов на активном центре;
2. **Активация** субстратов и образование ими химического соединения с катализатором;
3. **Внутримолекулярная перегруппировка** химически связанного вещества;
4. **Диссоциация (десорбция)** продуктов реакции с активного центра.

Стадийная (раздельная) схема протекания каталитических реакции

Энергетическая диаграмма
стадийной (раздельной)
каталитической реакции



В соответствии с этой схемой вещества-реагенты последовательно взаимодействуют, образуя на каждой стадии соответствующий активированный комплекс:



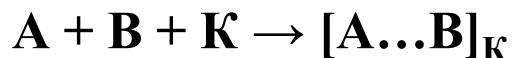
Согласно записанным уравнениям, промежуточное соединение АК может превратиться по обратной реакции в исходное вещество и катализатор или в продукты реакции P и катализатор по второй реакции.

Основные стадии гетерогенного катализа

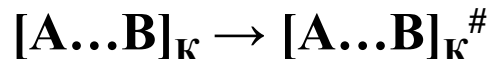
Каталитические реакции сложные многостадийные процессы, особенно в случае гетерогенного катализа. Их можно разделить на три группы: диффузионные, адсорбционно-десорбционные и химические.

□– диффузия исходных веществ к поверхности катализатора;

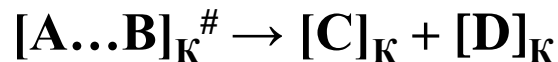
□– адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием адсорбционного комплекса:



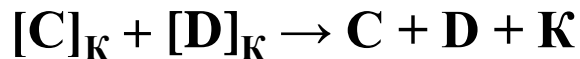
□– активация адсорбированного состояния (необходимая для этого энергия есть истинная энергия активации процесса):



□– распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции:



□– десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.



□– диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора.

Условия, при которых каталитическая реакция не возможна:

- При слабой связи реагентов с катализатором, когда практически невозможна конверсия А и В в продукт;
- Наоборот, если связь катализатора с одним из реагентов, например, А, является слишком сильной, то все активные центры катализатора будут заняты реагентом А, и второй компонент В не сможет с ним прореагировать с образованием продукта. Если имеется сильная связь между катализатором и реагентами А и В, то такое состояние может быть настолько устойчивым, что реакция становится практически невозможной. Т.е. энергетический второй уровень лежит настолько глубоко, что энергия активации для образования продукта Р на поверхности катализатора становится очень высокой. В этом случае говорят, что катализатор отравляется одним из реагентов;
- Аналогично, если продукт Р сильно связывается с катализатором, так что он практически не может от него отделиться, то говорят об отравлении катализатора продуктом.

Основные выводы:

- Катализатор предлагает альтернативный путь для реакции, который, очевидно, более сложен, но энергетически предпочтителен;
- У каталитической реакции энергия активации существенно меньше, чем у не каталитической ;
- Катализатор изменяет кинетику, но не термодинамику реакции; Полные изменения свободной энергии для каталитической и некаталитической реакций совпадают. Это означает, что присутствие катализатора не влияет на константу равновесия полной реакции $A + B \rightarrow P$. То есть, если реакция не является энергетически выгодной, катализатор не может повлиять на эту ситуацию.
- Катализатор ускоряет прямую и обратную реакции в равной степени. Другими словам, если катализатор ускоряет образование продукта P из реагентов A и B, он то же самое делает и с разложением продукта P на компоненты A и B.

Классификация катализаторов.

1. Катализатор может быть как индивидуальным веществом, так и смесью веществ.

❖ **ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ**: металлы, окислы, сульфиды, кислоты

Pt_{чернь}, Al₂O₃, H₂SO₄.

❖ **МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ**: сплавы, смешанные окислы и т.д.

Катализатор синтеза аммиака: Fe - 80%, FeO - 14%, Fe₂O₃ - 1%, Al₂O₃ - 1%, K₂O - 4%, CaO, SiO₂, MgO.

2. Катализатор может находиться в различных агрегатных состояниях.

❖ **газ** (NO)

❖ **жидкость** (раствор Co₂(CO)₈ в пентане)

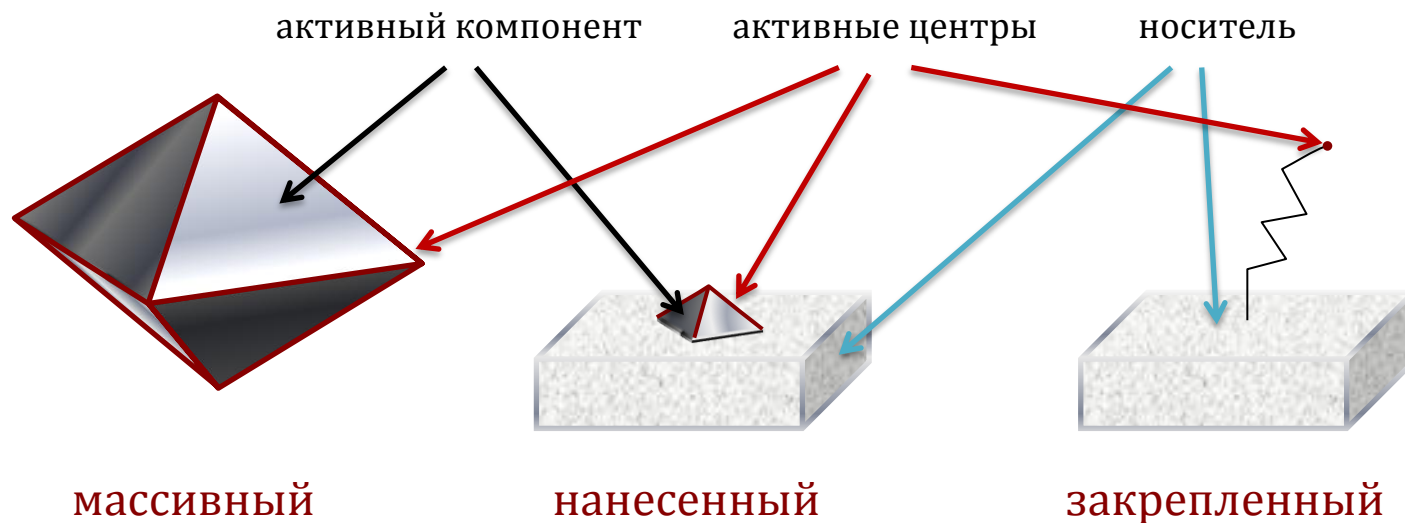
❖ **аморфное тело** (силикагель)

❖ **кристаллы** (цеолит)

Классификация катализаторов.

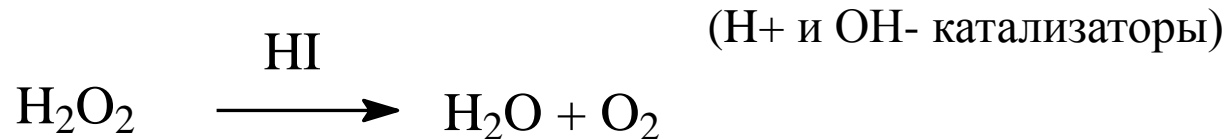
3. Катализатор может быть:

- ❖ **массивным** – катализатор целиком состоит из активного компонента;
- ❖ **нанесенным** – активный компонент нанесен на каталитически инертное тело;
- ❖ **закрепленный** – активный центр прикреплен к каталитически инертному телу.

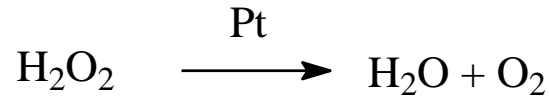


Классификации каталитических реакций по наличию границы раздела фаз

- **гомогенный катализ**, когда реагенты, катализатор и продукты реакции находятся в объеме одной фазы;



- **гетерогенный катализ**, когда катализатор и реагирующие вещества с продуктами реакции находятся в различных фазах (часто катализатор образует твердую фазу, а реагенты и продукты находятся в жидкой или газовой фазе).



Процессы, которые происходят в несмешивающихся жидкостях, одной из которых является катализатор, называют **гетерофазным катализом**.

Гомогенный катализ

Каталитические процессы, при протекании которых реагирующие вещества и катализатор образуют одну фазу.

Различают гомогенный катализ в газовой и жидкой фазе

Гомогенный катализ

Газ	Газ	$\text{SO}_2 \xrightarrow[\text{O}_2]{[\text{NO}]} \text{SO}_3$
Жидкость*	Жидкость*	$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{OCH}_3$
Газ**	Жидкость	$\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow[\text{HOR}]{\text{PdCl}_2} \text{C}_2\text{H}_3\text{OR}$
Твердое тело**	Жидкость	$\text{PhC}\equiv\text{CPh} \xrightarrow{\text{CoBr}_2} \text{PhC} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$

* Смешивающиеся жидкости

** Хорошо растворимы в жидкости

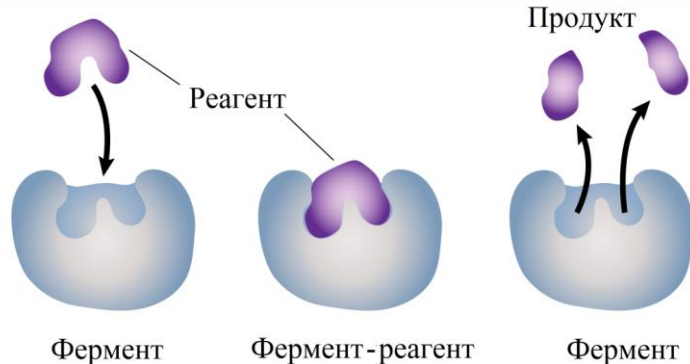
Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ		
газ	жидкость	$C_2H_4 + CO + H_2 \xrightarrow{HRh(CO)L_2} C_3H_7COH$
газ	твердое тело	$C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{Pt} C_2H_6$
жидкость	жидкость	$RCl_2 + NaJ \xrightarrow{Fe_3^+} RJ + NaCl$
жидкость	твердое тело	$HCOOH \xrightarrow{Rh} CO_2 + H_2$
газ+жидкость	твердое тело	$PhNO_2 + H_2 \xrightarrow{Pd} PhNH_2 + H_2O$

Ферментативный катализ

Ферментативные системы, созданные природой, являются вызовом для современной науки о катализе.

Ферменты – высокоэффективные катализаторы. Они повышают скорость катализируемой реакции в 10^{12} раз и более.



Ферментами (от лат. fermentum – закваска) называют синтезируемые клеткой белки, катализирующие протекающие в ней химические реакции, обеспечивающие в совокупности обмен веществ.

Для ферментов характерны и специфические свойства отличающие их от химических катализаторов и выражающие их биологическую природу

- Одним из важнейших свойств ферментов как биокатализаторов является их **регулируемость и специфичность.**
- ферменты участвуют в **малых количествах** и наблюдается почти **100% выход** целевых продуктов.
- Ферменты проявляют **максимальную эффективность** только в **мягких условиях**, характеризующихся небольшим интервалом температур и значений pH.
- Ферменты заставляют протекать реакции с огромными скоростями, недостижимыми в случае использования любых химических катализаторов.

Ферментативный катализ

Значения энергии активации разложения пероксида водорода и гидролиза ацетилхолина при действии химических катализаторов и ферментов

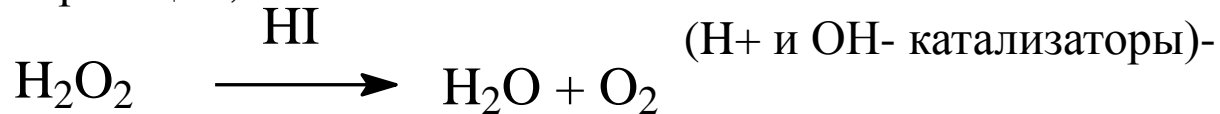
Реакция	Катализатор	Энергия активации, кДж/моль
$2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Без катализатора	68-72
	Г	54
	Fe^{2+}	40,5
	Коллоидная Pt	46,8
	Каталаза печени	5,2
Каталаза крови	6,7	
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC} \\ \backslash \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow $ $ \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} $	Без катализатора	84
	H_3^+O	66,4
	OH^-	48,8
	Холинэстераза сыворотки крови	24 – 26
	Ацетилхолинэстераза эритроцитов	11,2 – 16,0

□ Ферменты обладают высокой специфичностью.

При объяснении строгой специфичности биокатализаторов используют гипотезу Э. Фишера (1890). Согласно ей, между активным центром фермента и молекулой субстрата существует геометрическое соответствие по типу «ключ-замок»

Классификации каталитических реакций по характеру изменения скорости реакции

положительный катализ, при котором катализатор увеличивает скорость реакции;

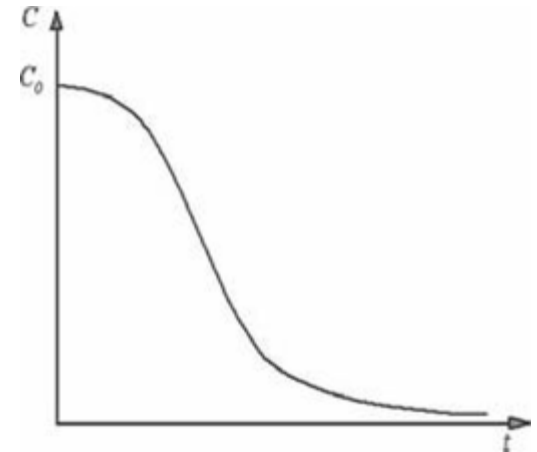


отрицательный катализ (ингибирование), при котором катализатор (ингибитор) замедляет скорость реакции;

автокатализ, когда роль катализатора играет продукт реакции; например, при гидролизе сложного эфира



ион водорода, образующийся в результате диссоциации уксусной кислоты, начинает играть роль катализатора реакции гидролиза. Поэтому сначала медленно протекающая реакция со временем имеет все более увеличивающуюся скорость.




Характерная кинетическая кривая автокаталитической реакции

Основные характеристики катализаторов

Эффективность катализаторов в промышленных гетерогенных каталитических процессах во многом зависит от их технических характеристик:

- Каталитическая активность, которая определяется количеством веществ, реагирующих в единице объема катализатора за единицу времени при определенных условиях.
- Температура зажигания катализатора.
- Селективность: характеризуется отношением скорости получения желаемого продукта к общей конверсии исходного вещества, учитывая состав и температуру реакционной смеси.
- Гидродинамические свойства, определяемые размером, формой и плотностью частиц катализатора.
- Механическая прочность.
- Устойчивость к нагреванию, токсичности и времени работы.

Селективность.



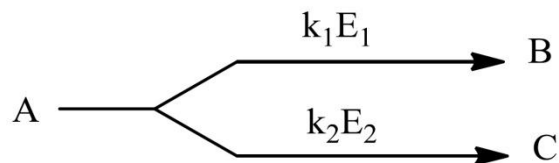
Селективность катализатора может быть охарактеризована долей реагента, превратившегося в целевой продукт (интегральная селективность), или отношением скорости образования целевого продукта к сумме скоростей химического превращения реагентов по всем возможным направлениям (дифференциальная селективность).

❑ Селективность катализатора зависит от условий проведения и степени завершенности реакции.

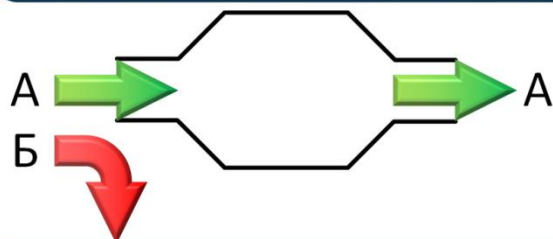
❑ Селективность является важным технологическим свойством катализатора, так как ее повышение позволяет уменьшить количество побочных веществ, а значит, снизить количество отходов производства и повысить качество целевого продукта.

❑ Наибольшей селективностью (95—100%) обладают ферменты и некоторые гомогенные катализаторы. Гетерогенные катализаторы, как правило, обладают более низкой селективностью (~70%).

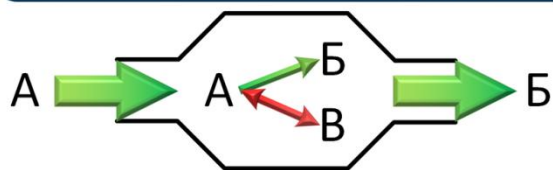
Селективность катализатора - это способность избирательно стимулировать одну из реакций в системе, которая термодинамически способна к нескольким реакциям. Для сложной параллельной реакции, протекающей по схеме:



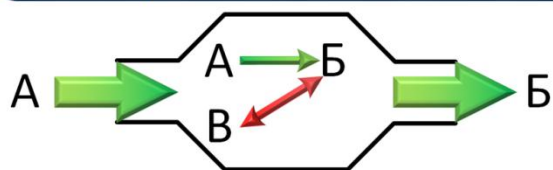
Селективность по реагенту



Селективность по продукту



Реакционная селективность



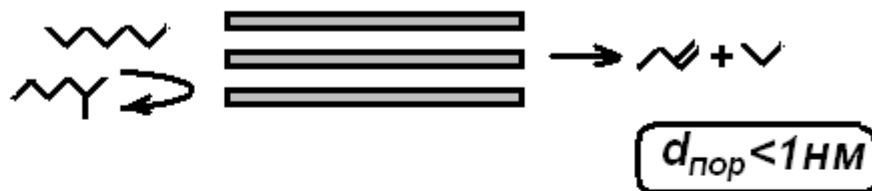
и включающей реакции $A \rightarrow B$ и $A \rightarrow C$, характеризующиеся константами скорости k_1 и k_2 и энергиями активации E_1 и E_2 , селективность в направлении $A \rightarrow B$ может быть определена следующим образом:

$$\sigma = f \cdot \left(\frac{k_1}{k_2} \cdot e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}} \right)$$

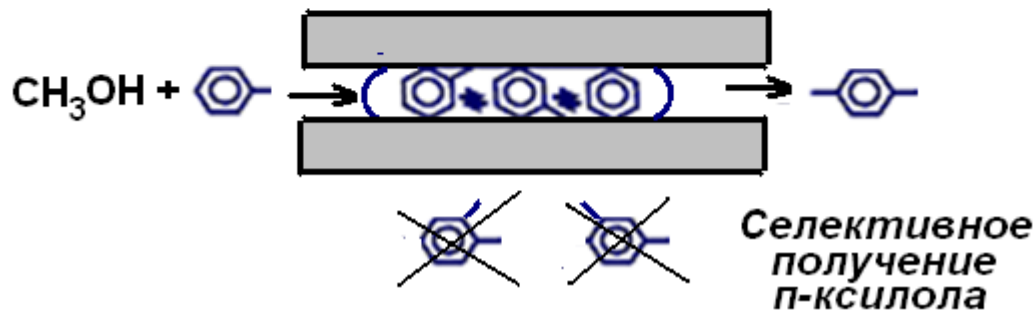
Селективность (избирательность или специфичность)

Селективность может быть связана с составом активного центра и с пористостью катализатора

Селективность по реагенту
-крекинг смеси *n*- и изо-гептана

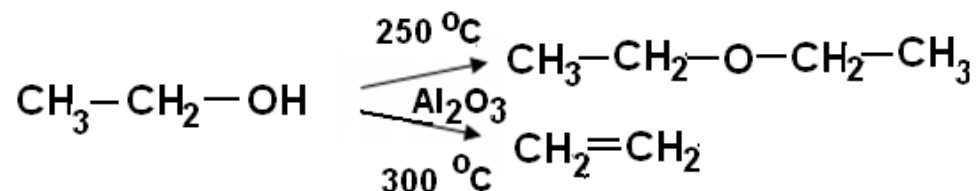


Селективность по продукту
-алкилирование толуола метанолом

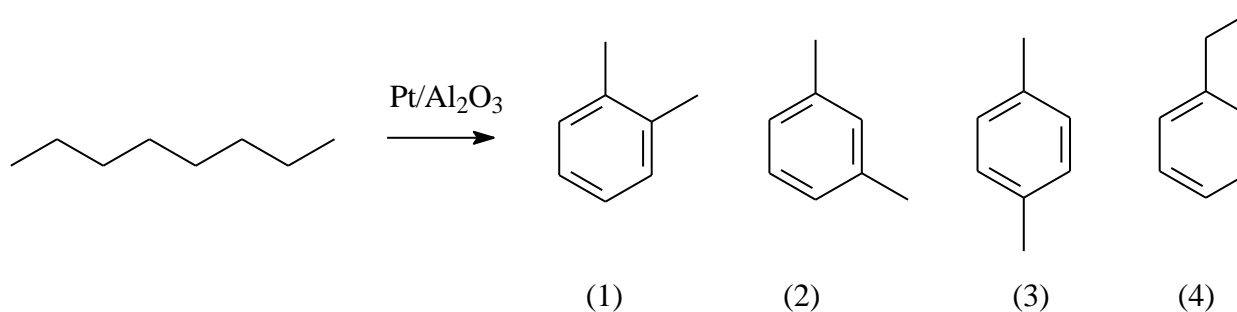


Селективность

Хорошо известно, что этиловый спирт может превращаться с образованием различных продуктов даже на одном катализаторе:



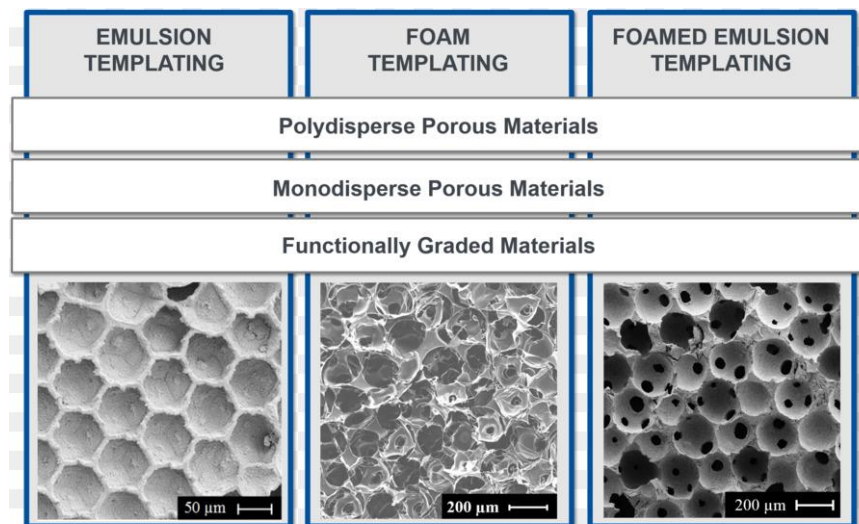
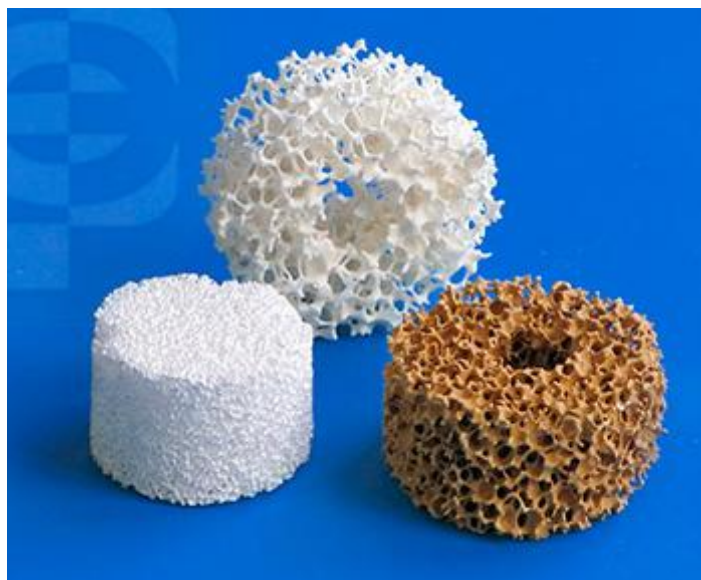
Платина, нанесенная на оксид алюминия ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$), катализирует реакцию ароматизации н-октана с образованием орто-, мета- и пара-ксилолов и этилбензола:



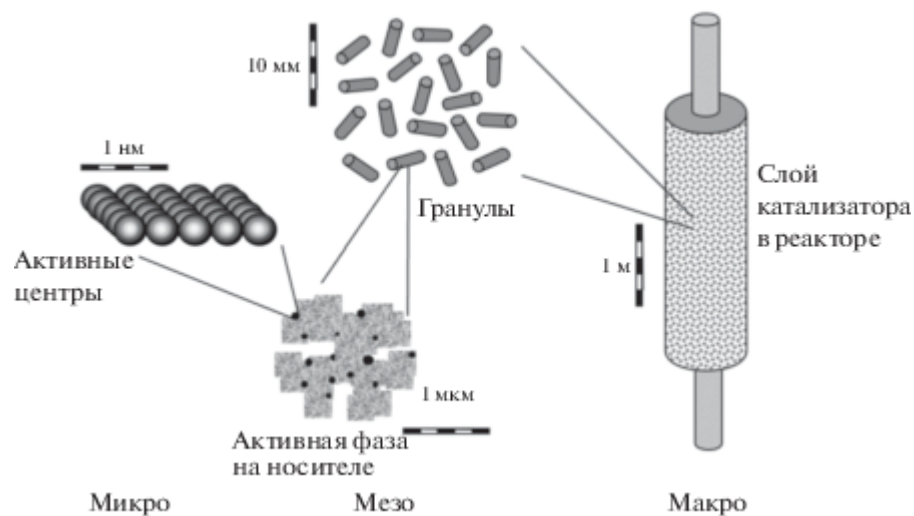
селективность катализатора по о-ксилолу определяется как процентное содержание этого вещества в продуктах реакции.

Пористость катализатора представляет собой площадь его удельной поверхности и влияет на поверхность контакта между катализатором и реагентом. В каталитических процессах поверхность контакта твердого катализатора с реагентами очень важна, так как чем больше поверхность контакта, тем выше степень конверсии в целевой продукт, получаемый в единицу времени на одном и том же катализаторе.

Пористость катализатора выражается как отношение объема свободных пустот к общему объему катализатора и характеризуется удельной площадью поверхности, т.е. площадью поверхности, приходящейся на единицу массы или объема катализатора. Современные катализаторы имеют высокую удельную поверхность, достигающую 10-100 м²/г.



Механическая прочность. Контактная масса должна быть такой, чтобы она не ломалась под собственным весом на стационарном оборудовании каталитического слоя и не истиралась на подвижном оборудовании и оборудовании с псевдоожиженным слоем.





Устойчивость к контактным ядам. Практическое применение гетерогенных каталитических процессов затруднено явлением снижения каталитической активности в ходе процесса. Причины этого следующие:

- Уменьшение площади каталитически активной поверхности из-за осаждения пыли и продуктов реакции.
- Механическое повреждение катализатора.
- Отравление катализатора вследствие отравления катализатора (контактное отравление).



а



б



в



Отравление катализатора



- Важнейшим параметром технологического режима, специфичном для гетерогенных каталитических процессов, является чистота поступающей в реакторы исходной смеси, т.е. отсутствие в ней примесей веществ, отравляющих катализатор
- **Отравление катализатора** – это частичная или полная потеря активности в результате воздействия веществ - контактных ядов
- **Контактные яды** – это вещества, под действием которых катализатор полностью или частично теряет свою активность
 - Контактные яды могут отравлять катализатор обратимо и необратимо
 - При обратимом отравлении активность катализатора снижается лишь на время присутствия ядов в поступающей смеси; если удалить яды из реакционной смеси, активность катализатора восстанавливается
 - При необратимом отравлении активность катализатора восстановить не удаётся
 - Наиболее распространённые контактные яды для металлических катализаторов: вещества, содержащие кислород (H_2O , CO , CO_2), серу (H_2S , CS_2 , меркаптаны и др.), соединения мышьяка, селена и другие

ПОНЯТИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ В ХИМИИ

Наиболее распространенным типом гомогенного катализа является кислотный катализ, при котором в роли катализатора выступают ионы водорода H^+ .

По Аррениусу, кислота – соединение, дающее при диссоциации в воде катионы H^+ , а **основание** – анионы OH^- .

По **Бренстеду, кислота** – вещество, являющееся донором протона, а **основание** – акцептором протона.

По **Льюису, кислота** – это акцептор неподелённой пары электронов, а основание – вещество, являющееся донором неподелённой пары электронов, которая может быть использована для образования устойчивой электронной конфигурации другого атома.

В качестве катализаторов этих процессов применяют протонные кислоты: H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , толуолсульфокислоту и т.п. в водных или смешанных растворах; апротонные кислоты: $AlCl_3$, $SnCl_4$, BF_3 и др., а также сверхкислоты в неводных средах. В меньшей степени при катализе основаниями используются водные растворы щелочей, например KOH .

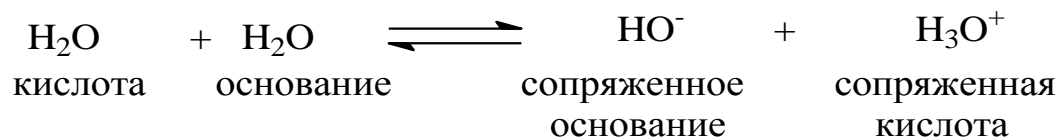
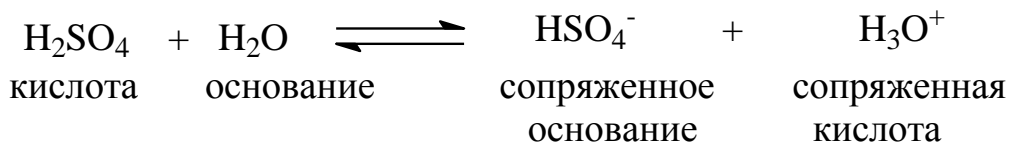
ПОНЯТИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ В ХИМИИ

протонная теория (И. Бренстед, Т.Лоури)

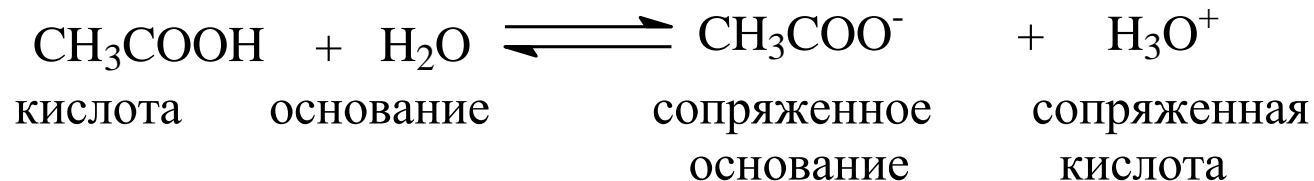
кислота	основание
Группа атомов или молекула, способных отдавать протон	Группа атомов или молекула, способных принять протон

электронная теория (Г. Льюис)

кислота	основание
акцепторы пары электронов, т.е. соединения, имеющие вакантную орбиталь	доноры пары электронов
$\text{AlCl}_3, \text{BF}_3$	$\text{NH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$



Кислотность соединений количественно оценивается долей ионизированной формы вещества в растворе (воде) или константой равновесия реакции переноса протона от кислоты к воде как основанию (K_a).

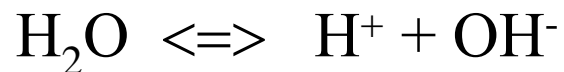
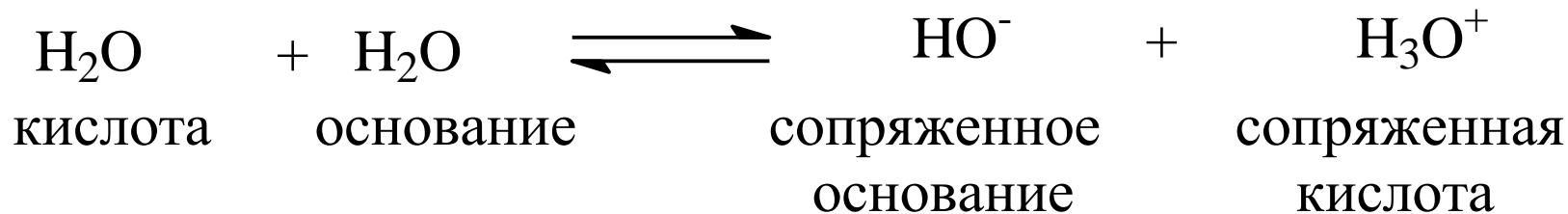


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_a = -\lg K_a$$

рН водных растворов



Константа диссоциации воды

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

[H₂O] - молярная концентрация воды, моль/л

18 г H₂O - 1 моль
1000 г (1л) - [H₂O] моль

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55.6 \text{ моль/л}$$

Константа диссоциации воды

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{55,6} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$



$$55,6 \cdot K_d = [H^+][OH^-] = 55,6 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 100 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$$



ионное произведение воды:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Для воды и ее растворов при неизменной температуре произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная. Эта постоянная величина называется ионным произведением воды K_w .

Из одной диссоциирующей молекулы воды получается равное число $[H^+]$ и $[OH^-]$, поэтому $[H^+] = [OH^-]$, а, следовательно, в химически чистой воде:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ г-моль/л.}$$

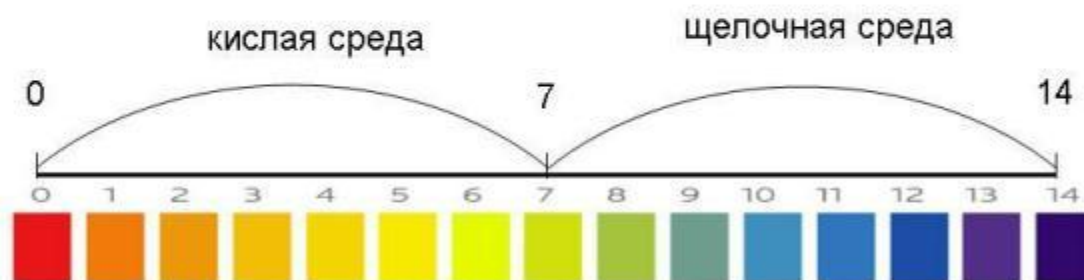
При этой концентрации H^+ реакция будет строго нейтральна. Обычно эту величину относят к условиям равновесия при 18 С.

В целях удобства обозначения, по предложению Серенсена, принято концентрацию H^+ выражать через ее степенной показатель (log), взятый с обратным знаком, обозначая ее в этом случае через символ рН.

нейтральная реакция будет при $pH = 7,0$. При большем рН (меньшей концентрации H^+) эта реакция будет щелочная, и наоборот, при более низком рН (большей концентрации H^+) реакция будет кислая. рН природных вод обычно варьируется в пределах 6,5 – 8,5, что соответствует нормативным значениям на питьевую воду.

$$pH = - \lg[H^+]$$

шкала рН



электронная теория (Г. Льюис)

кислота

основание

акцепторы пары электронов, т.е. соединения, имеющие вакантную орбиталь

доноры пары электронов

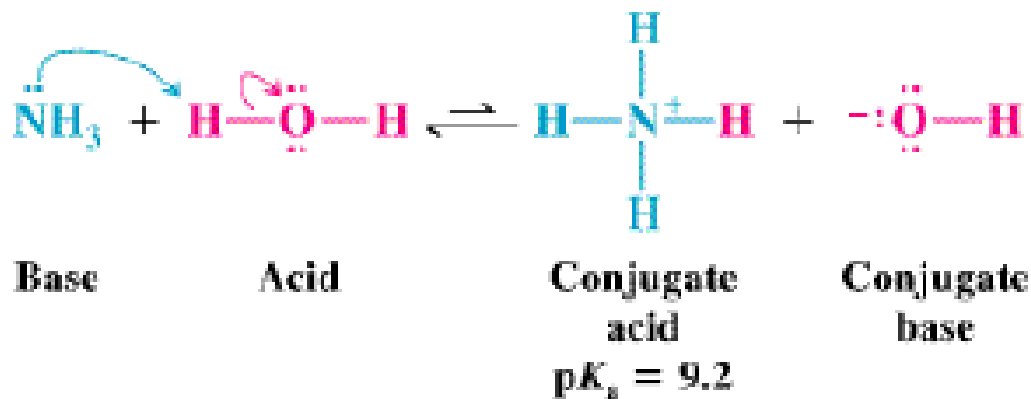
ион водорода и катионы металлов:



галогениды элементов второго и третьего периодов BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 ; галогены; соединения олова и серы: SnCl_4 , SO_3

спирты, алкохолят-анионы, простые

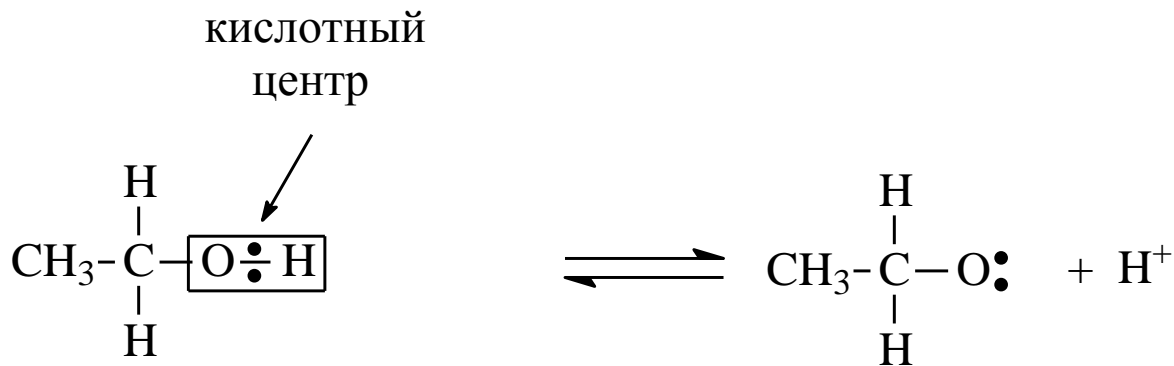
эфирь, амины и т.д



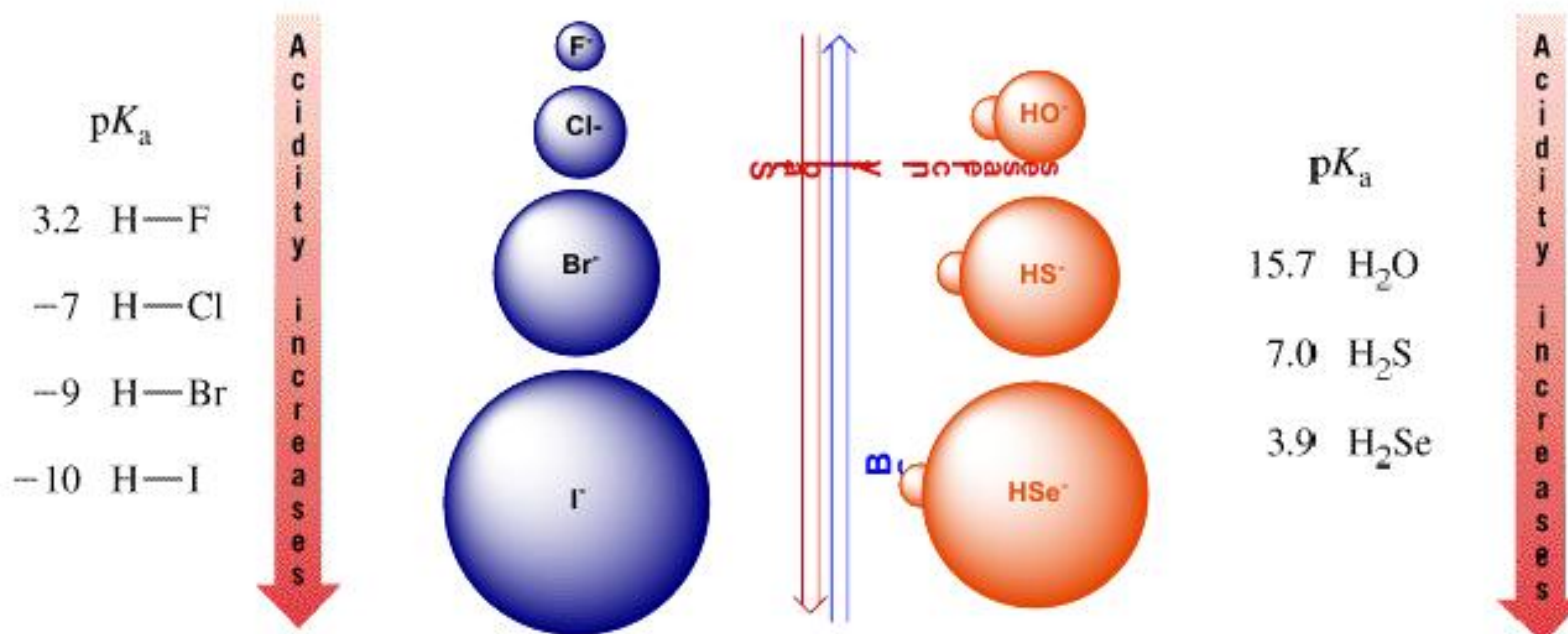
Сила кислот (рKa)

рKa зависит

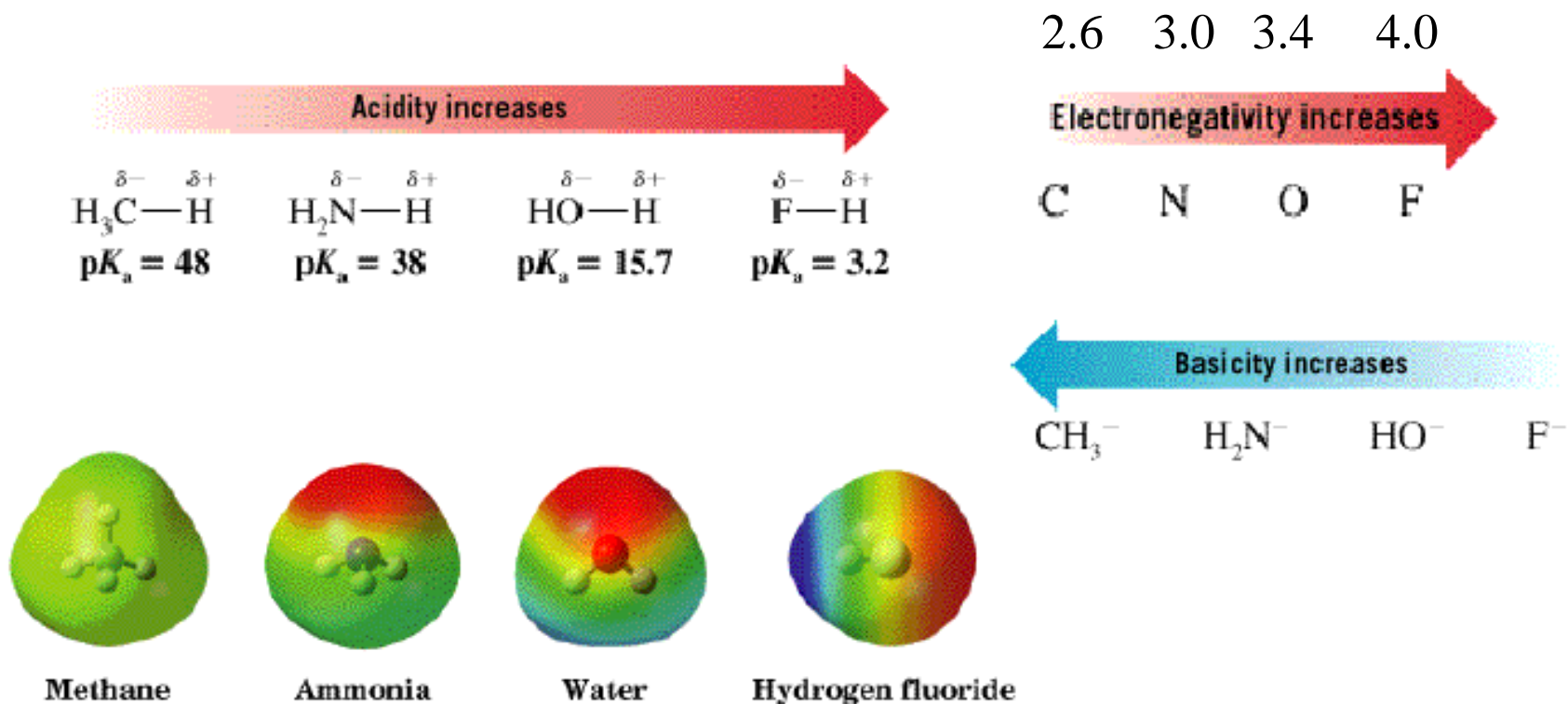
- (1) от структуры молекулы
- (2) от характера связи в кислотном центре (статический фактор)
- (3) от способности удерживать пару электронов анионом (динамический фактор)



Влияние размера аниона на кислотность



Влияние электроотрицательности на кислотность

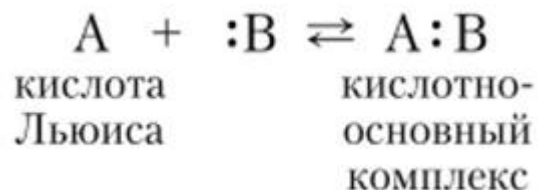


Органическая химия. Избранные разделы: учеб. пособие / О.В. Андриюшкова, А.В. Козлова. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2009. – 120 с

Принцип ЖМКО

Принцип Жёстких и Мягких Кислот и Оснований

Принцип, разработанный Р. Пирсоном, по сути является обоснованием кислотно-основного взаимодействия на основе учета химического состава и электронного строения вещества, а также сравнительной устойчивости образуемых ими комплексов кислота-основание:



Этот принцип делит все кислоты и основания на два класса — мягкие и жесткие. Данный принцип постулирует, что жесткие кислоты предпочтительно реагируют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями.

Жёсткость кислоты или основания означает его склонность образовывать связи преимущественно ионного характера, а мягкость кислоты или основания — склонность к образованию связей ковалентного характера.

Жесткая кислота – электроноакцепторная частица маленького размера, не имеющая неподеленных электронных пар, низкой поляризуемости, высокой электроотрицательности (H^+ , Li^+ , AlCl_3 , ...).

Мягкая кислота – акцепторный атом большого размера, с низким положительным зарядом, имеющий на валентных оболочках неподеленные электронные пары (Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} ...).

Ряд уменьшения мягкости кислот: $\text{Hg}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{CH}_3\text{Hg}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{H}^+$

К промежуточным кислотам относят двухзарядные d-ионы (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.).

Жесткое основание – донорный атом с высокой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью, трудно окисляемый, прочно удерживающий валентные электроны (HO^- , F^- , ...).

Мягкое основание – донорные атомы с низкой электроотрицательностью, высокой поляризуемостью, легко окисляемые, слабо удерживающие валентные электроны (I^- , Br^- , RS^- , ...).

Ряд уменьшения мягкости оснований: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{S}^{2-} > \text{RS}^- > \text{CN}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{C}_5\text{H}_5\text{N} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{NH}_3 > \text{HO}^-$

Классификация кислот и оснований в рамках принципа ЖМКО

Жёсткие кислоты	Промежуточные кислоты	Мягкие кислоты
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , BF_3 , $B(OR)_3$, AlR_3 , $AlCl_3$, SO_3 , BF_3 , RCO^+ , CO_2 , RSO_2^+	Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , SO_2 , R_3C^+ , $C_6H_5^+$, NO^+	Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , RS^+ , I^+ , Br^+ , Pb^{2+} , BH_3 , <u>карбены</u>
Жёсткие основания	Промежуточные основания	Мягкие основания
OH^- , RO^- , F^- , Cl^- , $RCOO^-$, NO_3^- , NH_3 , RNH_2 , H_2O , ROH , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , R_2O , NR_2^- , NH_2^-	Br^- , $C_6H_5NH_2$, NO_2^- , C_5H_5N	RS^- , RSH , I^- , H^- , R_3C^- , <u>алкены</u> , C_6H_6 , R_3P , $(RO)_3P$

Жесткие кислоты

- низкая поляризуемость
- малый объем
- высокое сродство к электрону
- высокая НСвМО
- большой (+) заряд

Мягкие кислоты

- высокая поляризуемость
- большой объем
- низкая НСвМО
- малое сродство к электрону
- малый (+) заряд

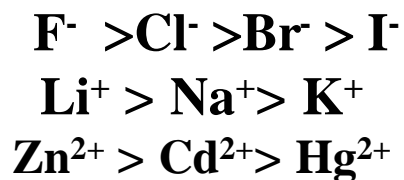
Жесткие основания

- низкая поляризуемость
- малый объем
- высокий потенциал иониз.
- низкая ВЗМО
- малый (-) заряд

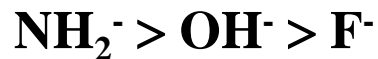
Мягкие основания

- высокая поляризуемость
- большой объем
- высокая ВЗМО
- малый потенциал иониз.
- большой (-) заряд

Зависимость жёсткости или мягкости в рядах отдельных кислот и оснований Льюиса. Например, при движении по группе [периодической системы](#) сверху вниз жёсткость оснований уменьшается



Для изоэлектронных соединений жёсткость возрастает при движении по периоду слева направо



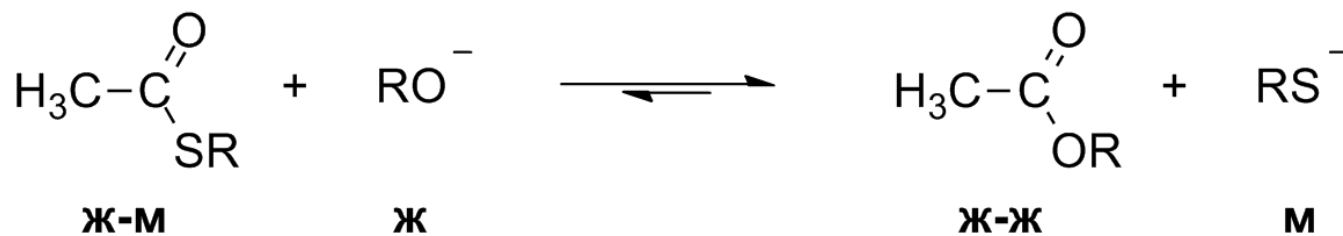
Принцип ЖКМО для прогноза продуктов реакции

-Позволяет предсказать наиболее стабильные продукты реакции между нуклеофильными и электрофильными веществами

-Позволяет оценить состояние равновесия реакций для которых отсутствуют точные термодинамические характеристики

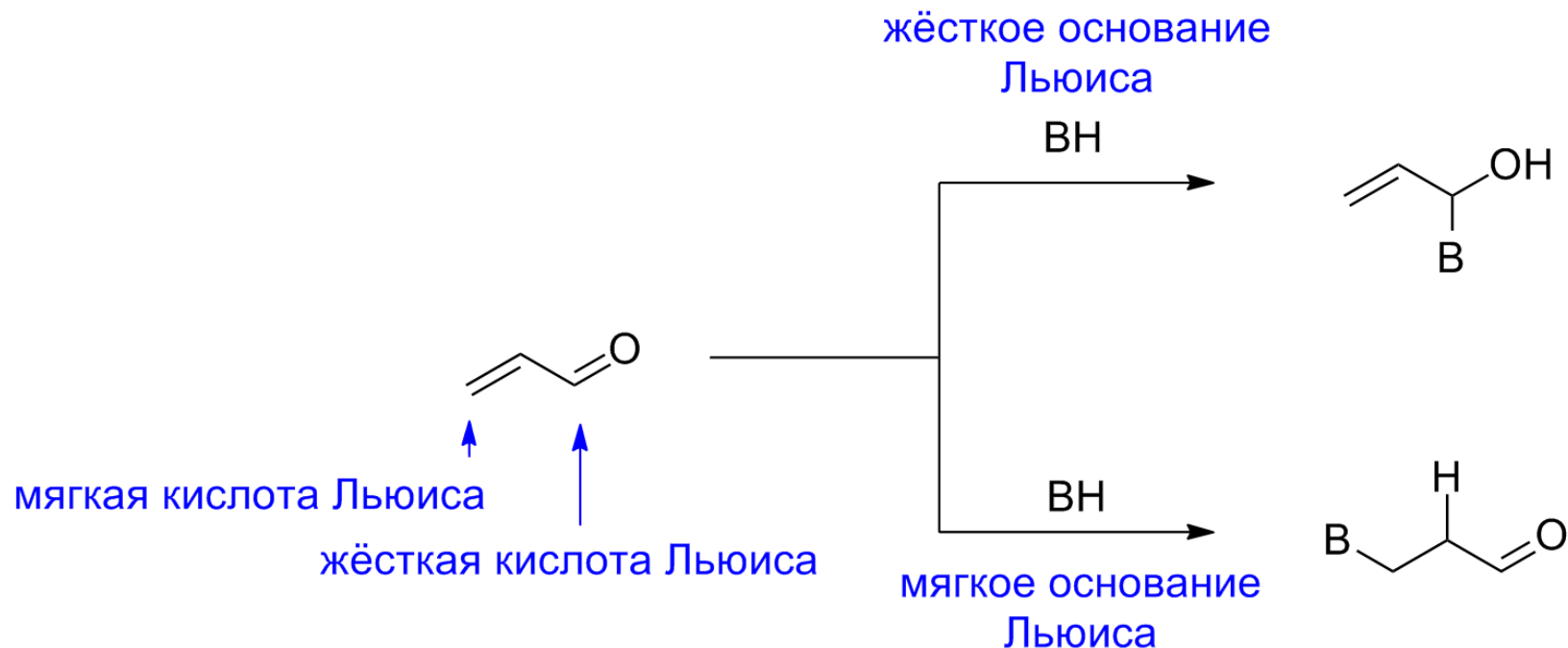
Принцип ЖМКО для предсказания или объяснения протекания химических реакций.

Например, реакцию между тиоэфиром CH_3COSR и алколюлят-ионом RO^- можно представить как переход ацильного катиона CH_3CO^+ (жесткой кислоты Льюиса) от мягкого основания Льюиса RS^- к жесткому основанию Льюиса RO^- . Согласно принципу ЖМКО, аддукт жесткой кислоты и жесткого основания более устойчив, поэтому равновесие в реакции смещено вправо



Принцип ЖМКО для предсказания или объяснения протекания химических реакций.

Принцип Пирсона также полезен для предсказания реакционной способности соединений с двумя реакционными центрами, например, енолят-ионов или α,β -ненасыщенных соединений. Последние, например, склонны к реакциям с нуклеофилами по двум положениям, причём преимущественное направление реакции зависит от жёсткости нуклеофила как основания Льюиса





Активные центры

Х.С. Тейлор обнаружил (1923-1925)

- В катализе участвует лишь незначительная часть поверхности катализатора.

- Резкое падение активности металлических катализаторов при потере дефектов их микрокристаллической структуры.

**ТЭЙЛОР (Taylor), Хью
Стотт**

6.02. 1890 – 17.04.1974

Обобщив эти факты, выдвинул (1925) представление об **активных центрах катализаторов, в качестве которых выступают атомы, находящиеся на поверхности и обладающие большим числом свободных валентностей.** На базе этих представлений разработал (1925-1930) теорию неоднородной поверхности, подкрепив её экспериментальными фактами.

Активные центры

В гетерогенном катализе широко используется выдвинутое ещё в 1930-х г.г. предположение о существовании на поверхности твёрдых катализаторов **активных центров**, представляющих собой углы, вершины, рёбра или различные структурные нарушения (дислокации, дефекты) кристаллической структуры.

Активные центры могут быть не только частью кристаллической поверхности (например, металла), но и определенным участком макромолекулы (в *ферментативном катализе*). Принято считать, что *активный центр комплексен* (т. е. пространственно соответствует) переходному состоянию реагента (в ферментативном катализе реагенты называют субстратами) при превращении его в продукт.

Благодаря этому стабилизируется переходное состояние и понижается энергия активации. Многие ферменты обладают **высокой субстратной специфичностью**, т. е. способностью катализировать превращение только одного или нескольких близких по структуре веществ. Специфичность обуславливается строением участка активного центра, связывающего субстрат.

Активные центры в гомогенном катализе

В гомогенных каталитических процессах В идеальном случае все молекулы растворенного катализатора являются активными центрами и образуют с реагентами промежуточные реакционноспособные комплексы. Характер промежуточного химического взаимодействия при этом весьма разнообразен и зависит от типа гомогенного катализа

В кислотно-основном гомогенном катализе активными центрами служат кислоты и основания либо в недиссоциированной форме (общий кислотно-основной катализ), либо в виде ионов H_3O^+ и OH^- (специфический кислотно-основной катализ).

В металлокомплексном катализе активными центрами выступают ионы металлов.

Окислительно-восстановительный катализ

Металлокомплексный катализ

Металлорганические соединения – элементоорганические соединения, содержащие в своем составе связи металл–углерод (M–C) и металл–водород (M–H), которые, как правило, носят ковалентный характер.

Типичные лиганды, представленные в металлоорганических соединениях, это карбонилы, алкены, арены, алкилы и некоторые другие

Связь между металлом-комплексобразователем и лигандом в координационных соединениях осуществляется за счет **неподеленной электронной пары лиганда**, выступающего в качестве основания Льюиса. Ион-комплексобразователь играет роль поливалентной Льюисовской кислоты. Лиганды стремятся расположиться таким образом, чтобы минимизировать энергию взаимного отталкивания электронных облаков.

Лиганд	Металлокомплекс	Лиганд	Металлокомплекс
Водород	$\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$	Метил	$(\text{CH}_3)\text{CoX}_2\text{PPh}$
Кислород	$\text{O}_2 \cdot (\text{TPP}) \cdot \text{Ru}$	Алкен	$(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3$
Монооксид углерода	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Диен	$(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$
Азот	$[(\text{NH}_3)_5\text{RuN}_2]\text{X}_2$	Арен	$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$

Здесь PPh_3 – трифенилфосфин, X – галогенид, TPP – тетрафенилпорфиринат железа, Ru – пиридин.

Основные принципы металлокомплексного катализа

□ Каталитически активные частицы должны быть координационно ненасыщены, то есть они должны представлять собой 16- или даже 14-электронные комплексы, способные к координации субстрата. В ряде случаев **в координационной сфере металла могут содержаться молекулы растворителя** или слабокоординирующиеся лиганды, которые могут быть легко замещены активируемыми субстратами. Объемные фосфины, например трифенилфосфин, легко диссоциируют из координационной сферы, представляя собой «латентную координационную вакансию». Наиболее перспективными с точки зрения каталитической активности являются благородные металлы 8, 9 и 10 групп, легко образующие 16-электронные комплексы.

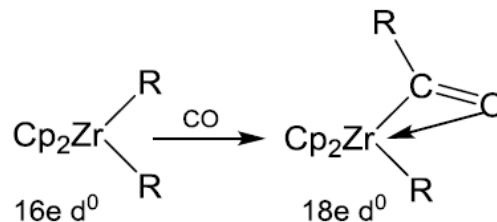
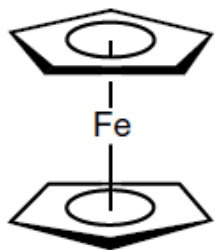
Правило 18 электронов (Правило Сиджвика)

Если на валентном уровне металла после образования комплекса находится 18 электронов, то такое металлоорганическое соединение будет стабильным.

Правило 18 электронов (Правило Сиджвика)

Если на валентном уровне металла после образования комплекса находится 16 или 18 электронов, то такое металлоорганическое соединение будет стабильным.

Смысл правила с позиции теории валентных связей может быть интерпретирован следующим образом: у металла, как уже говорилось выше, на валентной оболочке одна s-, три p-, и пять d-орбиталей. Необходимо заполнить все орбитали, часть электронов у металла уже есть, остальные будут получены от лигандов. Только определенные соотношения атомов металла и количества лигандов способны образовать комплекс, в котором на металле будет 18 электронов.



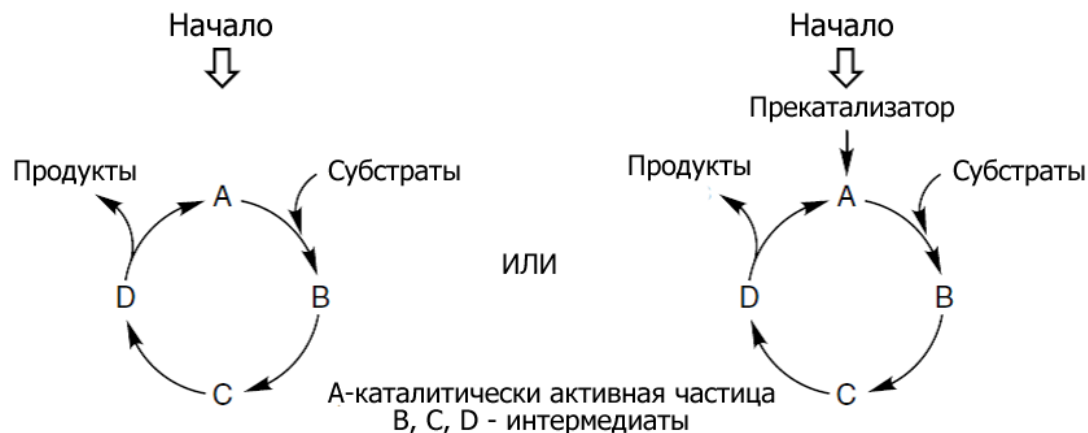
Комплекс	Металл	Лиганд
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	8e	$2e \cdot 4 = 8$ (CO)
Cp_2ZrCl_2	4e	$5e \cdot 2$ (η^5 -Cp) $2 \cdot 1$ (Cl)
Cp_2Fe	8e	$5e \cdot 2$ (η^5 -Cp)

Основные принципы металлокомплексного катализа

□ В каталитических циклах чаще всего участвуют 16- и 18- электронные комплексы.

□ Роль лигандов, которые прочно координируются с металлом (вспомогательных лигандов, «лигандов-свидетелей»), заключается в предотвращении осаждения катализатора и создании правильного стереоэлектронного баланса комплекса (электронная плотность на металлоцентре, стерический эффект, транс-эффект, **стереохимия комплекса**). Эти лиганды способствуют быстрому и селективному (в ряде случаев специфичному) протеканию каталитического процесса.

□ Одна из стадий каталитического цикла, протекающая медленнее остальных, является скоростью определяющей (лимитирующей):



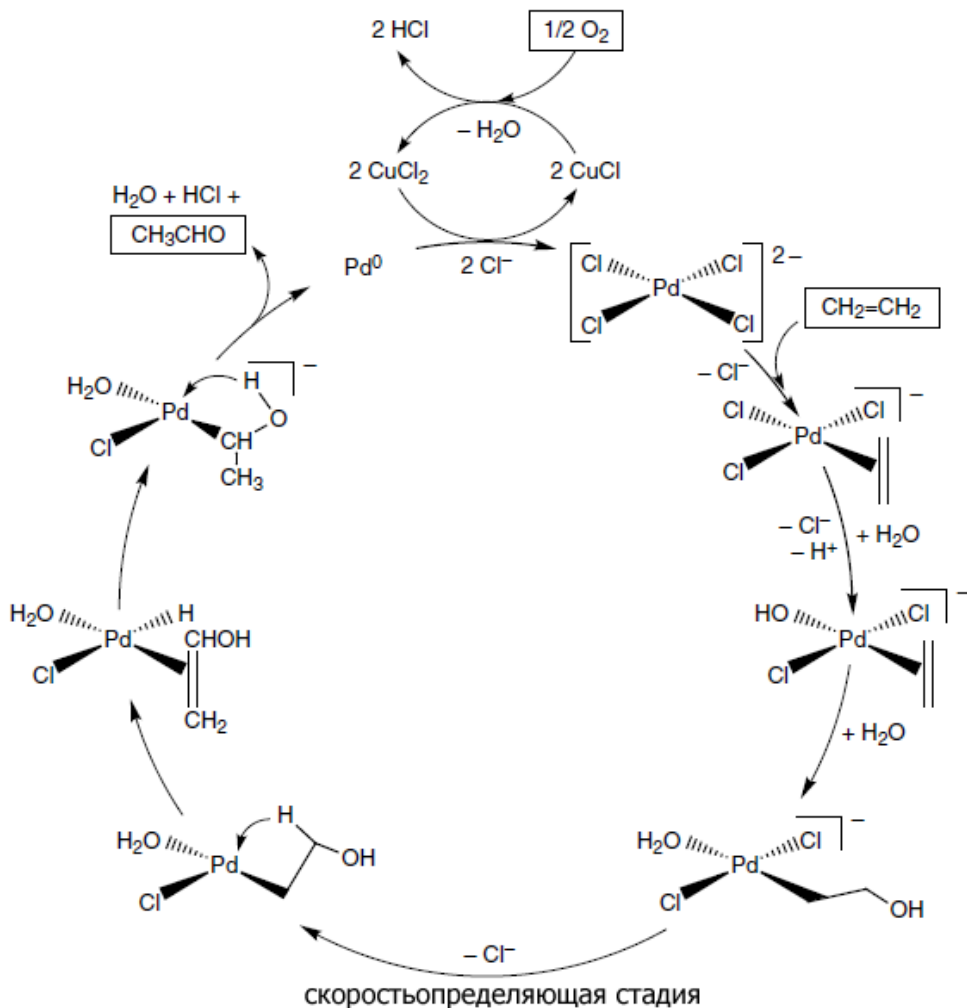
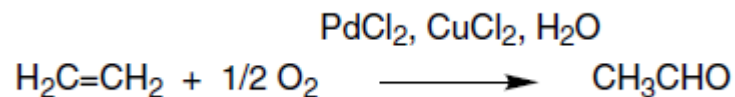
Каталитическое карбонилирование

Каталитическое внедрение монооксида углерода CO в органические молекулы является важной стадией промышленных каталитических процессов. Монооксид углерода можно получать неполным сжиганием угля ($T > 200^\circ\text{C}$, Fe/Cu) или взаимодействием природного/попутного газа с водяным паром, в результате чего образуется син-газ (CO и H_2).

Основные промышленные процессы, в которых в качестве исходного вещества применяются монооксид и диоксид углерода:

- конверсия водяного пара;
- синтез метанола;
- процесс Фишера-Тропша;
- гидроформилирование по Роелену (оксо-процесс) и сходные;
- синтез уксусной кислоты;
- производство муравьиной кислоты;
- синтез диметилкарбоната;
- синтез поликетонов.

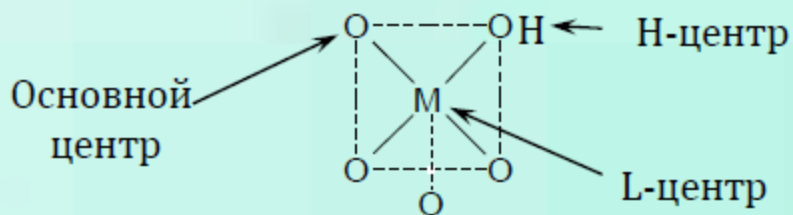
Каталитическое окисление углеводородов. Окисление этилена до ацетальдегида. Вакер-процесс



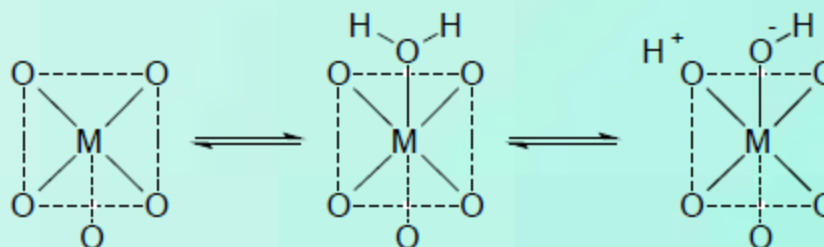
С помощью Вакер-процесса, разработанного в 1953 году, ежегодно в мире производится около 4 миллионов тонн уксусного альдегида

Гетерогенный катализ кислотами и основаниями

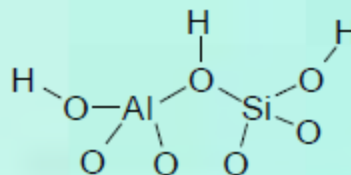
1. Одновременно содержатся кислотные и основные центры, как бренстедовские, так и льюисовские.



2. Важную роль в формировании АЦ играет вода.



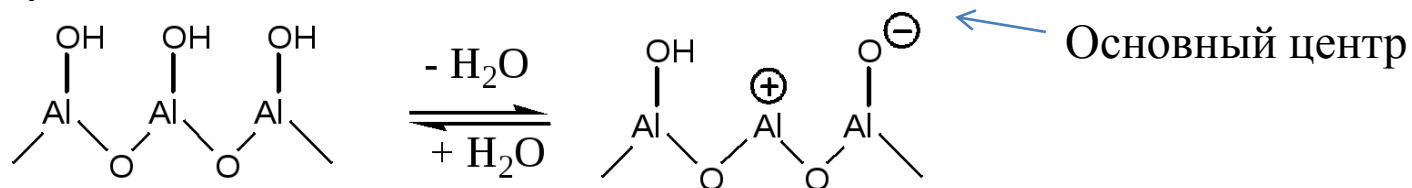
3. Кислотные свойства смешанных оксидов неаддитивны.



Активные центры в гетерогенном катализе



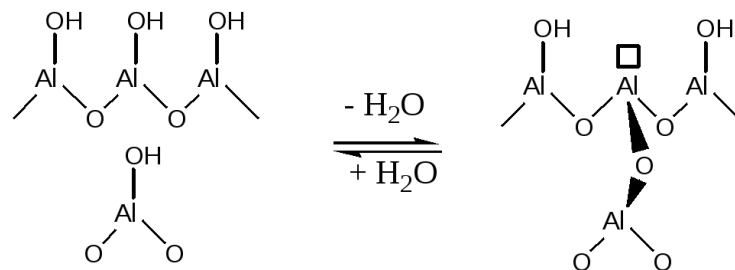
При температуре 400°C и выше происходит дегидроксилирование поверхностных атомов оксидного катализатора с образованием сильных Льюисовских кислотных и основных центров:



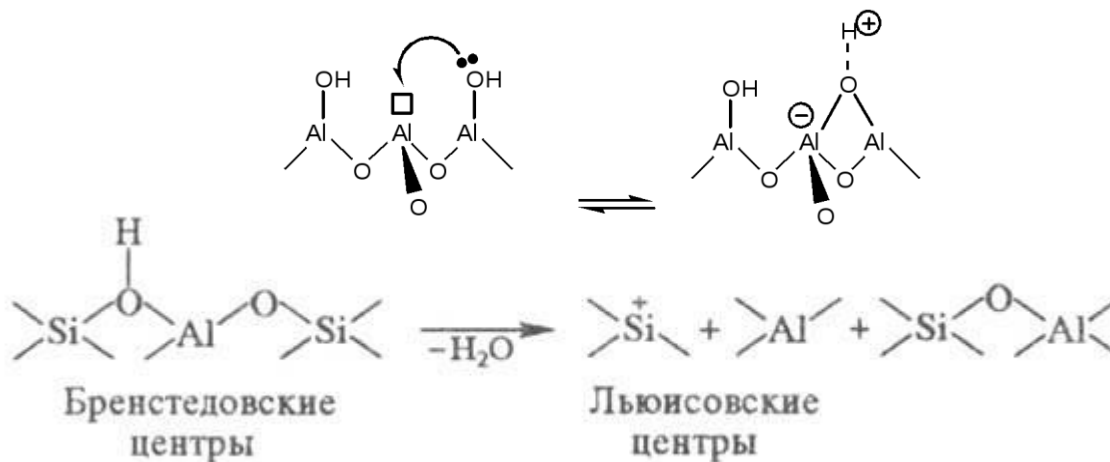
Основными центрами могут выступать поверхностные атомы, содержащие неподеленную пару электронов. Например, атомы азота, кислорода, серы, хлора, фтора и т.п.

Образование кислотных центров на поверхности при дегидроксилировании

При нагревании гидроксильированного оксида алюминия выше температуры 150°C происходит дегидратация поверхностных и приповерхностных -ОН групп. При этом образуются дегидроксилированные атомы алюминия на поверхности, обладающие средней Льюисовской кислотностью



Одновременно с образованием таких Льюисовских центров усиливается кислотность соседних Бренстедовских центров за счет возможного донорно-акцепторного взаимодействия следующего типа:



Гетерогенные кислотные катализаторы	Гетерогенные основные катализаторы
<p>1. Индивидуальные оксиды: Al_2O_3, SiO_2, TiO_2</p> <p>2. Смешанные оксиды: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, SiO_2/MgO, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, гетерополикислоты (фосфорно-вольфрамовые, фосфорно-молибденовые).</p> <p>3. Минеральные кислоты (H_3PO_4, H_2SO_4) на твердых пористых носителях.</p> <p>4. Полимерные катионообменные материалы.</p> <p>5. Соли кислородсодержащих минеральных кислот (фосфаты, сульфаты, вольфраматы) и переходных металлов.</p> <p>6. Галогениды с Льюисовской кислотностью (AlCl_3) на твердых пористых носителях.</p> <p>7. Цеолиты (в H-форме).</p> <p>8. Суперкислоты: ZrO_2, TiO_2 обработанные серной кислотой.</p>	<p>1. Оксиды, гидроксиды, амиды щелочных и щелочноземельных металлов (сами по себе и на твердых носителях).</p> <p>2. Полимерные анионообменные материалы.</p> <p>3. Щелочные и щелочноземельные соли слабых кислот (карбонаты, силикаты).</p> <p>4. Супероснования: MgO допированный натрием.</p>

ГРУППЫ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

«Жесткие»	«Промежуточные»	«Мягкие»
Кислоты		
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Ln^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , BF_3 , $AlCl_3$, AlH_3 , RCO^+ , CO_2 , NC^+ , $HHal$.	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , $B(CH_3)_3$, SO_2 , NO^+ , R_3C^+ , $C_6H_5^+$	CH_3Hg^+ , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , BH_3 , $Ga(CH_3)_3$, R^+ , RSe^+ , RTe^+ , I^+ , Br^+ , RO^+ , I_2 , Br_2 , ICN , карбены, триштро- бензол, хиноны.
Основания		
H_2O , OH^- , CH_3COO^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 , F^- , Cl^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , N_3^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^-	H^- , I^- , CN^- , CO , R_3P , $(RO)_3P$, R_3As , R_2S , RSH , RS^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, R^- , C_2H_4 , C_6H_6

	Оснований		Кислоты	
	Характерное свойство	Пример	Характерное свойство	Пример
Мягкие	Легко поляризуются, низкая электроотрицательность, легко окисляются	H^- , I^- , HS^- , C_4H_6 , C_2H_4 , $=\text{S}$	Большой размер частицы, малый положительный заряд	Ag^+ , Cu^+ , I_2 , Br_2 , Pb^{2+} , BH_3 , большинство металлов (Ni , Pt , Pd). Катионы щелочных и щелочноземельных металлов
Промежуточные	Br^- , SO_3^{2-}		Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ru^{2+} , Os^{2+}	
Жесткие	Поляризуются с трудом, высокая электроотрицательность, с большим трудом окисляются, электроны акцептировать не способны	F^- , Cl^- , OH^- , CH_3COOH^- , SO_4^{2-}	Малый размер частицы, высокий положительный заряд, не могут быть донорами электронов	H^+ , Be^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , BF_3

