

Лекция 17.

Формальная кинетика фотохимических реакций (продолжение).

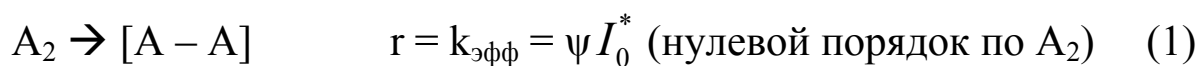
О.-К. стр. 171-172

Е. стр. 281-282

Эффект клетки.

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

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



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

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

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

Скорость образования A в растворе определяется процессом (2) :

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

Эффективный квантовый выход в растворе равен:

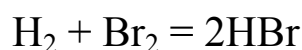
$$\psi_{\text{эфф}} = \frac{r_D}{I_0^*} = \psi \times \frac{k_D}{k_D + k_{-1}} \quad (6)$$

Константа скорости диффузии обычно обратно пропорциональна вязкости раствора.

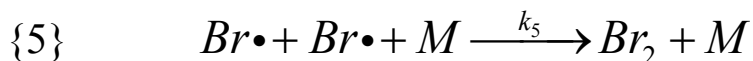
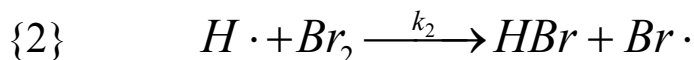
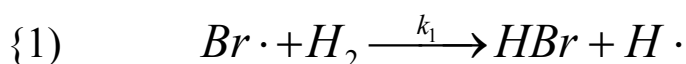
$$k_D \sim 1/\eta$$

Примеры «эффекта клетки».

Фотохимическая реакция между водородом и бромом.



Механизм реакции:



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

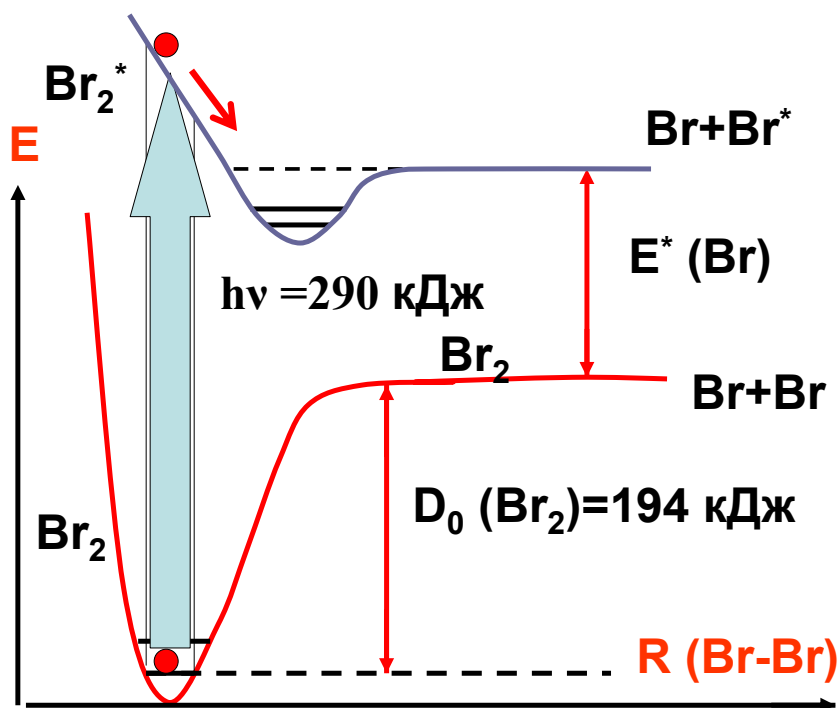


Рис. 1. Фотодиссоциация молекул Br_2 .

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

$$r_0 = \psi I_0^*$$

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

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

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

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

Отсюда стационарная концентрация атомов Br равна:

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

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

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

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

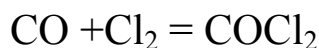
Получаем выражение для скорости фотохимической реакции:

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

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

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

по экспериментальным данным близок к единице.
Для цепной фотохимической реакции



вторичный квантовый выход равен 1000.

Катализ.

Обсуждение понятий «катализ» и «катализатор».

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

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

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

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

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

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

1) Принято сравнивать константы скорости некаталитической



и каталитической реакции



в рамках ТАК.

Для константы скорости реакции (12) получаем:

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

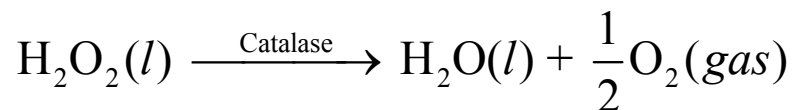
Для каталитической реакции (13)

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

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

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

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



(T = 300K)

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

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

Каталитический и некаталитический пути реакции можно себе представить следующим образом:

Катализ

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

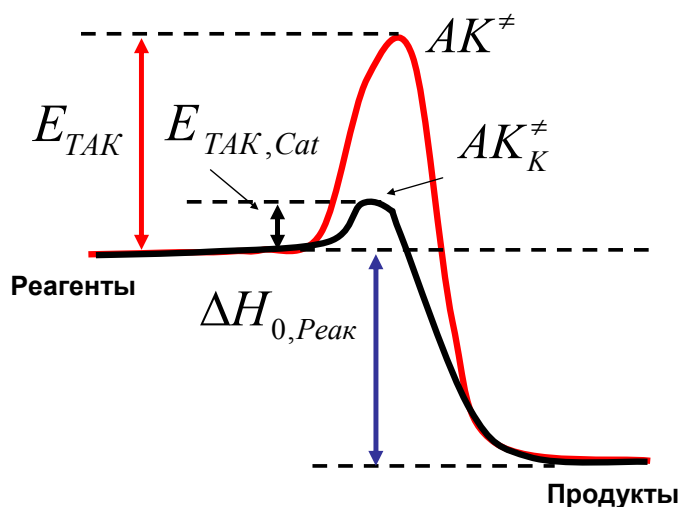
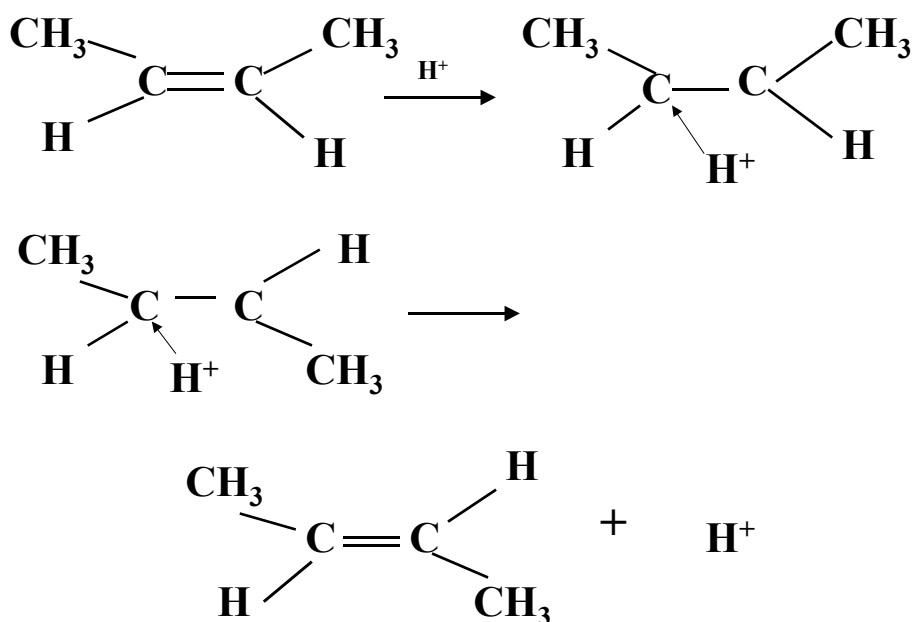


Рис. 2. Сравнение скоростей и кинетических параметров каталитической реакции и реакции, протекающей в отсутствие катализатора, в рамках ТАК.

Иногда механизм катализа можно себе представить весьма наглядно.

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

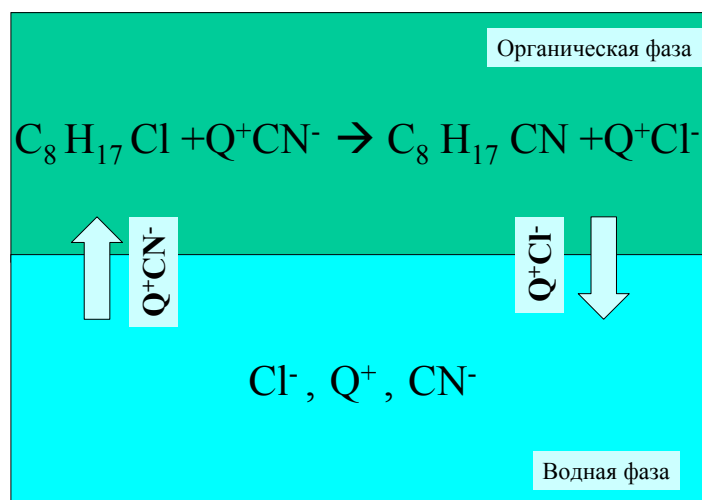


В терминологии ИЮПАК каталитические процессы разделены на *гомогенные* и *гетерогенные*. В первом случае реагенты и катализатор находятся в одной фазе. Чаще всего речь идет о жидком растворе. При гетерогенном катализе катализатор и реагенты – компоненты разных фаз. Характерный пример – катализ газовой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

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

При межфазном и мицеллярном катализе ускорение реакции достигается за счет увеличения эффективной концентрации реагентов в реакционной зоне, а не за счет изменения энергии активации. Это – «катализ доставки». Межфазный катализ происходит в том случае, когда реагенты находятся в несмешивающихся фазах и не могут перейти границу раздела. Роль катализатора состоит в переносе реагента через границу (рис. 3а). Мицеллярный катализ возможен в коллоидных растворах при концентрации ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Реакция переносится внутрь мицеллы, где в ограниченном пространстве создаются высокие концентрации реагентов или достигается выгодная ориентация реагирующих частиц (рис. 3б).

Межфазный (phase-transfer) катализ



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

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

Мицеллярный катализ

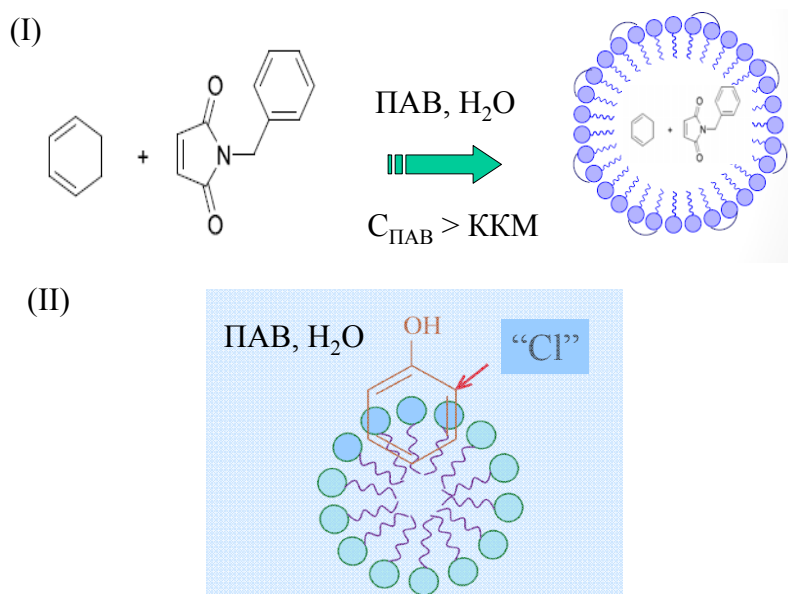


Рис.3б. Два возможных механизма мицеллярного катализа. (I) – реакция (на рисунке – реакция Дильса-Альдера) может проходить внутри мицеллы, в ограниченном объеме, где концентрация реагентов будет высокой и, (II), реагент может быть соответствующим образом сориентирован на поверхности мицеллы для проведения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

Понятие *нанокатализ* в словаре IUPAC пока отсутствует, однако, в текущей литературе его используют охотно. Речь идёт о каталитическом действии частиц диаметром $\sim 1 - 100$ нм.

Существуют несколько характеристик катализатора и процесса катализа. *Активность* и *селективность* катализатора – это качественные и иногда количественные характеристики. Селективный катализатор позволяет получать основной продукт и избегать получения продуктов побочных реакций. Доля побочного продукта (в процентах!) может служить мерой *селективности*. В гомогенном катализе *активность* характеризуют отношением скорости реакции к концентрации катализатора, в гетерогенном – отношением скорости реакции к площади поверхности катализатора или к его массе. Для сравнения катализаторов, работающих в одном и том же процессе, используют отношение активностей.

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

$$TOF = \frac{r_{xlm}}{[Cat]} \{s^{-1}\}$$

Подчеркнем, что TOF рассчитывается именно при максимальной скорости, причем максимум должен быть достигнут при увеличении концентрации реагентов. Этим доказываем, что возможности катализатора используются полностью. Если условие максимальности не выполнено, TOF перестает быть разумной характеристикой катализатора (например, при специфическом кислотном катализе, см. уравнение 27).

Параметр TOF пришёл из ферментативного катализа. Это фактически k_2 в схеме Михаэлиса-Ментен. TOF можно рассчитывать и для гетерогенных каталитических реакций, когда работает похожий механизм Ленгмюра-Хиншельвуд. Условия материального баланса в схемах Михаэлиса-Ментен-Ленгмюра-Хиншельвуда как раз и предполагают, что катализатор – «в недостатке», т.е. работает в полную силу.

Размерность TOF – время в «минус первой степени».

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{[\text{Het}]}{[\text{Homo}]} \approx \frac{S \times \Delta l}{V} = \frac{10^{-12} \times 5 \times 10^{-10}}{10^{18}} = 5 \times 10^{-4}$$

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

Нанокатализ имеет и ряд характерных особенностей. Вот, например, как зависит каталитическая активность наночастиц золота в различных реакциях от размера этих частиц:

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

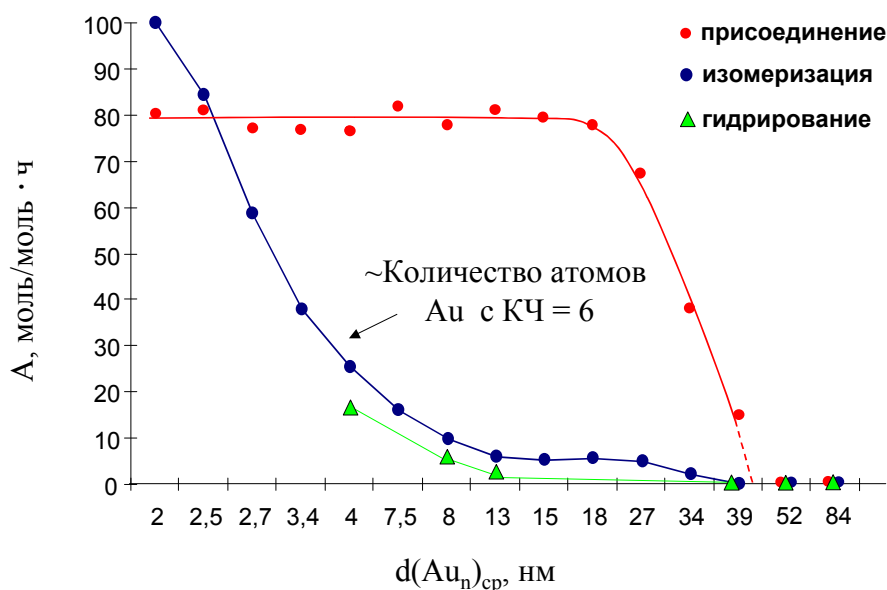
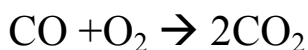


Рис. 4. Изменение каталитической активности наночастиц золота в различных химических реакциях при изменении размера наночастиц.

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

Другой пример работы нанокатализатора – ускорение реакции окисления CO



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

Оптимальная структура для каталитического окисления CO.

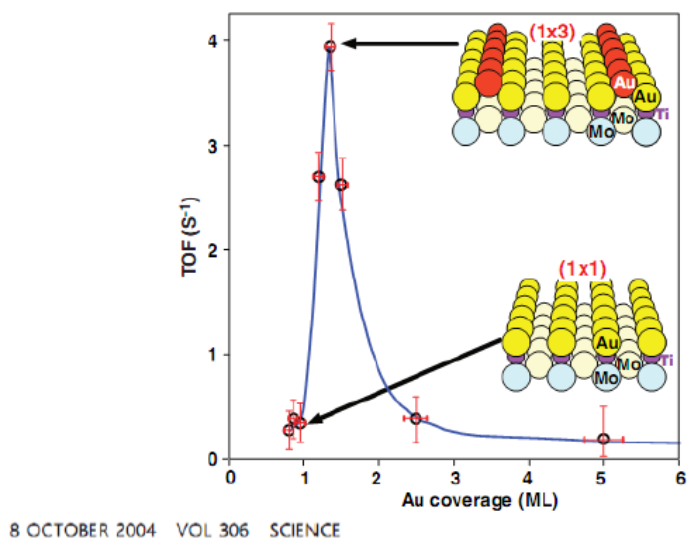


Рис. 5. TOF для реакции окисления CO молекулярным кислородом на атомах золота, напыленных на подложку. Максимум соответствует напылению 4/3 монослоя (см. верхний рисунок, желтые и красные шарики – атомы Au, шары других цветов – подложка).

Селективность катализаторов может достигаться за счет пористых структур, например, цеолитов. Их называют молекулярные сита. Размер сквозных пор - меньше 1 нм (микропоры). Катализатор располагается внутри структуры. Нежелательные реагенты или продукты отсекаются узкими каналами (см. рис.6). В первом случае (верхний рисунок) мы видим, как отделяются нежелательные реагенты - разветвленные алканы, а линейные реагенты вступают в катлитическую реакцию, дегидрируются и ароматизируются. Во втором случае (нижний рисунок) поры отсекают орто- и мета- ксилолы, не допуская, по-видимому, образования соответствующих активированных комплексов. В продуктах – только пара-ксилол, наименее разветвленный изомер, который проходит сквозь поры.

Молекулярно-селективные катализаторы

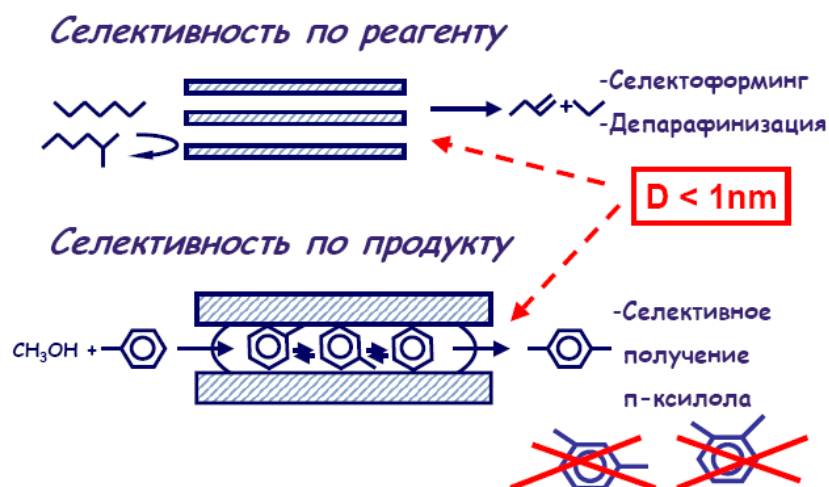


Рис.6 . Молекулярные сита: разделение реагентов и продуктов с разной пространственной структурой.

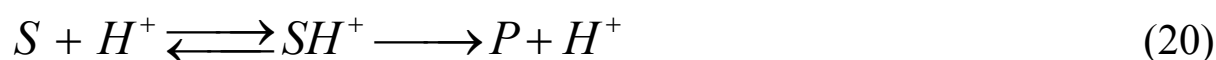
Гомогенный кислотно-основной катализ.

Э.- К. стр. 333-336

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



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



Предполагают, что на стадии образования комплекса устанавливается квазиравновесие:



Вторая стадия процесса – медленная,



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

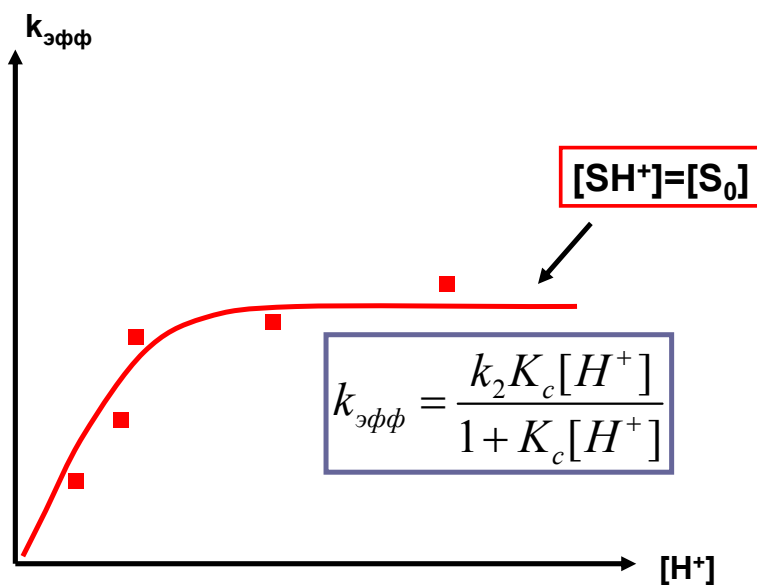


Рис. 7. Зависимость эффективной константы скорости специфического кислотного катализа от концентрации $[H^+]$. Разбавленный раствор! Когда весь реагент S_0 связан в комплекс SH^+ , эффективная константа перестает зависеть от концентрации.

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

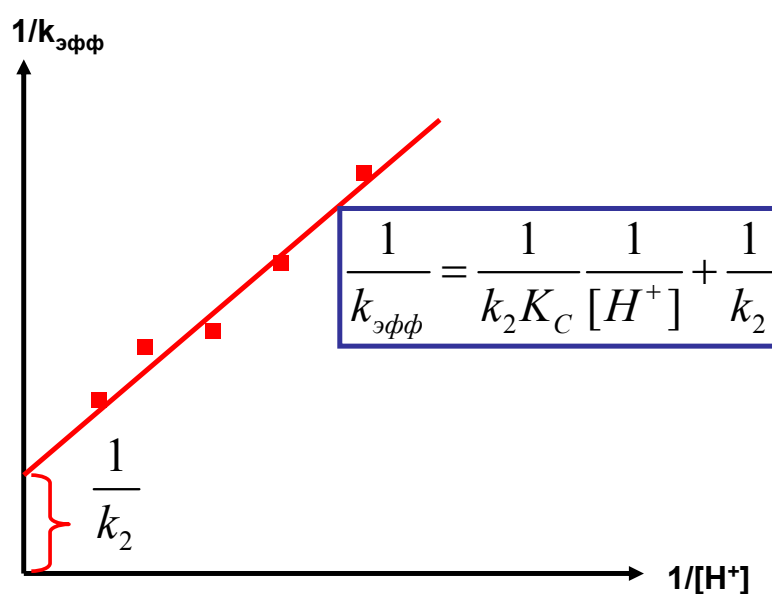


Рис. 8. Определение кинетических параметров для реакции специфического кислотного катализа. Разбавленный раствор.

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