

М.К. Исляйкин

ТЕОРИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

**Материальные расчеты,
термодинамика, кинетика и катализ
органических реакций**

Учебное пособие

Иваново 2018

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

М.К. Исляйкин

ТЕОРИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

**Материальные расчеты, термодинамика, кинетика и катализ
органических реакций**

Учебное пособие

Иваново 2018

УДК 66.03(075)

Исляйкин, М.К.

Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Материальные расчеты, термодинамика, кинетика и катализ органических реакций: учеб. пособие/ М.К. Исляйкин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2018. – 137 с.

В учебном пособии рассмотрены особенности выполнения материальных расчетов, термодинамика и кинетика процессов тонкого, основного и нефтехимического синтеза, а также основы гомогенного, гетерофазного и гетерогенного катализа в органическом синтезе. Приводятся вопросы для самоконтроля и примеры контрольных задач, а также список рекомендуемой литературы.

Предназначено студентам, обучающимся по ООП подготовки бакалавров по направлению 18.03.01 «Химическая технология», профилям: «Технология органического и нефтехимического синтеза», «Химическая технология химико-фармацевтических препаратов и косметических средств» по дневной и заочной формам обучения.

Табл.4. Ил. 21. Библиогр.: 11 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук Т.Н. Ломова (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН); доктор химических наук О.В. Лефедова (Ивановский государственный химико-технологический университет).

,

© Исляйкин М.К., 2018

© ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный химико-
технологический университет», 2018

Оглавление

Введение	5
1. СТЕХИОМЕТРИЯ РЕАКЦИЙ. МАТЕРИАЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ	6
Безразмерные характеристики материального баланса реакций	11
Концентрации, парциальные давления и мольные доли	16
2. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	21
Основные определения химической термодинамики	21
Закон Гесса. Тепловой эффект химической реакции	23
Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.	23
Уравнения Кирхгоффа	
Второй закон термодинамики. Энтропия	25
Третий закон термодинамики. Абсолютное значение энтропии	26
Термодинамические потенциалы. Характеристические функции	26
Химическое равновесие. Закон действующих масс	28
Уравнения изотермы и изобары химической реакции	30
Влияние давления на равновесие химической реакции	31
3. КИНЕТИКА ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	33
Кинетическое уравнение	35
Методы обработки экспериментальных данных	36
Кинетические уравнения первого порядка	38
Кинетические уравнения второго порядка	40
Кинетика сложных реакций	41
4. КАТАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	47
Общие закономерности катализа	48
4.1. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ	51
Гомогенный кислотный и основной катализ	51
Функции кислотности Гаммета	58
Теория жестких и мягких кислот и оснований	59
Современная классификация кислот и оснований	61
Кислотный катализ протонными кислотами	61
Основной катализ	65
Металлокомплексный катализ	68
Комплексные соединения	69
Координация лигандов	72
Природа химических связей в комплексных соединениях	75
Электронное строение и химическая связь в комплексных соединениях	77
Стадии металлокомплексного катализа	83
Кинетика металлокомплексного катализа	98
4.2. ГЕТЕРОФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ	102
Катализ межфазного переноса	103
4.3. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ	105
Гетерогенные катализаторы	106

Общие принципы гетерогенного катализа химических реакций	109
Кинетический вывод изотермы адсорбции	112
Механизм гетерогенно-каталитических реакций	113
Гетерогенный катализ на переходных металлах и их соединениях	116
Основы кинетики гетерогенно-каталитических реакций	119
Кинетическая область гетерогенного катализа	120
Реакция с мономолекулярной лимитирующей стадией $A \rightarrow B + Z$	121
Реакция с бимолекулярной лимитирующей стадией $A + Y \rightarrow B$	122
Кинетика реакций на неоднородной поверхности	124
Особенности внутрикинетической области гетерогенного катализа	124
Сорбционная и переходная с ней области	125
Внешнедиффузионная и переходные с ней области	127
Внутريدиффузионная и переходные с ней области	130
Селективность при гетерогенно-каталитических реакциях	132
Библиографический список	136

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебное пособие является продолжением методического сопровождения курса «Теория химико-технологических процессов органического синтеза». В учебном пособии рассмотрены особенности выполнения материальных расчетов, термодинамика и кинетика процессов тонкого, основного и нефтехимического синтеза, а также основы гомогенного, гетерофазного и гетерогенного катализа в органическом синтезе. Приводятся вопросы для самоконтроля и примеры контрольных задач, а также перечень основной и дополнительной литературы.

Учебные пособия «Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Механизмы органических реакций» и «Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Материальные расчеты, термодинамика, кинетика и катализ органических реакций» призваны сформировать у студентов целостные представления о теоретических аспектах химико-технологических процессов и послужить основой не только грамотного сопровождения технологических процессов в соответствии с регламентом, но и для выявления и устранения причин технологических сбоев, а также для совершенствования существующих и разработки новых технологий получения практически ценных продуктов тонкого органического, основного органического и нефтехимического синтеза.

1. СТЕХИОМЕТРИЯ РЕАКЦИЙ. МАТЕРИАЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ

В химической технологии количества веществ чаще всего выражают через их массу m_i , измеряемую в граммах (г), килограммах (кг) или тоннах (т). При химических реакциях вещества расходуются и образуются в мольных соотношениях, и поэтому для материальных расчетов более удобны их **мольные количества** n_i , выраженные в молях (моль) или киломолях (кмоль). Они связаны с массой соотношениями:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad \text{или} \quad m_i = M_i n_i \quad 1.1$$

где M_i – молярная масса вещества i .

Мольные количества веществ n_i удобны для характеристики периодических процессов. Для характеристики непрерывных процессов, когда вещества подают и выводят из реактора непрерывно, используют мольный поток, который для стационарного режима выражается уравнением 1.2, моль (или кмоль)/время:

$$F_i = n_i / t, \quad 1.2$$

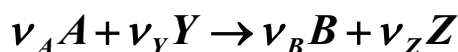
где t – время, за которое подают или выводят из реактора n_i молей вещества.

Стехиометрия (от греч. stoicheion-основа, элемент и metred-измеряю) - учение о соотношениях (массовых или объемных) реагирующих веществ. В основе стехиометрии лежат законы сохранения массы, эквивалентов, Авогадро, Гей-Люссака, постоянства состава, кратных отношений. Все законы стехиометрии обусловлены атомно-молекулярным строением вещества. Соотношения, в которых, согласно законам стехиометрии, вступают в реакцию вещества, называются **стехиометрическими**, также называются соответствующие этим законам соединения.

Законы стехиометрии используют в расчетах, связанных с формулами веществ и нахождением теоретически возможного выхода продуктов реакции. На них базируются все количественные соотношения при расчетах химических реакций.

С точки зрения стехиометрии все химические реакции подразделяются на простые и сложные.

Простые реакции характеризуются единственным необратимым превращением, при котором не образуется иных стабильных продуктов, кроме записанных в уравнении реакции:



Для каждой простой реакции можно написать следующие равенства, являющиеся основным соотношением ее баланса:

$$\frac{n_A - n_{A,0}}{\nu_A} = \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B} = \dots = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} = n, \quad 1.3$$

$$\frac{F_A - F_{A,0}}{\nu_A} = \frac{F_B - F_{B,0}}{\nu_B} = \dots = \frac{F_i - F_{i,0}}{\nu_i} = F,$$

где n_i и $n_{i,0}$, F_i и $F_{i,0}$ – мольные количества (*моль*) или мольные потоки (*моль/ед. времени*) веществ соответственно в любой момент реакции и в исходной смеси. Изменение мольного количества или мольного потока обозначается $\Delta n_i = n_i - n_{i,0}$ и $\Delta F_i = F_i - F_{i,0}$.

При этом стехиометрические коэффициенты (ν_i) расходуемых веществ берутся со знаком минус, а образующихся – со знаком плюс.

Величина n (или F) всегда положительна, инвариантна в отношении участников реакции (см. уравнения 1.3) и называется **полнотой реакции**. Тогда уравнения материального баланса простых реакций можно записать:

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i n, \quad 1.4$$

$$F_i = F_{i,0} + \nu_i F.$$

Зная начальные условия и n_i (или F_i) для одного из веществ, вычисляют по формулам (1.3) значение n (или F) и затем по уравнению (1.4) – мольные количества или потоки всех других веществ.

Пример. Пусть реакция диспропорционирования циклогексена с образованием циклогексана и бензола является простой.



Вычислить n_i , если известно, что $n_{C_6H_{10,0}} = 12$ кмоль, $n_{C_6H_{12,0}} = n_{C_6H_{6,0}} = 0$ моль и $n_{C_6H_{10}} = 3$ кмоль. По уравнению (1.3) находим:

$$n = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} = \frac{3 - 12}{-3} = 3.$$

Тогда по уравнению (1.4) находим:

$$n_{C_6H_{12}} = 0 + 2 \cdot 3 = 6 \text{ кмоль},$$

$$n_{C_6H_6} = 0 + 1 \cdot 3 = 3 \text{ кмоль}.$$

Из равенств 1.3 следует, что при простых реакциях мольное соотношение образующихся или расходуемых веществ постоянно и равно соотношению стехиометрических коэффициентов этих веществ в уравнении реакции:

$$\begin{aligned} n_i - n_{i,0} &= \frac{\nu_i}{\nu_A} (n_A - n_{A,0}), \\ F_i - F_{i,0} &= \frac{\nu_i}{\nu_A} (F_A - F_{A,0}). \end{aligned} \tag{1.5}$$

В координатах Δn_i (или ΔF_i) для любой простой реакции должна получиться прямая, тангенс угла наклона которой равен ν_i/ν_A (рис. 1) Этим путем можно экспериментально убедиться, что данная реакция – *простая*, а при неизвестной стехиометрии реакции можно найти соотношение стехиометрических коэффициентов для исходных реагентов или получаемых продуктов.

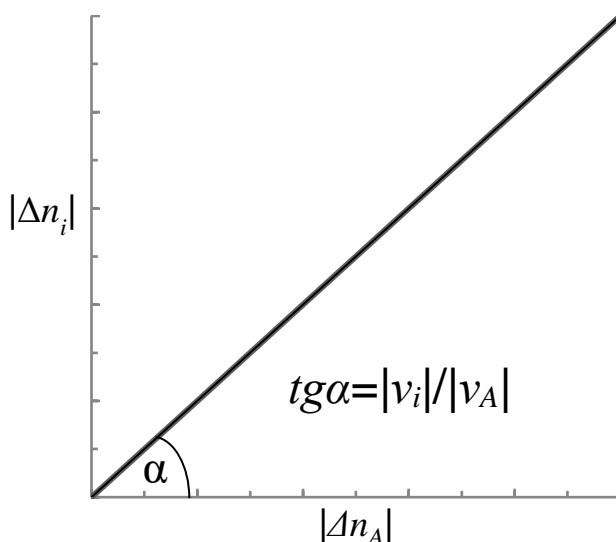


Рис. 1. Изменение мольного соотношения веществ в простых реакциях

Сложные реакции состоят из нескольких простых реакций. К ним принадлежат:

- обратимые (двухсторонние)

$$\nu_A A + \dots \rightleftharpoons \nu_B B + \dots,$$
- параллельные

$$\nu_{A,1} A + \dots \rightarrow \nu_B B + \dots;$$

$$\nu_{A,2} A + \dots \rightarrow \nu_C C + \dots,$$
- последовательные

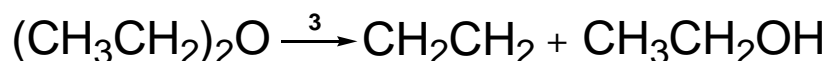
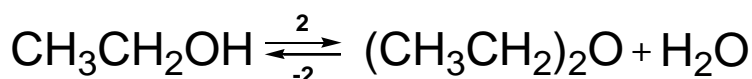
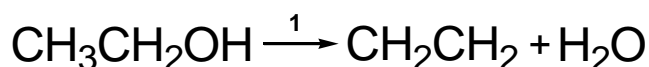
$$\nu_A A + \dots \rightarrow \nu_B B + \dots \rightarrow \nu_C C + \dots,$$
- более сложные превращения, включающие сочетания этих трех типов сложных реакций.

Различают *исходные реагенты и продукты*. Среди исходных реагентов один называют **основным** (более дорогостоящий или определяющий основную схему превращений), его обычно обозначают через *A*. Из продуктов реакции один *B* является **целевым**, ради которого реализуется весь процесс. Остальные продукты реакции называют **побочными**. Сообразно этому реакция образования целевого продукта называется **целевой** (основной), а остальные – **побочными**.

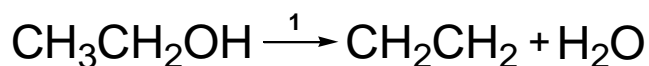
При анализе известной системы сложных реакций прежде всего необходимо определить число **стехиометрически независимых превращений**, уравнения которых нельзя получить комбинацией уравнений других реакций (сложением, вычитанием, умножением стехиометрических коэффициентов на постоянные множители). Это делают последовательным исключением **стехиометрически зависимых реакций**.

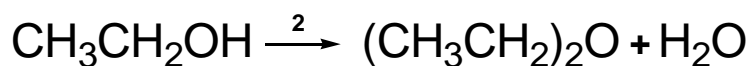
Так, при обратимом превращении уравнение обратной реакции легко получить, умножив на минус единицу уравнение прямой реакции; следовательно, в этом случае имеется только одно независимое превращение.

В системе сложных реакций дегидратации этанола исключают реакцию -2 (как обратную 2) и реакцию 3 (уравнение которой можно получить вычитанием уравнения 2 из уравнения 1).



Таким образом, система сложных реакций имеет лишь две независимые реакции 1 и 2.





В более сложных случаях для определения числа (R) стехиометрически независимых превращений используют методы матричной алгебры, составляя стехиометрическую матрицу, строки и столбцы которой соответствуют определенным веществам и реакциям. Для предыдущей системы стехиометрическая матрица будет иметь вид:

Вещество	Реакция			
	1	2	-2	3
C ₂ H ₅ OH	-1	-2	2	1
C ₂ H ₄	1	0	0	1
(C ₂ H ₅) ₂ O	0	1	-1	-1
H ₂ O	1	1	-1	0

Ранг стехиометрической матрицы равен числу независимых реакций. Определяя ранг приведенной матрицы, находим R = 2.

Коэффициенты стехиометрически независимых уравнений могут отличаться от коэффициентов исходной системы сложных реакций. Поэтому их обозначают ν_i' .

Одновременно с числом независимых реакций определяют равное ему число так называемых **ключевых веществ**, по которым можно полностью охарактеризовать материальный баланс системы. В простой реакции ключевое вещество только одно (например, диспропорционирование циклогексена). В сложных системах выбор независимых реакций и ключевых веществ взаимосвязан и определяется тем, чтобы в каждой независимой реакции участвовало хотя бы одно ключевое вещество и, в то же время, выбранные ключевые вещества участвовали бы только в одной или в некотором минимуме независимых реакций. Так, для дегидратации этанола в качестве независимых реакций выбирают 1 и 2, а в качестве ключевых веществ – этилен и диэтиловый эфир. Выбор ключевых веществ зависит также от простоты и точности их аналитического определения.

После анализа сложной системы превращений, выбора независимых реакций и ключевых веществ легко провести ее материальный расчет. Для каждой из независимых реакций по аналогии с выражением 1.3 можно записать уравнения полноты реакции

$$\frac{\Delta n_{ij}}{\nu_{ij}} = n_j, \quad \frac{\Delta F_{ij}}{\nu_{ij}} = F_j, \quad 1.6$$

где индекс *i* соответствует веществу, а индекс *j* – реакции.

Тогда, имея в виду, что каждое из веществ может участвовать в нескольких реакциях ($\Delta n_i = \sum \Delta n_{ij}$), получим:

$$n_i = n_{i,0} + \sum \nu_{ij} n_j \quad F_i = F_{i,0} + \sum \nu_{ij} F_j . \quad 1.7$$

Зная начальные условия и n_i (или F_i) для ключевых веществ, находим вначале по уравнениям 1.5 полноту реакций n_j или F_j и затем полный состав реакционной массы. Отметим, что при обратимых реакциях с единственным независимым превращением и одним ключевым веществом справедливы уравнения баланса, выведенные ранее для простых реакций.

Безразмерные характеристики материального баланса реакций

В химии и технологии большое значение имеют безразмерные характеристики материального баланса:

- ☐ степень конверсии,
- ☐ селективность,
- ☐ выход.

Степень конверсии (X_A) – доля прореагировавшего исходного реагента относительно его начального количества:

$$X_A = \frac{m_{A,0} - m_A}{m_{A,0}} = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = \frac{F_{A,0} - F_A}{F_{A,0}} . \quad 1.8$$

Степень конверсии может изменяться от 0 до 1, но ее нередко выражают в процентах, умножая правые части предыдущих выражений на 100.

Обычно степень конверсии определяют по основному исходному реагенту А, но ее можно аналогично рассчитать и для любого другого реагента (Y):

$$X_Y = \frac{(n_{Y,0} - n_Y)}{n_{Y,0}} . \quad 1.9$$

В разных процессах химической технологии степень конверсии изменяется от 4 – 5 и почти до 100 %.

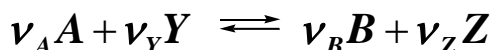
Из уравнения 1.8 следует:

$$n_A = n_{A,0}(1 - X_A) \quad F_A = F_{A,0}(1 - X_A) . \quad 1.10$$

Последнее уравнение может быть представлено в дифференциальной форме:

$$dn_A = -n_{A,0}dX_A; \quad dF_A = -F_{A,0}dX_A. \quad 1.11$$

Для простых и обратимых реакций, когда имеется единственное независимое превращение и одно ключевое вещество, степень конверсии – достаточная характеристика материального баланса. Действительно, зная $n_{i,0}(F_{i,0})$ и X_A , легко рассчитать n_A и F_A по уравнению 1.10, $n(F)$ по формуле 1.3 и затем все $n_i(F_i)$ по уравнению 1.4. Кроме того, для любой простой или обратимой реакции



легко вывести зависимость $n_i(F_i)$ от $n_{A,0}(F_{A,0})$ и степени конверсии основного реагента X_A :

$$F_B = F_{B,0} + \frac{\nu_B}{\nu_A} (F_A - F_{A,0}) = F_{B,0} + \frac{\nu_B}{|\nu_A|} F_{A,0} X_A, \quad 1.12$$

$$n_B = n_{B,0} + \frac{\nu_B}{|\nu_A|} n_{A,0} X_A, \quad 1.13$$

$$F_Z = F_{Z,0} + \frac{\nu_Z}{|\nu_A|} F_{A,0} X_A, \quad 1.14$$

$$F_Y = F_{Y,0} + \frac{\nu_Y}{\nu_A} (F_A - F_{A,0}) = F_{Y,0} - \frac{\nu_Y}{\nu_A} F_{A,0} X_A, \quad 1.15$$

где $|\nu_A|$ – абсолютное значение стехиометрического коэффициента при A .

Для сложных реакций, имеющих более одного ключевого вещества, степень конверсии показывает лишь долю превращенного реагента, но не дает представления о направлениях его превращения, которые определяются *селективностью* и *выходом*.

Селективность (Φ_i^A) – доля (или процент) превращенного исходного реагента, пошедшая на образование данного продукта.

При этом всегда учитывают только химические превращения в реакторе, исключая какие-либо иные потери веществ (кроме их расходования на образование побочных продуктов).

Иначе, **селективность** – это отношение количества полученного продукта к его теоретическому количеству, которое могло бы образоваться из превращенного реагента при отсутствии побочных реакций и потерь.

Теоретическое количество легко рассчитать по суммарной реакции образования данного продукта из исходных реагентов, применяя к ней уравнения КЗ:

$$(n_i - n_{i,0})_{теор} = \frac{v'_i}{v'_A} (n_A - n_{A,0}) = \frac{v'_i}{|v'_A|} n_{A,0} X_A. \quad 1.16$$

Тогда получим выражение для селективности:

$$\Phi_i^A = \frac{n_i - n_{i,0}}{\frac{v'_i}{|v'_A|} n_{A,0} X_A} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{v'_i}{|v'_A|} F_{A,0} X_A}, \quad 1.17$$

в котором двойной индекс при Φ_i^A означает, что селективность определена для продукта i по основному реагенту A . Аналогичным образом ее можно выразить и по другому реагенту. Когда исходное вещество является единственным или известно, по какому из реагентов определяется селективность, индекс A (или Y) может быть опущен. Выражение вида:

$$\frac{n_i - n_{i,0}}{v'_i / v'_A} = \frac{|v'_A|}{v'_i} (n_i - n_{i,0}) \quad 1.18$$

соответствует количеству исходного реагента, израсходованному на образование данного вещества i .

Очевидно, что их сумма для всех ключевых веществ будет равна $F_{A,0} X_A$, откуда вытекает соотношение:

$$\sum \Phi_i^A = 1. \quad 1.19$$

Селективность по целевому продукту показывает долю полезно использованного сырья; она является важной характеристикой катализаторов, условий проведения процесса и типа реакторов. На практике селективность по целевому продукту изменяется от 50–60 до 100 %, причем повышение селективности – одна из важнейших задач химической технологии.

Выход – это неоднозначное понятие. Иногда под ним понимают абсолютное количество полученного продукта (в г, кг, моль и кмоль), но чаще выход выражают в долях единицы или в процентах на взятое сырье. Кроме того, выход применяют для характеристики систем разного масштаба – только реакционного аппарата (**химический выход**), какого-либо узла производства или

технологической схемы в целом, когда учитывают не только расход сырья на химические реакции, но и различные потери (*технологический выход*). В основном органическом синтезе принято применять понятие только химического выхода.

Химический выход (x_i^A) равен мольному количеству полученного продукта i , отнесенному к его теоретическому количеству. Следовательно, выражение для выхода легко получить из формулы 1.17 при $X_A = 1$:

$$x_i^A = \frac{n_i - n_{i,0}}{\frac{v_i'}{|v_A'|} n_{A,0}} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{v_i'}{|v_A'|} F_{A,0}}. \quad 1.20$$

Из формул 1.17 и 1.20 вытекает, что выход равен произведению селективности на степень конверсии:

$$x_i^A = \Phi_i^A X_A. \quad 1.21$$

При этом сумма выходов веществ по основному реагенту A , с учетом уравнения 1.19, равна степени конверсии этого реагента:

$$\sum x_i^A = \sum \Phi_i^A X_A = X_A. \quad 1.22$$

Из уравнения 1.20 мольные количества или потоки продуктов можно выразить через их выходы:

$$n_i = n_{i,0} + \frac{v_i'}{|v_A'|} n_{A,0} x_i^A, \quad 1.23$$

$$F_i = F_{i,0} + \frac{v_i'}{|v_A'|} F_{A,0} x_i^A,$$

$$dn_i = \frac{v_i'}{|v_A'|} n_{A,0} dx_i^A, \quad dF_i = \frac{v_i'}{|v_A'|} F_{A,0} dx_i^A. \quad 1.24$$

Последние уравнения широко используют в химической кинетике и при расчете реакторов.

Таким образом, при расчете материальных балансов процесса все или часть исходных данных (за исключением $n_{i,0}$ или $F_{i,0}$) может быть задана безразмерными характеристиками – **степенью конверсии, селективностью или выходом**. Используя выведенные уравнения рассчитывают **мольные количества** или **потоки** всех веществ и составляют **таблицу материального баланса**.

Парциальные молярные балансы. На безразмерных характеристиках реакций основаны расчеты так называемых **парциальных молярных балансов**, составляемых на 1 моль основного исходного реагента A . При этом начальный состав смеси также выражают через безразмерные величины, а именно, через мольные соотношения других веществ, в том числе инертных, к основному реагенту A :

$$\beta_i = \frac{n_{i,0}}{n_{A,0}} = \frac{F_{i,0}}{F_{A,0}}. \quad 1.25$$

Безразмерные формы уравнений баланса составляют по независимым суммарным реакциям, деля выражения 1.5 на $n_{A,0}$ ($F_{A,0}$):

$$\frac{n_i}{n_{A,0}} = \beta_i + \sum \frac{\nu_{ij} n_j}{n_{A,0}}, \quad 1.26$$

$$\frac{F_i}{F_{A,0}} = \beta_i + \sum \frac{\nu_{ij} F_j}{F_{A,0}}, \quad 1.27$$

$$\text{где} \quad \frac{F_j}{F_{A,0}} = \frac{\Delta F_{ij}}{\nu_{ij} F_{A,0}} = \frac{\Delta F_{Aj}}{|\nu'_{Aj}| F_{A,0}}. \quad 1.28$$

Величина $\Delta F_{Aj} / (|\nu'_{Aj}| F_{A,0})$ есть **степень полноты** или **частная степень конверсии** основного реагента по данной суммарной реакции и обозначается как x_j , изменяющаяся от 0 до 1. Если какое-либо ключевое вещество образуется только по этой реакции, тогда

$$x_j = \frac{|\nu'_{Aj}|}{\nu_{ij}}, \quad \frac{\Delta F_{ij}}{F_{A,0}} = \frac{\Delta F_{Aj}}{F_{A,0}} = x_j^A, \quad 1.29$$

т.е. его выход равен степени полноты реакции. Следовательно, уравнение парциального молярного баланса может быть представлено в виде:

$$\frac{n_i}{n_{A,0}} = \frac{F_i}{F_{A,0}} = \beta_i + \sum \frac{v'_{ij}}{|v'_{Aj}|} x_j. \quad 1.30$$

Концентрации, парциальные давления и мольные доли

Кроме мольных количеств или потоков веществ и безразмерных характеристик баланса важное значение имеют **концентрации, парциальные давления и мольные доли**, на которых основаны расчеты в термодинамике и кинетике реакций, а также химических реакторов.

Концентрация соответственно для периодических и непрерывных процессов определяется как отношение мольного количества (мольного потока) вещества к объему V (к объемному потоку W), в котором равномерно распределено данное вещество:

$$C_i = \frac{n_i}{V}, \quad C_i = \frac{F_i}{W}. \quad 1.31$$

При этом объем V (л или $м^3$) и объемный поток W (л или $м^3$ в секунду, минуту или час), особенно для газофазных реакций, необходимо привести к давлению и температуре в реакторе, учитывая объем всех компонентов системы, в том числе разбавителей.

Нередко объем или объемный поток остаются постоянными во время реакции. Это типично для жидкофазных процессов, а для газофазных встречается в тех случаях, когда реакция протекает при постоянных общем давлении и температуре без изменения числа молей веществ или без промежуточного разбавления смеси. Для таких процессов справедливы концентрационные зависимости всех выведенных ранее уравнений материального баланса и формул для расчета безразмерных характеристик реакций, т.е. в эти уравнения вместо $n_i(F_i)$ можно подставлять C_i .

Для идеальных газов их концентрации пропорциональны парциальным давлениям ($P_i = C_i RT$), и, следовательно, те же уравнения подходят и для парциальных давлений веществ. При этом последние являются более удобной характеристикой состояния газа, так как при постоянном общем давлении они, в отличие от концентраций, не зависят от температуры.

Более сложные соотношения существуют для реакций, протекающих с изменением объема. В жидкофазных процессах это бывает при разложении жидкого вещества с образованием летучих продуктов. Тогда объем жидкой фазы в любой момент реакции находят с помощью коэффициента изменения объема ε по уравнению:

$$V = V_0(1 + \varepsilon z), \quad 1.32$$

где V_0 и V – начальный и текущий объемы; z – функция, от которой зависит изменение объема (например, степень конверсии или число присоединившихся молей газа). При этом коэффициент изменения объема ε определяется выражением:

$$\varepsilon = \frac{(V_{z=1} - V_0)}{V_0} \quad 1.33$$

и является положительным при увеличении объема смеси во время реакции и отрицательным при его уменьшении. Тогда текущая концентрация вещества равна:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{V_0(1 + \varepsilon z)}. \quad 1.34$$

Для газофазных процессов изменение объема наблюдается вследствие неравенства числа молей веществ во время реакции. Его можно учитывать с помощью введенных выше коэффициентов изменения объема, которые для газообразного состояния веществ зависят от начального и конечного числа молей смеси:

$$\varepsilon = \frac{\sum F_{\text{кон}} - \sum F_{\text{нач}}}{\sum F_{\text{нач}}}. \quad 1.35$$

Особенно удобно использовать коэффициенты изменения объема для простых и обратимых реакций:

$$C_i = \frac{n_i}{V_0(1 + \varepsilon X_A)} = \frac{F_i}{W_0(1 + \varepsilon X_A)}. \quad 1.36$$

При подстановке F_i как функции $F_{A,0}$ и X_A оказывается, что C_i выражается через начальную концентрацию ($C_{A,0} = F_{A,0}/W_0$). Например, для реакции $A \rightarrow B + Z$ можно записать:

$$C_A = \frac{F_{A,0}(1 - X_A)}{W_0(1 + \varepsilon X_A)} = C_{A,0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon X_A}, \quad 1.37$$

$$C_B = C_{A,0} \frac{X_A}{1 + \varepsilon X_A} \quad \text{и т.д.} \quad 1.38$$

Последние уравнения справедливы при $T = \text{const}$. Из-за пропорциональности концентраций парциальным давлениям можно записать соотношения, не зависящие от температуры:

$$P_A = P_{A,0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon X_A}, \quad 1.39$$

$$P_B = P_{A,0} \frac{X_A}{1 + \varepsilon X_A} \quad \text{и т.д.} \quad 1.40$$

Более общий способ расчета парциальных давлений состоит в использовании **мольных долей** веществ, которые находят из парциальных молярных балансов:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i/n_{A,0}}{\sum n_i/n_{A,0}} = \frac{\beta_i + \sum (\nu'_{ij}/|\nu'_{Aj}|)x_j}{\beta_0 + \sum (\beta_i + \sum (\nu'_{ij}/|\nu'_{Aj}|))x_j}, \quad 1.41$$

где β_0 – мольное соотношение инертных разбавителей и основного реагента A в исходной смеси. После этого парциальные давления вычисляют по формуле:

$$P_i = N_i P_{\text{общ}}, \quad 1.42$$

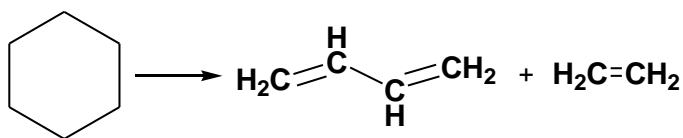
где $P_{\text{общ}}$ – общее давление смеси.

Вопросы для самоконтроля

1. В каких единицах измеряются количества веществ в химической технологии?
2. В чем различие в представлении количеств веществ в периодических и непрерывных процессах?
3. Сформулируйте закон действующих масс. Что такое стехиометрия?
4. Охарактеризуйте «простую» реакцию.
5. Что такое полнота реакции? Приведите математические выражения полноты реакции для непрерывного и периодического процессов.
6. С каким знаком берутся стехиометрические коэффициенты для расчета полноты реакции?

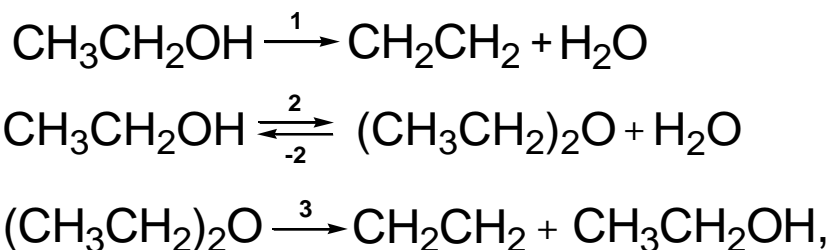
7. Охарактеризуйте сложные реакции. В чем принципиальные отличия простых и сложных реакций?
 8. Дайте определения: основной реагент, целевой продукт, основная реакция, побочная реакция?
 9. Что такое стехиометрически независимые реакции?
 10. Можно ли рассматривать уравнения стехиометрически зависимых реакций как алгебраические уравнения?
 11. Каким образом осуществляется переход от системы стехиометрически зависимых реакций к стехиометрически независимым реакциям?
 12. Дайте определение: что такое степень конверсии? Приведите уравнения для расчета степени конверсии при периодическом и непрерывном способах производства.
 13. Для простой реакции вывести зависимость $n_i(F_i)$ от $n_{A,0}(F_{A,0})$ и степени конверсии основного реагента X_A .
 14. Что такое селективность? Приведите уравнения для расчета селективности при периодическом и непрерывном способах производства.
 15. Что означает двойной индекс при Φ_i^A ?
 16. В чем отличие v_i' от v_i ?
 17. Чему равна сумма селективностей для всех ключевых веществ?
 18. Что такое химический выход? Приведите уравнения для расчета выхода при периодическом и непрерывном способах производства.
 19. Приведите математические соотношения, связывающие степень конверсии, селективность и выход. Почему эти величины являются безразмерными?
 20. Какие фундаментальные законы положены в основу составления материального баланса химико-технологических процессов?
 21. Охарактеризуйте парциальные молярные балансы.
 22. Что такое концентрации, парциальные давления и мольные доли? Приведите уравнения для их расчета.
 23. Зависит ли концентрация веществ от давления в газофазном процессе?
- Примеры контрольных заданий

1. Для реакции $2A + Y = B + Z$ рассчитать n_B , если $\Delta n_A = 300$ кмоль.
2. Для реакции $A + Y = 2B + Z$ рассчитать F_B , если $\Delta F_A = 200$ кмоль/ч.
3. Рассчитать n_A , если $n_{A,0} = 100$ кмоль и $X_A = 75\%$.
4. Для реакций $A + Y = B + Z$ и $A + C = D$ рассчитать Φ_D^A , если $\Phi_B^A = 0,8$.
5. Рассчитать выход вещества B, если $X_A = 0,8$, а $\Phi_B^A = 0,4$.
6. Составить материальный баланс реакции расщепления циклогексана в бутadiен-1,3 и этилен полагая, что реакция является простой.



В начальный момент в реакционной массе содержалось 8,5 кмоль циклогексана, а после завершения реакции 2,1 кмоль исходного вещества.

7. При дегидратации этанола, протекающей по следующим уравнениям:



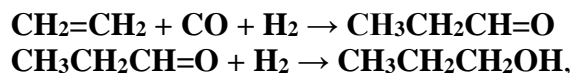
его начальный мольный поток $F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=1000$ кмоль/ч, $F_{\text{C}_2\text{H}_4}=300$ кмоль/ч и $F_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}}=200$ кмоль/ч. Рассчитать материальный баланс процесса, степень конверсии этанола, селективности и выходы этилена и диэтилового эфира.

8. Составить материальный баланс процесса гидрирования бензола в циклогексан, протекающего при температуре 500 К и давлении 25 МПа по следующей схеме последовательно-параллельных реакций:



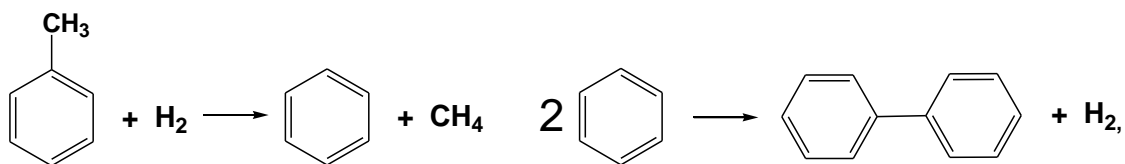
если производительность по циклогексану 3500 кг/ч, исходное молярное соотношение водорода к бензолу 10,7, степень превращения бензола 95 %, селективность процесса в циклогексан по бензолу 93 %.

9. Составить материальный баланс гидроформилирования этилена в пропионовый альдегид, протекающего при температуре 450 К и давлении 30 МПа по следующей схеме последовательно-параллельных реакций:



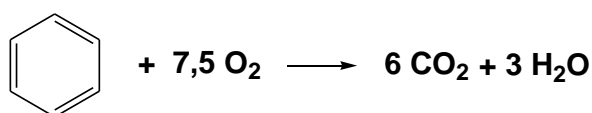
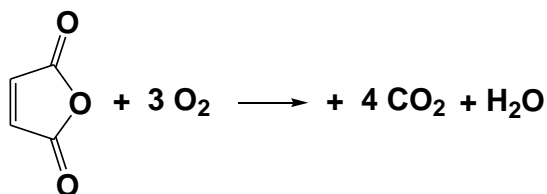
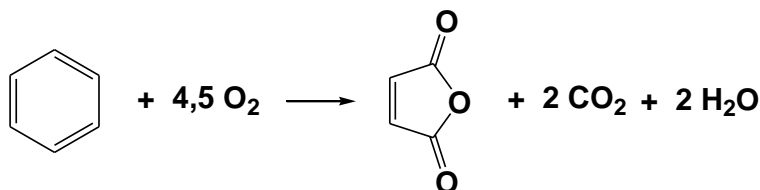
если производительность по альдегиду 3500 кг/час, исходное соотношение компонентов эквимолекулярное, степень превращения этилена 85 %, селективность процесса в целевой продукт по этилену 95 %.

10. Составить материальный баланс процесса гидродеалкилирования 1500 кг/ч толуола в бензол, протекающего в паровой фазе при температуре 1000К и давлении 5 МПа по следующей схеме последовательно-параллельных реакций:



если процесс идет при 5,2-кратном мольном избытке водорода до степени превращения толуола 80,7 % с селективностью в целевой продукт по толуолу 95 %.

11. Составить материальный баланс процесса синтеза малеинового ангидрида гетерогенно-каталитическим окислением бензола, протекающего при 700 К в соответствии со следующей схемой последовательно-параллельных реакций:



Определить селективность процесса в целевой продукт по бензолу, если выход целевого продукта x , процесс протекает при мольном потоке бензола, равном F_{A0} , начальном мольном соотношении кислорода воздуха и бензола, равном P , до степени превращения бензола X_A .

Номер варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$x, \%$	75	65	77	74	62	79	78	76	73	69	72	68
$F_{A0}, \text{кмоль/ч}$	300	200	220	240	250	260	280	320	340	350	360	380
P	19	20	20,5	21	19	20	20,5	21	19,8	21,5	21,3	19
$X_A, \%$	95	03,8	94,5	95,5	93,5	96,5	97,5	89	95	94	96	94,7
Номер варианта	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
$x, \%$	81	80	73	72	83	75,1	71,8	72,6	73,5	74,1	75,5	76
$F_{A0}, \text{кмоль/ч}$	100	120	140	160	180	210	230	270	290	310	330	370
P	19	20	20,5	21	19,8	21,5	21,3	19	20	20,5	21	19,8
$X_A, \%$	91	89,9	22,5	93,5	91,5	89,5	94,5	95	95,2	95,3	94	13,8

2. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Основные определения химической термодинамики

Химическая термодинамика – раздел физической химии, в котором изучаются превращения различных видов энергии, сопровождающие всевозможные химические процессы. Объектами исследования химической термодинамики являются только макроскопические системы. Только в таких системах можно оперировать понятиями *температура, давление, теплота*.

Термодинамическая система — выделяемая (реально или мысленно) для изучения макроскопическая физическая система, состоящая из большого числа частиц и не требующая для своего описания привлечения микроскопических характеристик отдельных частиц.

Термодинамические системы могут быть *открытыми*, т.е. обмениваться энергией и веществом с окружающей средой; *закрытыми*, в которых невозможен обмен веществом, но возможен энергией.

Системы бывают *гомогенными* (однофазными), если между частями системы нет поверхностей раздела, и *гетерогенными*, если имеются поверхности раздела. При этом совокупность однородных частей системы, ограниченная поверхностью, называется *фазой*.

Совокупность физических и химических свойств системы называется *состоянием системы*. В термодинамике рассматриваются обычно те свойства, которые можно выразить через измеряемые на опыте величины, так называемые *параметры состояния*: температуру (Т); давление (р); объем (V); концентрации (С). Параметры состояния связаны между собой *уравнением состояния*. Например, для идеального газа – уравнением Менделеева – Клапейрона.

Термодинамические свойства разделяют на *экстенсивные*, которые пропорциональны массе системы (например, объем, теплоемкость, внутренняя энергия) и *интенсивные*, не зависящие от массы (молярный объем, температура, давление).

Если в термодинамической системе изменяется во времени хотя бы одно из термодинамических свойств, значит в ней протекает *термодинамический процесс*. Он может протекать *самопроизвольно*, без затраты энергии извне (например, диффузия, растворение веществ) или *несамопроизвольно* (выделение газов на электродах при электролизе, разделение воздуха на кислород и азот). Кроме того, термодинамические процессы разделяют на *равновесные* (квазистатические) и *неравновесные* (неквазистатические). Под равновесным процессом понимают такой, который протекает бесконечно медленно через непрерывный ряд состояний, близких к равновесным. Полезная работа в равновесном процессе максимальна, а затраченная – минимальна.

Если ход прямого и обратного процессов совпадает, и в системе, и в окружающей среде не наблюдается никаких изменений, то процесс является *термодинамически обратимым*.

Если к системе подвести какое-либо количество тепла, то оно пойдет на изменение внутренней энергии системы и совершение работы.

Математическая запись закона имеет вид:

$$Q = \Delta U + W,$$

2.1

где Q – количество теплоты; U – внутренняя энергия; W – работа.
Для бесконечно малых приращений:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + p dV + \delta W', \quad 2.2$$

где $p dV$ – работа расширения; W' – другие виды работ (электрическая, поверхностная и т.д.).

Если другие виды работ отсутствуют, то функция $H = U + pV$ называется *энтальпией*. Так как U является функцией состояния, а изменения параметров p и V зависят от их начальных и конечных значений, то H также функция состояния. Для изолированной системы $Q = 0$ и $W = 0$, так как обмен энергией в любой форме с окружающей средой отсутствует ($dU = 0$ и $U = \text{const}$), то есть *запас внутренней энергии изолированной системы есть величина постоянная*.

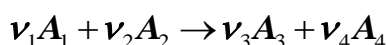
Закон Гесса. Тепловой эффект химической реакции

Тепловым эффектом химической реакции называют количество теплоты, которое выделяется (поглощается) при следующих условиях:

- реакция совершает один пробег;
- давление или объем постоянны;
- все другие виды работ, кроме работы расширения, отсутствуют;
- продукты реакции имеют ту же температуру, что и исходные вещества.

Так как внутренняя энергия и энтальпия являются функциями состояния, то *тепловой эффект химической реакции не зависит от пути процесса (промежуточных стадий), а определяется только начальным и конечным состояниями системы (закон Гесса)*.

Для реакции



стандартный тепловой эффект вычисляется по уравнениям:

$$\Delta_r H_{298}^0 = [\nu_3 \Delta_f H_{298}^0(A_3) + \nu_4 \Delta_f H_{298}^0(A_4)] - [\nu_1 \Delta_f H_{298}^0(A_1) + \nu_2 \Delta_f H_{298}^0(A_2)], \quad 2.3$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = [\nu_1 \Delta_b H_{298}^0(A_1) + \nu_2 \Delta_b H_{298}^0(A_2)] - [\nu_3 \Delta_b H_{298}^0(A_3) + \nu_4 \Delta_b H_{298}^0(A_4)], \quad 2.4$$

где $\Delta_f H_{298}^0(A_i)$ энтальпия образования и $\Delta_b H_{298}^0(A_i)$ теплота сгорания A_i вещества.

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Уравнения Кирхгофа

Для расчетов необходимо знать значения теплоемкостей веществ при различной температуре. Теоретические расчеты теплоемкости для реальных веществ дают только приближенные значения, поэтому зачастую теплоемкости определяют экспериментально и представляют их зависимости от температуры в виде интерполяционных степенных уравнений вида:

$$C_p = a + bT + cT^2 \text{ — для органических веществ,} \quad 2.5$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} \text{ — для неорганических веществ.} \quad 2.6$$

Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции при постоянном давлении равен изменению изобарной теплоемкости реагирующих веществ:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_T^0}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p. \quad 2.7$$

Аналогичным образом можно получить уравнение для температурного коэффициента теплового эффекта реакции при постоянном объеме в дифференциальной и интегральной формах:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r U_T^0}{\partial T} \right)_v = \Delta_r C_v, \quad 2.8$$

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT. \quad 2.9$$

Эти уравнения называются уравнениями Кирхгофа. В соответствии с данными уравнениями влияние температуры на тепловой эффект обуславливается знаком величины изменения теплоемкости (рис. 2). При условии $\Delta_r C_p > 0$ температурный коэффициент теплового эффект положителен, что означает возрастание теплового эффекта с ростом температуры (кривая 1); при условии $\Delta_r C_p < 0$ температурный коэффициент теплового эффекта отрицателен, что означает уменьшение теплового эффекта с ростом температуры (кривая 2); тепловой эффект реакции не зависит от температуры (прямая 3) при условии $\Delta_r C_p = 0$.

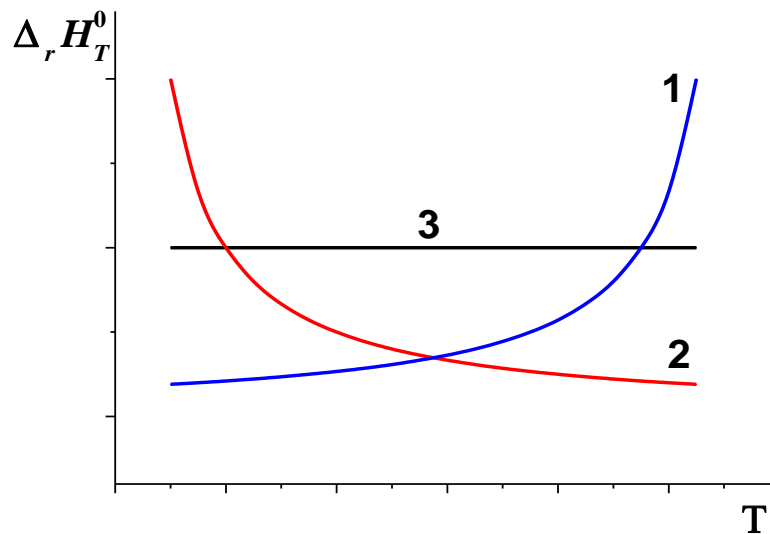


Рис. 2. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры при условии: 1 - $\Delta_r C_p > 0$; 2 - $\Delta_r C_p < 0$; 3 - $\Delta_r C_p = 0$

Второй закон термодинамики. Энтропия

Первый закон термодинамики позволяет составлять энергетические балансы термодинамических процессов, но не позволяет судить о возможности или невозможности того или иного процесса. Для этого используют *второй закон термодинамики*, который, так же как и первый, является постулатом и применим для макросистем.

Имеются различные формулировки данного закона, которые являются эквивалентными, либо следуют одна из другой.

Математическое выражение второго закона термодинамики:

для равновесных процессов $dS = \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T}$, для неравновесных $dS > \frac{\delta Q_{\text{неравн}}}{T}$.

Если неравновесный процесс протекает в изолированной системе, то $\delta Q = 0$, $U = \text{const}$, $V = \text{const}$, и из уравнения следует, что

$$(dS)_{U,V} > 0 \text{ или } (\Delta S)_{U,V} > 0.$$

Когда в результате неравновесного процесса изолированная система придет в состояние равновесия, энтропия ее достигнет максимума, и условиями равновесия в соответствии с уравнением будут:

$$(dS)_{U,V} = 0; (d^2 S)_{U,V} = 0; (\Delta S)_{U,V} = 0.$$

Таким образом, изменение энтропии может служить критерием направленности и равновесия термодинамических процессов в изолированной системе.

Третий закон термодинамики. Абсолютное значение энтропии

Предположим, что какое-либо вещество при абсолютном нуле находится в виде правильного кристалла и его энтропия равна нулю. Мысленно проведем процесс, постепенно переводя данное вещество в газообразное состояние при произвольно выбранной температуре T при стандартном давлении. При этом с веществом произойдет ряд фазовых превращений. Общее изменение энтропии будет складываться из суммы изменения энтропий за счет нагревания вещества до температуры фазового перехода и изменения за счет фазового превращения.

$$S_T^0 = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_p^{тв} dT}{T} + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_p^{жс} dT}{T} + \frac{\Delta H_{кип}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_p^z dT}{T}, \quad 2.10$$

где $C_p^{тв}, C_p^{жс}, C_p^z$ – теплоемкости вещества соответственно в твердом, жидком и газообразном состояниях; $\Delta H_{пл}, \Delta H_{кип}$ – теплоты плавления и кипения соответственно при температурах плавления ($T_{пл}$) и кипения ($T_{кип}$).

Для расчета абсолютного значения энтропии по уравнению необходимо иметь данные по зависимостям теплоемкостей вещества в различных агрегатных состояниях от температуры. Если в твердом состоянии вещество переходит из одной кристаллической модификации в другую, то необходимо учитывать изменение энтропии этого процесса.

Термодинамические потенциалы. Характеристические функции

На основании математических выражений первого и второго законов термодинамики можно получить следующее объединенное выражение:

$$TdS \geq dU + pdV + \delta W'. \quad 2.11$$

В уравнении знак равенства справедлив для равновесных, а неравенства – для неравновесных процессов. Выразим величину полезной работы:

$$\delta W' \leq TdS - dU - pdV. \quad 2.12$$

Из данного уравнения следует, что *существуют такие функции состояния системы, убыль которых равняется максимальной полезной работе при условии постоянства определенной пары термодинамических параметров.*

Такие функции называют **термодинамическими потенциалами** системы.

Функции состояния, посредством которых или их производных по соответствующим параметрам можно просто и в явном виде выразить термодинамические свойства системы (табл. 1), называют **характеристическими функциями**.

Термодинамические потенциалы также являются характеристическими функциями:

$$\delta W' \leq TdS - dU - pdV.$$

Таблица 1. Характеристические функции системы

Const	Функция состояния	Полный дифференциал	Т/Д потенциал	Характеристические функции
V, S	U	$dU = TdS - pdV$	$\delta W' = -(dU)_{V,S}$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V; p = \left(-\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$
P, S	H	$dH = TdS + Vdp$	$\delta W' = -(dH)_{P,S}$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P; p = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$
V, T	A	$dA = -SdT - pdV$	$\delta W' = -(dA)_{V,T}$	$S = \left(-\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V; p = \left(-\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$
P, T	G	$dG = -SdT + Vdp$	$\delta W' = -(dG)_{P,T}$	$S = \left(-\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P; V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$

Если в изолированной системе критерием направленности самопроизвольного процесса и равновесия является изменение энтропии, то в закрытых системах – величина полезной работы. Действительно, при осуществлении любого процесса полезная работа является положительной. Максимальная полезная работа приобретает свойство функции состояния при следующих условиях:

$$T, V = \text{const} \quad \delta W' = -dA; \quad T, p = \text{const} \quad \delta W' = -dG.$$

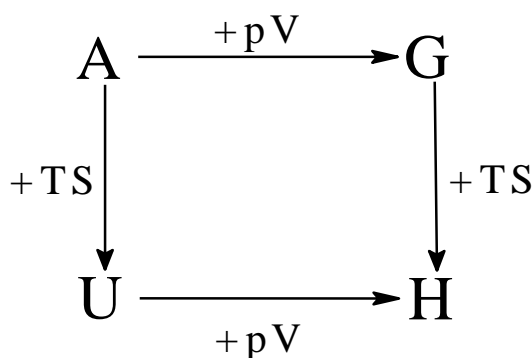
Следовательно, при самопроизвольном протекании процесса в закрытой системе термодинамические потенциалы – энергии Гиббса и Гельмгольца – при постоянстве соответствующих параметров должны уменьшаться, а при достижении равновесия – достигать минимальной величины.

Таким образом, критериями самопроизвольного протекания процессов в реальных системах в стандартных условиях являются неравенства:

$$(dA)_{V,T} < 0 \text{ или } (\Delta A)_{V,T} < 0, \\ (dG)_{P,T} < 0 \text{ или } (\Delta G)_{P,T} < 0.$$

Критерии равновесия:

$$(dA)_{V,T} = 0 \quad (d^2 A)_{V,T} > 0, \\ (dG)_{P,T} = 0 \quad (d^2 G)_{P,T} > 0.$$



При протекании многих процессов количества веществ в системе изменяются. Это происходит, например, при фазовых превращениях или в химических реакциях. В таких процессах термодинамические потенциалы (энергии Гиббса или Гельмгольца) представляют собой функции не только температуры, давления или объема, но и количества веществ:

$$G = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i),$$

где n_1, n_2, \dots, n_i – количества компонентов в системе.

Частные производные энергии Гиббса по количествам компонентов в уравнении называют **химическими потенциалами**:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad (dG)_{p, T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i. \quad 2.13$$

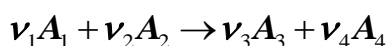
Из последнего выражения следует, что *химический потенциал i -го компонента равен приращению энергии Гиббса при добавлении одного моля этого компонента к большому объему системы при постоянных температуре и давлении.*

Термин «большой объем системы» означает, что состав системы практически не изменяется после добавления одного моля компонента.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{p}_i. \quad 2.14$$

Химическое равновесие. Закон действующих масс

Допустим, что между веществами, находящимися в газообразном состоянии, протекает реакция согласно стехиометрическому уравнению:



В общем виде для i -го компонента реакционной смеси можно записать:

$$dn_i = \pm \nu_i d\zeta, \quad 2.15$$

где ζ – число пробегов реакции, аналогично полноте реакции \mathbf{n} .

Подставим выражение в уравнение для изменения энергии Гиббса:

$$(dG)_{p,T} = \left(\sum_i \mu_i dn_i \right)_{p,T} = \sum_i (\mu_i \nu_i) d\zeta. \quad 2.16$$

В момент установления равновесия: $(dG)_{p,T} = 0; d\zeta \neq 0$, отсюда

$$\sum_i (\mu_i \nu_i) = 0 \text{ или } \sum_i (\mu_i^0 + RT \ln \bar{p}_i) \nu_i = 0.$$

После соответствующих математических преобразований получаем:

$$e^{-\frac{\sum \mu_i^0 \nu_i}{RT}} = \frac{\bar{p}_3^{\nu_3} \bar{p}_4^{\nu_4}}{\bar{p}_1^{\nu_1} \bar{p}_2^{\nu_2}} = \prod \bar{p}_i^{\nu_i}. \quad 2.17$$

Окончательное математическое выражение закона действующих масс для процессов, протекающих в газовой фазе, примет вид:

$$K^0 = \prod \bar{p}_i^{\nu_i}, \quad 2.18$$

где K^0 – стандартная термодинамическая константа равновесия.

Практические константы могут быть выражены:

$$K_p = \prod \bar{p}_i^{\nu_i} = K^0 p_0^{\Delta_r \nu}, \quad 2.19$$

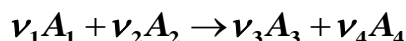
$$K_C = \prod \bar{C}_i^{\nu_i} = K^0 \left(\frac{p_0}{RT} \right)^{\Delta_r \nu}, \quad 2.20$$

$$K_x = \prod \bar{x}_i^{\nu_i} = K^0 \tilde{p}_{общ}^{-\Delta_r \nu}, \quad 2.21$$

где $\Delta_r \nu$ – изменение числа моль газообразных веществ в ходе одного пробега реакции.

Уравнения изотермы и изобары химической реакции

Если реакция:



совершила один пробег при постоянных давлении и температуре, то изменение энергии Гиббса будет равно:

$$(\Delta_r G)_{p,T} = \sum_i (\mu_i \nu_i) = \sum_i (\mu_i^0 + RT \ln \tilde{p}_i) \nu_i = \sum_i (\mu_i^0 \nu_i) + RT \ln \tilde{p}_i^{\nu_i}. \quad 2.22$$

Из физического смысла константы равновесия следует:

$$\sum_i (\mu_i^0 \nu_i) = -RT \ln K_{\tilde{p}}^0. \quad 2.23$$

После подстановки этого выражения в предыдущее уравнение получаем:

$$(\Delta_r G)_{p,T} = -RT \ln K_{\tilde{p}}^0 + RT \ln \prod \tilde{p}_i^{\nu_i}. \quad 2.24$$

Данное уравнение называется *уравнением изотермы химической реакции Вант-Гоффа*.

Оно позволяет вычислить изменение энергии Гиббса и, тем самым, определить направление протекания химической реакции, если известны числовые значения стандартной константы равновесия и парциальные давления реагентов в начале реакции.

Из уравнения Вант-Гоффа следует, что если соблюдается соотношение

$$K_{\tilde{p}}^0 > \prod \tilde{p}_i^{\nu_i}, \quad 2.25$$

то изменение энергии Гиббса имеет отрицательное значение, и реакция при заданных начальных давлениях реагентов будет протекать в прямом направлении, слева направо. При обратном соотношении изменение энергии Гиббса имеет положительное значение, и реакция при заданных начальных давлениях реагентов будет протекать в обратном направлении, справа налево.

Если в момент смешения относительные парциальные давления реагентов равны единице, то уравнение преобразуется в следующее:

$$(\Delta_r G)_T = -RT \ln K_{\tilde{p}}^0. \quad 2.26$$

Последнее уравнение называется *уравнением нормального сродства*.

Для оценки влияния температуры на химическое равновесие продифференцируем уравнение изотермы по температуре при постоянстве давления:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_p = -R \ln K_p^0 - RT \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_p + R \ln \prod \tilde{p}_i^{\nu_i}. \quad 2.27$$

Подставим выражение в уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - RT \ln K_p^0 - RT^2 \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_p + RT \ln \prod \tilde{p}_i^{\nu_i}. \quad 2.28$$

Приравняем правые части уравнения Вант-Гоффа и Гиббса-Гельмгольца:

$$-RT \ln K_p^0 + RT \ln \prod \tilde{p}_i^{\nu_i} = \Delta_r H^0 - RT \ln K_p^0 - RT^2 \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_p + RT \ln \prod \tilde{p}_i^{\nu_i}. \quad 2.29$$

После сокращения подобных членов и преобразования получаем *уравнение изобары химической реакции*:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^0}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}. \quad 2.30$$

Согласно полученному уравнению влияние температуры на равновесие определяется знаком теплового эффекта. Если реакция экзотермическая, то есть $\Delta_r H^0 < 0$, то производная, стоящая в левой части уравнения, отрицательна, и константа равновесия уменьшается с ростом температуры. Если же $\Delta_r H^0 > 0$, реакция эндотермическая, то константа равновесия увеличивается с ростом температуры. При $\Delta_r H^0 = 0$ константа равновесия от температуры не зависит.

Если известна константа равновесия при какой-либо температуре и известен тепловой эффект реакции, то в небольшом интервале температур, считая тепловой эффект не зависящим от температуры, можно рассчитать константу равновесия при любой другой температуре. Для этого необходимо проинтегрировать уравнение изобары при постоянном давлении.

Влияние давления на равновесие химической реакции

Влияние давления на равновесие химической реакции можно рассмотреть, используя уравнение связи между стандартной термодинамической константой, выраженной через парциальные давления, и константой, выраженной через молярные доли. Для этого запишем последнее в следующей форме:

$$K_x^0 = \frac{K_p^0}{\tilde{p}_{общ}^{\Delta\nu}}. \quad 2.31$$

Из уравнения следует, что если реакция протекает с увеличением количества газообразных компонентов, $\Delta\nu > 0$, то при повышении давления K_x^0 уменьшается, так как K_p^0 от давления не зависит. Это означает сдвиг равновесия в сторону исходных веществ. Напротив, если реакция протекает с уменьшением количества газообразных веществ, то при увеличении давления сдвиг равновесия произойдет в сторону продуктов реакции. Если количества газообразных исходных веществ и продуктов реакции равны, изменение давления не влияет на положение равновесия.

Иногда в реакционную систему вводят добавки инертного газа. Для анализа влияния этой добавки можно использовать следующее уравнение:

$$K_x^0 = \frac{\bar{x}_3^{\nu_3} \bar{x}_4^{\nu_4}}{\bar{x}_1^{\nu_1} \bar{x}_2^{\nu_2}} = \frac{\bar{n}_3^{\nu_3} \bar{n}_4^{\nu_4}}{\bar{n}_1^{\nu_1} \bar{n}_2^{\nu_2}} \cdot \frac{1}{(\sum n_i)^{\Delta\nu}}. \quad 2.32$$

При добавлении инертного газа к реакционной смеси, находящейся в равновесии, при постоянных общем давлении и температуре общее количество компонентов ($\sum n_i$) увеличивается. При протекании реакции с увеличением количества газообразных компонентов $\Delta\nu > 0$ количество продуктов реакции в соответствии с данным уравнением должно увеличиваться. Так как константа равновесия не изменяется, равновесие сдвигается в сторону продуктов реакции. При протекании реакции с уменьшением количества газообразных веществ $\Delta\nu < 0$ при добавлении инертного газа равновесие будет сдвигаться в сторону исходных веществ. При равенстве количеств продуктов и исходных веществ добавка инертного газа не влияет на равновесие.

Эти уравнения позволяют количественно оценить влияние описанных факторов на равновесие.

Для качественной оценки направления сдвига равновесия в химической реакции пользуются принципом Ле Шателье – Брауна:

если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, в системе происходит такое смещение равновесия, которое ослабляет это воздействие.

При повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, при понижении температуры – в направлении экзотермической реакции.

При повышении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ (исходных или продуктов) с меньшим объемом; при понижении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ с большим объемом.

При повышении концентрации одного из исходных веществ равновесие сдвигается в направлении образования продуктов реакции; при повышении концентрации одного из продуктов реакции равновесие сдвигается в направлении образования исходных веществ.

Вопросы для самоконтроля

1. Что изучает химическая термодинамика?
2. В чем различие открытых, закрытых и изолированных термодинамических систем?
3. Что такое состояние системы и параметры состояния?
4. Приведите примеры уравнений состояния.
5. Как подразделяются термодинамические процессы?
6. Приведите формулировку закона Гесса.
7. Что такое тепловой эффект химической реакции?
8. Приведите уравнения для вычисления стандартного теплового эффекта.
9. В чем отличие стандартной энтальпии образования от стандартной энтальпии сгорания?
10. Сформулируйте первый закон термодинамики.

3. КИНЕТИКА ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика – это учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени.

Химическая кинетика устанавливает:

временные закономерности протекания химических реакций;
связь между скоростью реакции и условиями ее проведения;
выявляет факторы, влияющие на скорость и направление химических реакций.

Важнейшими задачами химической кинетики являются: выяснение механизма химических превращений, взаимосвязи между скоростью химической реакции и строением молекул реагирующих веществ; изучение элементарных реакций с участием активных частиц: свободных атомов и радикалов, ионов и ион–радикалов, возбужденных молекул и др.

Конечной целью кинетического исследования является составление кинетической модели процесса, которая представляет собой систему кинетических уравнений, характеризующих состояния реакционной системы при определенных условиях (давление, температура, объем и т.д.). Полученные сведения о кинетической модели служат основой при разработке оптимального режима химико-технологического процесса.

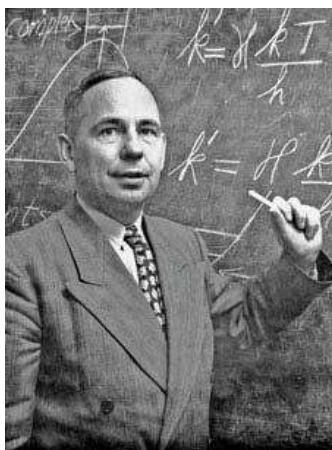
Основоположниками химической кинетики признаны Вант-Гофф, Аррениус, Эйринг, Поляни.



Якоб Хендрик Вант-Гофф (нидерл. Jacobus Henricus (Henry) van 't Hoff; 1852–1911, Роттердам) — голландский химик, первый лауреат Нобелевской премии по химии 1901 г.



Св́анте А́вгуст Арр́ениус (швед. Svante August Arrhenius; 1859—1927, имение Вейк) – выдающийся шведский физико-химик и астрофизик, лауреат Нобелевской премии по химии 1903 г.

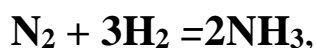


Э́йринг (Eyring) Генри (1901–1981), американский физикохимик. Область изучения — квантовая химия и химическая кинетика. Один из создателей теории абсолютных скоростей реакций. Ввел в химию термин «активированный комплекс».



Поляни (Polanyi) Майкл (1891–1976). Основные работы посвящены физической химии, прежде всего химической кинетике и изучению кристаллических структур.

Химическую реакцию принято записывать в форме *стехиометрического уравнения*. Последнее представляет собой простейшее отношение числа молекул реагентов и продуктов и является *количественным соотношением между исходными реагентами и продуктами*. Нельзя считать, что стехиометрическое уравнение обязательно отражает механизм молекулярного процесса между реагентами. Стехиометрическое уравнение для производства аммиака по Габеру имеет вид:

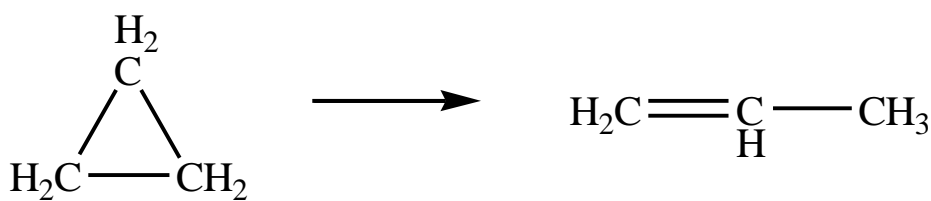


но это вовсе не означает, что три молекулы водорода и одна азота, одновременно сталкиваясь, дают две молекулы аммиака.

Молекулярность. Число молекул реагентов, участвующих в простой реакции, состоящей из одного элементарного акта, называется *молекулярностью*. Большинство элементарных реакций имеет молекулярность один или два, хотя некоторые реакции происходят путем одновременного столкновения трех молекул и, в очень редких случаях, в растворах молекулярность равна четырем.

Применение термина *молекулярность* не ограничивается процессами с участием стабильных молекул, но распространяется и на реакции атомов, свободных радикалов и ионов. Термин *молекулярность* предназначен исключительно для описания процессов, происходящих в одну элементарную стадию.

Если реакция — сложная, установление молекулярности необходимо для каждой элементарной стадии. В зависимости от числа исходных частиц, участвующих в элементарном акте, говорят о разной молекулярности реакции. В *мономолекулярной реакции* участвует одна частица и молекулярность равна единице. Например, реакция изомеризации:



В бимолекулярной реакции взаимодействуют две одинаковые или неодинаковые молекулы реагентов с образованием одной или нескольких молекул продукта. Молекулярность равна двум.



В тримолекулярной реакции одновременно происходит столкновение трех молекул с образованием продукта. Такие реакции встречаются крайне редко. Молекулярность равна трем.



Кинетическое уравнение

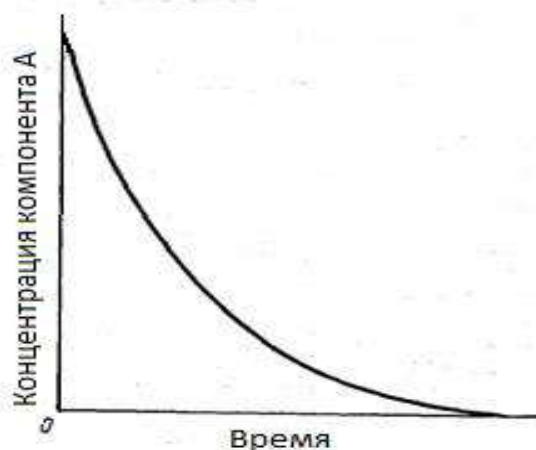
Рассмотрим химическую реакцию разложения реагента А на два продукта В и С:



В процессе реакции концентрация реагента А уменьшается, а продуктов В и С — возрастает. Скорость реакции в момент времени t задается тангенсом угла

наклона кривой.

Типичная кинетическая кривая зависимости концентраций реагента А от



времени представлена на рис. 3.

Рис. 3. Кинетическая кривая зависимости концентрации реагента А от времени

При рассмотрении кинетики химических реакций в закрытой системе обычно изучают на опыте зависимость концентрации какого-либо компонента от времени и изображают эту зависимость в виде графика, который называется *кинетической кривой*.

$$v = -\frac{d[A]}{dt}, \quad v = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}, \quad 3.1$$

v – скорость реакции, кмоль/м³с.

Скорость реакции равна скорости уменьшения концентрации реагента А во времени. Кроме того, скорость реакции определяется так же, как скорость увеличения концентрации продуктов В или С во времени. Скорость реакции зависит от концентраций реагентов, поэтому одновременно с уменьшением концентрации А снижается и скорость реакции.

Соотношение между скоростью и концентрацией называют *кинетическим уравнением*:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n, \quad 3.2$$

где k – константа скорости; n – порядок реакции.

Константа скорости реакции не зависит от концентрации продуктов.

Методы обработки экспериментальных данных

Экспериментальное исследование кинетики реакции состоит в измерении скорости убыли исходных веществ или появления продуктов реакции при данной температуре и установлении зависимости скорости реакции от концентрации этих веществ.

Существуют два метода обработки экспериментальных данных, полученных в ходе измерения, – интегральный и дифференциальный.

Интегральный метод : задаются каким-либо кинетическим уравнением, его интегрируют и проверяют соответствие данных, полученных с помощью этого уравнения с экспериментальными. Если кинетическое уравнение подходит под описание экспериментальных данных, то оно выбрано верно. Например, если получилась прямая, то по тангенсу ее угла наклона находят константу скорости реакции. Однако данный метод не позволяет определить дробные порядки реакции.

Дифференциальный метод: основан на измерении скорости реакции определением наклона касательных кривых зависимости концентрации от времени. Тангенсы углов к этим касательным являются характеристикой скорости при данном времени.

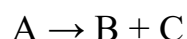
Порядок реакции

Если зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ записывается в виде:

$v = k[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2}...[A_l]^{n_l}$, величины n_i ($i=1, 2, ..., l$) принято называть *порядком реакции* относительно вещества A_i .

Общий порядок реакции есть сумма показателей степени $n_1 + n_2 + n_3 + ...$, где порядок относительно реагента A_1 – n_1 , относительно A_2 – n_2 , относительно A_3 – n_3 и т. д., называемый частным порядком по реагенту.

Рассмотрим реакцию:



Если для этой реакции экспериментально найдено, что скорость пропорциональна концентрации реагента А, то реакция называется реакцией *первого порядка*, так как

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]. \quad 3.3$$

Если скорость пропорциональна квадрату концентрации реагента А, то реакция называется реакцией *второго порядка*, так как

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2. \quad 3.4$$

Константа скорости химического процесса – это коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении, записанный в соответствии с

законом действующих масс, равный максимальной скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

Единицы измерения константы скорости зависят от порядка реакции. Так, для реакций первого порядка константа скорости измеряется в единицах $[\text{время}]^{-1}$.

Для реакции второго порядка – $[\text{концентрация}]^{-1} \cdot [\text{время}]^{-1}$, например $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

В общем случае константа скорости реакции n-го порядка измеряется в единицах $[\text{концентрация}]^{1-n} \cdot [\text{время}]^{-1}$. Следовательно, для реакции нулевого порядка типичная размерность $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, для реакции третьего порядка — $\text{дм}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Константы скорости реакций разных порядков являются разными физическими величинами и сопоставление их абсолютных значений не имеет смысла.

Кинетические уравнения, записанные в виде 3.2:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n, \text{ являются дифференциальными.}$$

Дифференциальные уравнения показывают, как меняется скорость реакции с изменением концентраций реагентов.

Интегральные кинетические уравнения дают соотношение между константой скорости и скоростью химического превращения. Вид уравнения зависит от порядка реакции.

Некоторые простые кинетические уравнения приведены в табл. 2.

Таблица 2. Кинетические уравнения реакций первого, второго и третьего порядков

Порядок реакции	Кинетический закон в дифференциальной форме	Кинетический закон в интегральной форме	Типичные единицы измерения константы скорости
0	$dx/dt=k$	$kt = x$	$\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$
1	$dx/dt=k(a-x)$	$kt=\ln a/(a-x)$	с^{-1}
2	$dx/dt=k(a-x)^2$	$kt=x/a(a-x)$	$\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
2	$dx/dt=k(a-x)(b-x)$	$kt=[1/(a-b)]\ln[b(a-x)/a(b-x)]$	$\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
3	$dx/dt=k(a-x)^3$	$kt=1/2(a-x)^2-1/2a^2$	$\text{дм}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

Время полупревращения, $\tau_{1/2}$ - это время, необходимое для уменьшения концентрации реагента вдвое.

Кинетические уравнения первого порядка

Рассмотрим реакцию:



Пусть a — начальная концентрация реагента А; x — уменьшение ее за время t . Тогда концентрация А в момент t равна $a - x$. Выражение для скорости реакции примет вид:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}, \quad 3.5$$

и кинетическое уравнение $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$ можно записать как $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ (дифференциальное кинетическое уравнение первого порядка).

Интегрированием последнего уравнения получаем *интегральное кинетическое уравнение первого порядка*:

$$kt = \ln\left(\frac{a}{a-x}\right). \quad 3.6$$

Определение константы скорости реакции первого порядка

Выразим константу скорости реакции из уравнения 3.6:

$$k = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) \quad 3.7$$

или, используя десятичный логарифм, получим:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg\left(\frac{a}{a-x}\right). \quad 3.8$$

Метод подстановки. Зная значения $a - x$, то есть текущие концентрации реагента А в разные моменты времени t , полученные величины подставляют в уравнение 3.7 или 3.8 и определяют среднее значение константы скорости.

Графический метод. Из уравнения 3.8 видно, что для реакции первого порядка зависимость $\lg\left(\frac{a}{a-x}\right)$ от t должна представлять собой прямую с тангенсом угла наклона, равным $k/2,303$. Уравнение 3.8 можно также преобразовать к виду:

$$\lg(a-x) = \lg a - \frac{kt}{2,303}. \quad 3.9$$

Зависимость $\lg(a-x)$ от t будет линейной с тангенсом угла наклона, равным $-k/2,303$.

Строится график в координатах $[\lg(a-x), t]$. Константа скорости определяется из угла наклона полученной прямой (рис. 4).

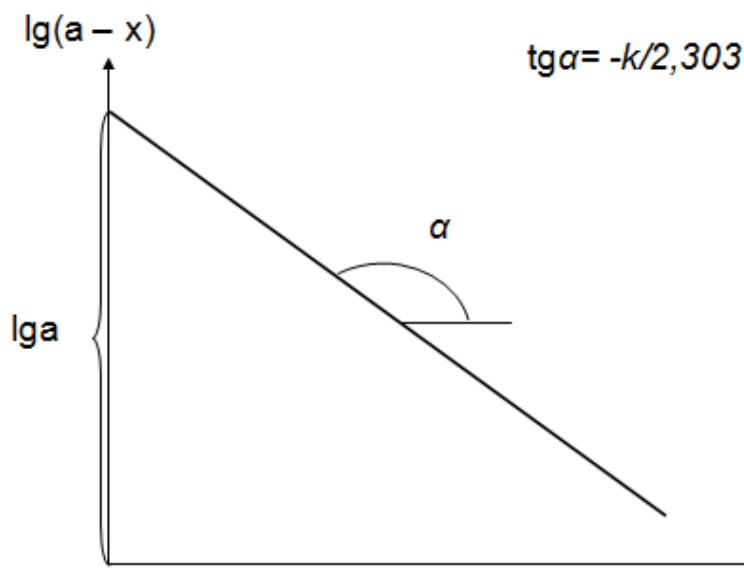


Рис. 4. Зависимость $\lg(a-x)$ от t для реакции первого порядка

Кинетические уравнения второго порядка

Рассмотрим реакцию: $A + B \rightarrow \text{Продукты}$.

Пусть начальные концентрации реагентов А и В равны соответственно a и b . Пусть x — уменьшение концентраций реагентов А и В за время t . Тогда в момент t концентрации А и В равны $a-x$ и $b-x$. Кинетическое уравнение

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad 3.10$$

принимает вид дифференциального кинетического уравнения второго порядка:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x). \quad 3.11$$

Интегрированием последнего уравнения получаем:

$$kt = \frac{\ln(a-x) - \ln(b-x)}{a-b} + \text{const}, \quad 3.12$$

где $\text{const} = \frac{\ln a / b}{a-b}$.

Подстановка const в уравнение дает интегральное кинетическое уравнение второго порядка

$$kt = \frac{1}{a-b} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]. \quad 3.13$$

Определение константы скорости реакции второго порядка. Выразим константу скорости реакции из уравнения:

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]. \quad 3.14$$

Метод подстановки. Константу скорости рассчитывают путем подстановки экспериментальных значений $a-x$ и $b-x$, установленных в разные моменты t , в уравнение. Если получаемые при этом значения k постоянны в пределах ошибки эксперимента, то принимают, что реакция подчиняется кинетическому уравнению второго порядка.

Графический метод. Для реакции второго порядка уравнение можно преобразовать к виду

$$\lg \left(\frac{a-x}{b-x} \right) = -\lg \frac{b}{a} + \frac{k(a-b)}{2,303} t. \quad 3.15$$

Зависимость $\lg(a-x)/(b-x)$ от t должна быть линейной с тангенсом угла наклона, равным $k(a-b)/2,303$, из которого можно найти k (рис. 5).

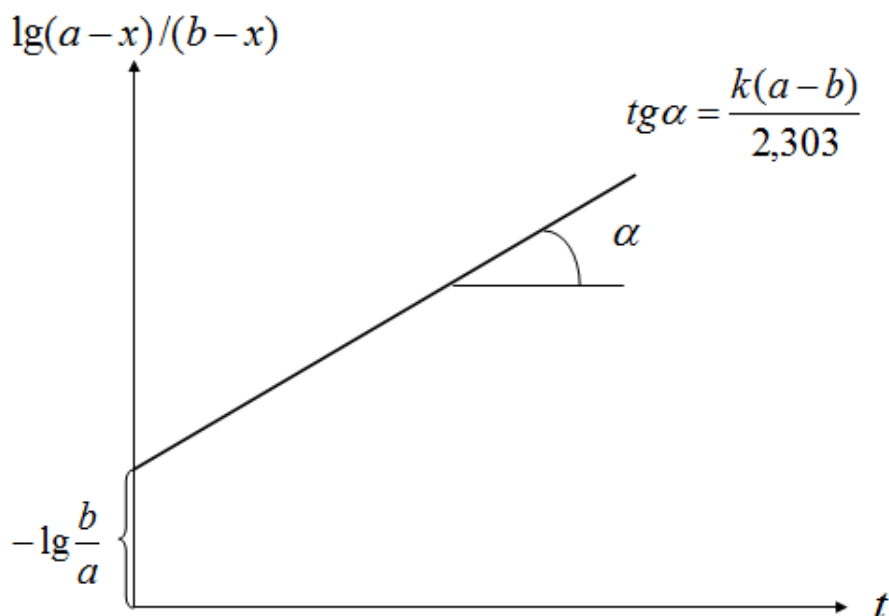
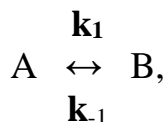


Рис. 5. Зависимость $\lg(a-x)/(b-x)$ от t для реакции второго порядка

Кинетика сложных реакций

Большинство реакций являются сложными и состоят из нескольких элементарных стадий. При этом все многообразие сложных реакций можно свести к комбинации нескольких типов опорных сложных реакций, а именно *двусторонних (обратимых), параллельных и последовательных реакций*.

Двусторонние (обратимые) реакции. Рассмотрим обратимую реакцию первого порядка



где k_1 и k_{-1} — константы скорости соответственно прямой и обратной реакций.

Пусть a — начальная концентрация реагента А, x — уменьшение концентрации А за время t и x_e — уменьшение концентрации А при достижении равновесия. Тогда концентрации реагентов А и В составляют:

Реагент	Концентрации		
	начальные	в момент t	равновесные
А	a	$a-x$	$a-x_e$
В	0	x	x_e

Скорость реакции определяется уравнением:

$$v = \frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_{-1})(C_A - \overline{C_A}), \quad 3.16$$

где $\overline{C_A}$ — равновесная концентрация вещества А.

Интегрирование кинетического уравнения при начальных условиях $C_A = C_{A,0}$ и $t=0$ приводит к следующему выражению:

$$\ln \frac{C_{A_0} - \overline{C_A}}{C_A - \overline{C_A}} = (k_1 + k_{-1})t. \quad 3.17$$

Полученное соотношение можно записать в виде:

$$\ln(C_A - \overline{C_A}) = \ln(C_{A_0} - \overline{C_A}) - (k_1 + k_{-1})t. \quad 3.18$$

Таким образом, при обратимой реакции должна соблюдаться линейная зависимость $\ln(C_A - \overline{C_A})$.

Определив из экспериментальных данных равновесные значения $\overline{C_A}$ и $\overline{C_B}$ можно вычислить константу равновесия:

$$K_c = \frac{\overline{C_B}}{\overline{C_{A_0} + C_{B_0} - C_B}} = \frac{C_{A_0} + C_{B_0} - \overline{C_A}}{\overline{C_A}}. \quad 3.19$$

По значениям величины $(k_1 + k_{-1})$ и K_c можно вычислить k_1 и k_{-1} :

$$k_1 = \frac{K_c}{1 + K_c} (k_1 + k_{-1}) - \text{константа скорости прямой реакции,}$$

$$k_{-1} = \frac{k_1 + k_{-1}}{1 + K_c} - \text{константа скорости обратной реакции.}$$

Последовательные реакции. Рассмотрим две последовательные реакции первого порядка:



Кинетика процесса описывается системой двух дифференциальных уравнений:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A, \quad 3.20$$

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_P. \quad 3.21$$

$$\text{При этом } C_A + C_P + C_B = C_{A_0}.$$

Интегрированием уравнения 3.20 при начальных условиях $C_A = C_{A,0}$ и $t=0$ получают зависимость изменения концентрации исходного реагента A во времени:

$$C_A = C_{A_0} e^{-k_1 t} \text{ или } \ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = k_1 t. \quad 3.22$$

Таким образом, в координатах $\ln(C_{A,0}/C_A) - t$ определяют значение константы скорости k_1 как тангенс угла наклона.

Подстановка выражения 3.22 в дифференциальное уравнение 3.21 приводит к уравнению:

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_{A_0} e^{-k_1 t} - k_2 C_P. \quad 3.23$$

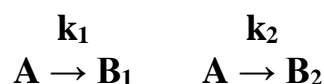
При интегрировании полученного дифференциального уравнения при начальных условиях ($C_P=0$, $C_A=C_{A,0}$ и $t=0$) получают зависимость накопления промежуточного продукта P во времени:

$$C_P = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad 3.24$$

С помощью уравнения материального баланса и кинетических уравнений для A и P 3.20 и 3.21 находят выражение для конечного продукта B :

$$C_B = C_{A_0} - \frac{k_2 C_{A_0}}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}. \quad 3.25$$

Параллельные реакции. Рассмотрим две параллельные реакции первого порядка, в которых вещество A одновременно превращается по двум направлениям:



Дифференциальное уравнение для вещества A имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A. \quad 3.26$$

Интегрирование этого уравнения ($C_A=C_{A,0}$ и $t=0$) приводит к выражению:

$$C_A = C_{A_0} e^{-(k_1+k_2)t}. \quad 3.27$$

Дифференциальные уравнения для продуктов B_1 и B_2 имеют следующий вид:

$$\frac{dC_{B_1}}{dt} = k_1 C_A = k_1 C_{A_0} e^{-(k_1+k_2)t}, \quad 3.28$$

$$\frac{dC_{B_2}}{dt} = k_2 C_A = k_2 C_{A_0} e^{-(k_1+k_2)t}. \quad 3.29$$

Интегрирование этих уравнений соответственно при начальных условиях ($C_{B1}=0$, $C_{B2}=0$ и $t=0$) приводит к выражениям:

$$C_{B_1} = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}), \quad 3.30$$

$$C_{B_2} = \frac{k_2 C_{A_0}}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}). \quad 3.31$$

Таким образом, для химического процесса, протекающего по схеме параллельных реакций, соотношения концентраций продуктов реакции C_{B1} и C_{B2} в любой момент времени постоянно и равно k_1/k_2 . Доля продукта B_1 в продуктах реакции определяется величиной $k_1/(k_1+k_2)$.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое химическая кинетика?
2. Назовите важнейшие задачи химической кинетики.
3. Что такое молекулярность реакции?
4. Что такое кинетическое уравнение и что оно характеризует?
5. Охарактеризуйте суть интегрального и дифференциального методов обработки экспериментальных данных.
6. Что такое порядок реакции. Каким образом его находят?
7. Что такое константа скорости реакции? Зависит ли она от концентрации продуктов?
8. В каких единицах измеряется константа скорости n-го порядка?
9. Дифференциальные и интегральные кинетические уравнения. Какие зависимости они отражают?
10. Что характеризует время полупревращения?
11. Какими методами определяются константы скорости реакции первого порядка.
12. Приведите вывод дифференциального и интегрального кинетических уравнений второго порядка.
13. Раскройте суть метода подстановки и графического метода в определении константы скорости реакции второго порядка.
14. Выведите интегральное кинетическое уравнение третьего порядка.
15. Что такое сложные реакции? Охарактеризуйте обратимые, параллельные и последовательные реакции.
16. Что такое равновесная концентрация вещества и чем она отличается от начальной?
17. Какая зависимость существует между константой равновесия и константами прямой и обратной реакции?

18. Приведите вывод уравнения для определения константы равновесия по кинетическим экспериментальным данным.

19. Охарактеризуйте кинетику процесса последовательных реакций первого порядка.

20. Приведите дифференциальные и интегральные формы уравнений, характеризующих параллельные реакции первого порядка. Чем определяется соотношение концентраций продуктов параллельных реакций?

Примеры контрольных заданий

По представленным кинетическим данным определить порядок реакции и привести кинетическое уравнение.

Варианты заданий.

1. Реакция $A + Y = B$

$C_{A,0} = 4,0$ моль/л

$C_{Y,0} = 0,2$ моль/л

t , мин	3	6	9	12	15	18	24	30
c_Y , моль/л:	0,190	0,180	0,167	0,146	0,129	0,105	0,0632	0,0355

2. Реакция $A + Y = B$

$C_{A,0} = 4,0$ моль/л

$C_{Y,0} = 0,6$ моль/л

t	1,4	2,8	4,2	5,6	7,0	8,4	11,2	14
c_Y	0,559	0,569	0,524	0,501	0,405	0,339	0,206	0,101

3. Реакция $A + Y = B$

$C_{A,0} = 1,0$ моль/л

$C_{Y,0} = 0,4$ моль/л

t	9	18	27	36	45	54	90
c_Y	0,399	0,396	0,379	0,352	0,348	0,316	0,136

4. Реакция $A + Y = B + Z$

$C_{A,0} = 4,0$ моль/л

$C_{Y,0} = 0,02$ моль/л

t , мин	4	8	12	16	20	24	32	40
$c_Y \cdot 10^2$, моль/л:	1,87	1,68	1,47	1,34	1,18	1,02	0,728	0,463

5. Реакция $A + Y = B + Z$

$C_{A,0} = 4,0$ моль/л

$C_{Y,0} = 0,06$ моль/л

t	9	18	27	36	45	54	72	90
$c_Y \cdot 10^2$	5,39	4,66	4,29	3,62	3,34	2,77	1,90	1,12

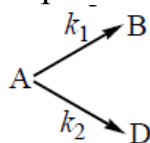
6. Реакция $A + Y = B + Z$

$C_{A,0} = 1,0$ моль/л

$C_{Y,0} = 0,04$ моль/л

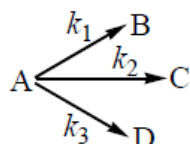
t	:	:	:	:	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70
$c_{\text{A}} \cdot 10^2$:	:	:	:	3,60	3,29	2,84	2,48	2,18	1,91	1,61	1,33	1,04	0,782

7. В необратимых параллельных реакциях первого порядка



выход вещества В равен 67 %, а время превращения вещества А на 1/3 равно 9 минутам. Найдите k_1 и k_2 .

8. Реакция разложения вещества А может протекать параллельно по трём направлениям:



Концентрации продуктов в смеси через 10 мин после начала реакции были равны: $[B] = 1,6$ моль л^{-1} , $[C] = 3,6$ моль л^{-1} , $[D] = 7,8$ моль л^{-1} . Определите константы скорости k_1 , k_2 и k_3 , если период полураспада вещества А равен 8 мин.

4. КАТАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

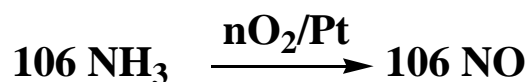
В настоящее время каталитические процессы широко используются в органическом синтезе (реакции гидрирования, восстановления и т.д., которые проводят на Ni-, Pt-, Pd-катализаторах). В основном органическом и нефтехимическом синтезе широко используются каталитические методы: гидроформилирование, гидроксикарбоксилирование, полимеризация, диспропорционирование (метатезис), окисление, синтезы на основе CO и H_2 и др. Считается, что до 80 % современных технологических процессов являются каталитическими.

Катализ – изменение скорости химической реакции при воздействии веществ (**катализаторов**) (Кат), которые участвуют в реакции, но не входят в состав готовых продуктов.

Катализатор не находится в стехиометрическом соотношении с продуктами и реагентами, он регенерируется после каждого элементарного цикла превращений.

В зависимости от того, ускоряет Кат реакцию или замедляет, различают **положительный** и **отрицательный катализ**. Причем термин **катализатор** относят к веществам, ускоряющим реакцию, а вещества, замедляющие ее, называют **ингибиторами**. В том случае, когда действие на реакцию оказывают промежуточные или конечные продукты, процесс называют **автокаталитическим**.

Характерно, что небольшие количества Кат ускоряют превращения больших количеств реагирующих веществ. Так, на одной части Pt-Кат способны окислиться 106 частей аммиака.



Различают: *гомогенный* и *гетерогенный катализ*.

При гомогенном катализе Кат и реагирующие вещества находятся в одной фазе. При гетерогенном – Кат образует самостоятельную фазу, отделенную границей раздела от фазы, в которой находятся реагирующие вещества.

Гетерогенно-гомогенный катализ: реакция начинается на поверхности твердого Кат, а затем продолжается в объеме.

Межфазный катализ – катализ на границе двух несмешивающихся жидкостей. При этом роль Кат состоит в переносе реагентов между фазами.

Микрогетерогенный катализ – катализ коллоидными частицами в жидкой фазе (мицеллы ПАВ).

Исключительную роль в процессах, протекающих в живых организмах, играет **ферментативный катализ**, обусловленный действием ферментов.

Эффективность катализатора часто характеризуют «числом оборотов», а именно числом молей реагентов n , превращенных одним молем Кат в секунду.

Катализаторы	n (моль реаг.)/(моль кат.·с)
Нуклеофильные	$10^{-7} \div 10^{-2}$
Металлокомплексные	$1 \div 10^4$
Ферменты	$10^2 \div 10^5$

Важным компонентом промышленных Кат являются **активаторы (промоторы)** – вещества, добавление которых к Кат в малых количествах увеличивает его активность, селективность, устойчивость.

Если промотор добавляется к катализатору в больших количествах (десятки процентов) или он сам по себе каталитически активен, то такой катализатор является **смешанным**.

Вещества, воздействие которых приводит к уменьшению активности Кат, называются **каталитическими ядами** (ингибиторами).

Общие закономерности катализа

Все каталитические процессы – самопроизвольные реакции, протекающие в направлении убыли энергии Гиббса. **При этом катализатор не смещает положения равновесия химической реакции**, но ускоряет как прямую, так и обратную реакции. В этом случае положение равновесия достигается быстрее, чем в случае некаталитической реакции.

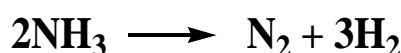
Если возможно протекание нескольких реакций одновременно, то Кат не обязательно ускоряет термодинамически выгодную реакцию. Например, пропилен в присутствии смешанного катализатора $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ окисляется до акролеина, а в присутствии Co_2O_4 окисляется полностью.



Мерой селективности (избирательности) действия Кат является отношение скорости реакции, ведущей к накоплению i -го продукта, к суммарной скорости превращения исходных веществ во всех возможных реакциях j :

$$\text{Селективность} = \frac{V_i}{\sum_{j=1}^n V_j}.$$

Энергия активации каталитической реакции значительно меньше, чем для той же реакции без катализатора. Например, энергия активации некатализируемой реакции



равна 300, а катализируемой (Pt) 150 кДж/моль.

Уменьшение энергии активации объясняется тем, что при катализе реакция протекает по иному пути, который складывается из элементарных стадий с меньшими энергиями активации, чем в случае некаталитической реакции.

Рассмотрим реакцию $A \rightarrow B$, протекающую без катализатора и в присутствии катализатора K . Пусть некаталитическая реакция протекает через переходное состояние $TS0$ (AB^\ddagger) и характеризуется энергией активации ΔE_0 (рис. 6).

В присутствии Кат эта реакция может протекать как **одностадийный**, так и **стадийный процесс** (рис. 7).

Одностадийные процессы катализа (ассоциативные, слитные) протекают по схеме:



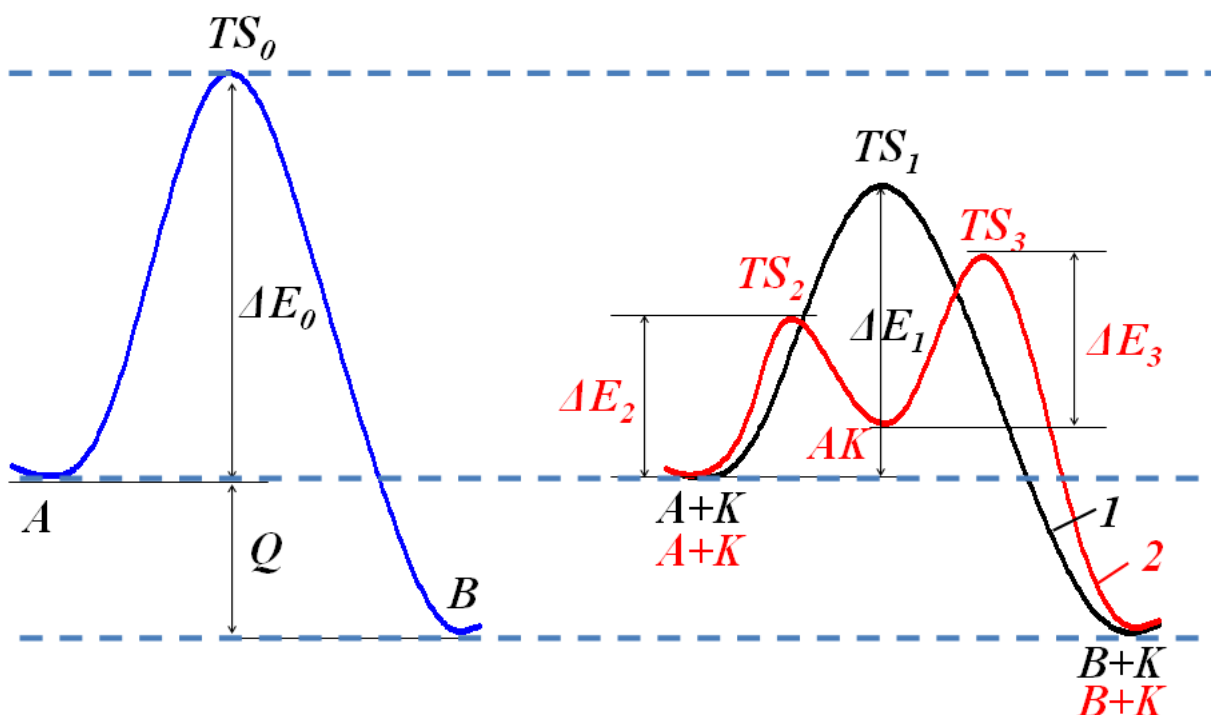


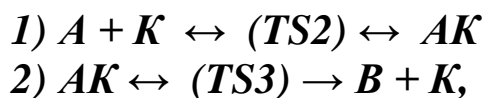
Рис. 6. Реакция $A \rightarrow B$ без Кат

Рис. 7. Реакция $A \rightarrow B$ в присутствии Кат:

1 – одностадийный механизм;
2 – двухстадийный механизм

В этом случае Кат K не образует устойчивых промежуточных соединений с реагентами, но входит в активированный комплекс TS_1 (AK^\ddagger). Реакция проходит с преодолением одного активационного барьера, разделяющего начальное и конечное состояния системы, т.е. как и некаталитическая реакция, но с меньшим значением энергии активации ($\Delta E_1 < \Delta E_0$) (рис. 7, кривая 1).

При стадийном механизме катализа реакция $A \rightarrow B$ заменяется совокупностью стадий:



где AK устойчивое промежуточное соединение реагента A и катализатора K . Первая стадия протекает с преодолением активационного барьера (ΔE_2 , TS_2), разделяющего начальное состояние системы и AK , вторая – (ΔE_3 , TS_3) характеризует превращение AK в продукт B (рис.7, кривая 2). Такой механизм является двухстадийным.

Энергии активации обеих стадий меньше, чем в случае реакции без катализатора.

$$(\Delta E_2, \Delta E_3 < \Delta E_0)$$

Независимо от механизма катализа (стадийного или слитного) каталитическая реакция протекает всегда с более низкой энергией активации по сравнению с некаталитической реакцией.

Таким образом, *катализ – избирательное ускорение одного из термодинамически возможных направлений реакции в присутствии веществ (катализаторов), многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с молекулами субстрата и восстанавливающих свой химический состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.*

В органическом синтезе широкое применение нашли как гомогенные (гомогенный катализ), так и гетерогенные (гетерогенный катализ) Кат.

4.1. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

При гомогенном катализе Кат и реагирующие вещества находятся в одной фазе.

Различают следующие виды гомогенного катализа:

- кислотно-основный;
- металлокомплексный;
- окислительно-восстановительный;
- гомогенный газофазный;
- ферментативный.

Гомогенный кислотный и основной катализ

В настоящее время катализ с участием кислот и оснований широко используется в многотоннажном органическом синтезе и нефтепереработке. Это алкилирование олефинами и изомеризация парафиновых и ароматических углеводородов, полимеризация непредельных соединений, галогенирование, гидролиз, сульфирование, нитрование и т.д.

В качестве кислотных катализаторов в воде и водно-органических растворителях используют протонные кислоты (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , PhSO_3H и др.), в неводных растворителях апротонные кислоты (AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 и др.) или сверхкислоты (HF-SbF_5 , $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ и др.).

В основном катализе в водных, водно-органических и органических средах в качестве катализаторов используются оксиды и гидроксиды щелочных металлов, амины (как правило третичные, пиридин, имидазол), а также галогенид-, карбонат- и фосфат-анионы.

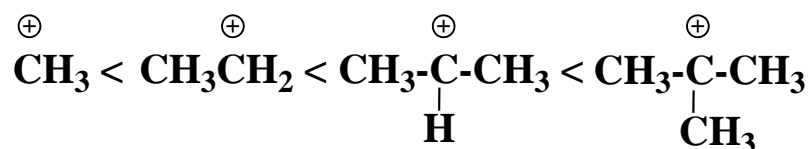
В реакциях, катализируемых кислотами и основаниями, основными промежуточными частицами являются *карбкатионы* и *карбанионы*.

Карбкатионы - это органические ионы с положительным зарядом, локализованным на атоме углерода с четным числом электронов. Положительный заряд карбкатионного центра может быть делокализован в результате взаимодействия с окружающими структурными фрагментами.

Карбокатион CH_3^+ по конфигурации плоский, положительно заряженный атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации, а свободная p -орбиталь расположена перпендикулярно плоскости катиона.

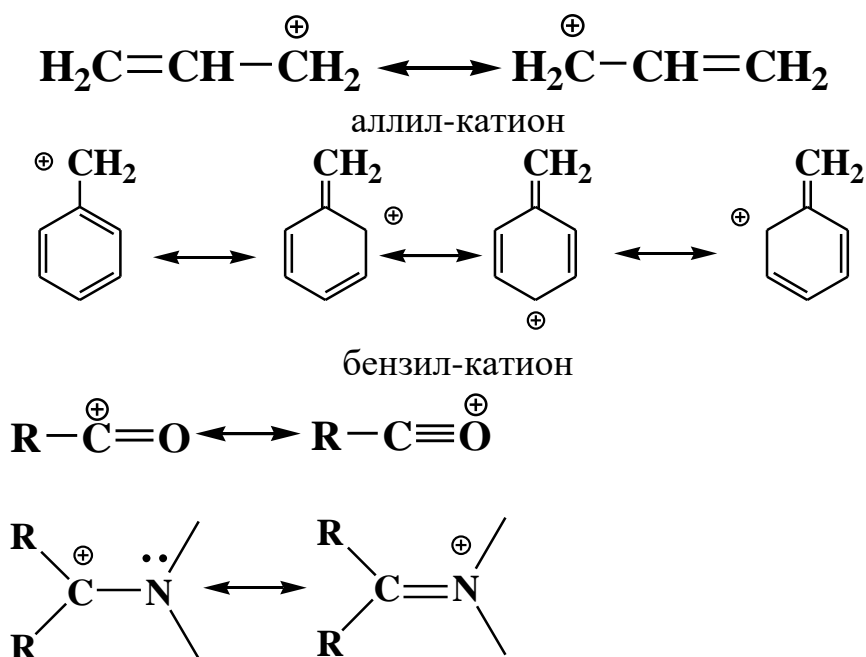
Стабилизация алифатических карбокатионов осуществляется за счет индуктивного эффекта и эффекта сверхсопряжения (гиперконъюгации) и увеличивается в ряду карбокатионов:

первичный < вторичный < третичный < четвертичный:

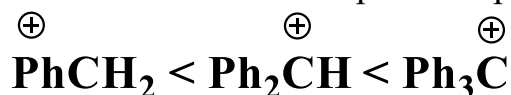


При этом с ростом стабильности уменьшается реакционная способность карбокатионов в ряду: первичный > вторичный > третичный.

В случае сопряженных соединений основным фактором, определяющим стабильность карбокатионов, является делокализация положительного заряда за счет эффекта сопряжения:



Стабильность арилметильных катионов растет в ряду:



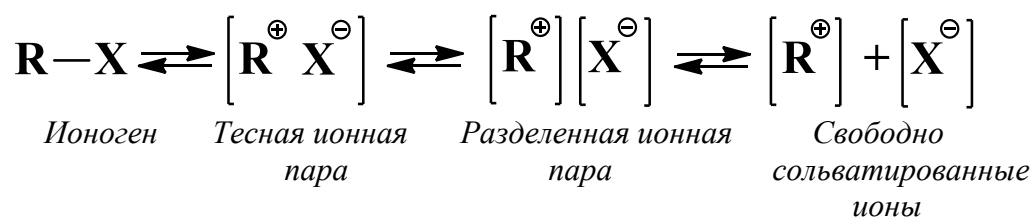
В этом же ряду уменьшается их реакционная способность. При наличии в *орто*- и *пара*-положениях электронодонорных заместителей устойчивость арилметильных катионов повышается.

На устойчивость карбокатионов оказывают влияние также среда и температура. В частности, алкильные катионы не устойчивы в растворах сильных кислот (H_2SO_4), однако в суперкислых средах многие из них могут сохраняться длительное время. При этом с понижением температуры устойчивость карбокатионов растет.

Карбокатионы образуются следующим образом:

1. Гетеролитическое расщепление σ -связи.

Протекает главным образом в полярных растворителях, так как в этом случае затраты энергии, необходимые для гетеролитического разрыва связи, компенсируется сольватацией ионов:

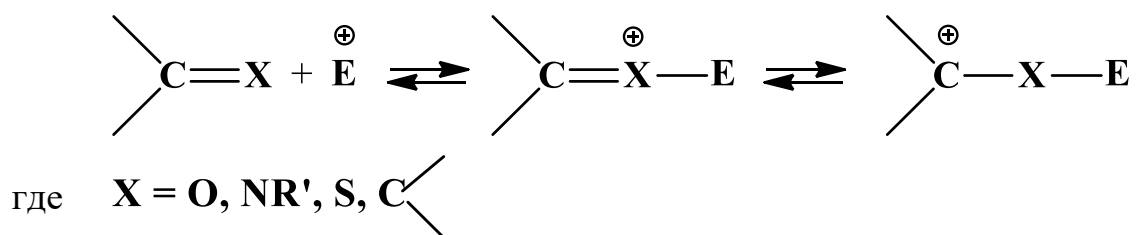


Ионной парой называют два разноименно заряженных иона с общей сольватной оболочкой.

Растворители с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью ϵ (например, вода) способны снизить сильное электростатическое взаимодействие между ионами с разноименными зарядами до такой степени, чтобы **ионные пары** смогли диссоциировать на **свободно сольватированные ионы**.

В малополярных растворителях образуются разделенные растворителем (одна или более молекул растворителя) ионные пары, а не полностью диссоциированные частицы.

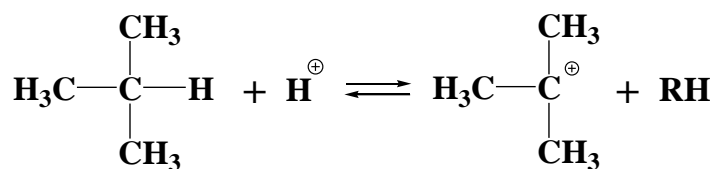
2. Присоединение электрофила к ненасыщенной функциональной группе.



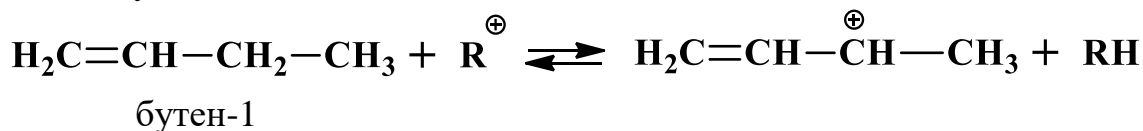
Протекание реакции зависит от силы электрофила, наличия заместителей, стабилизирующих карбокатион, и диэлектрической проницаемости среды.

Карбокатионы могут участвовать в различных реакциях, например:

1. Отрыв гидрид-иона от молекулы алкана или олефина. Реакция протекает по $\text{C}-\text{H}$ -связи с преимущественным образованием наиболее устойчивого карбокатиона.



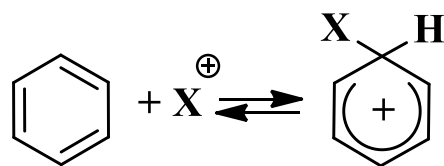
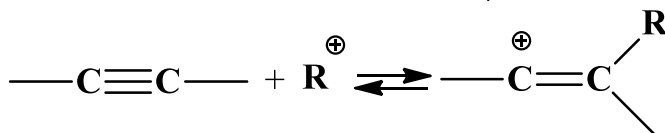
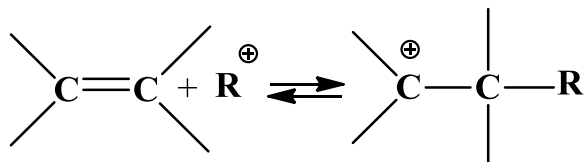
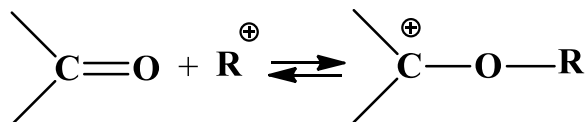
изобутан



Активность карбокатионов в реакции отрыва гидрид-иона молекулы углеводорода изменяется в ряду:

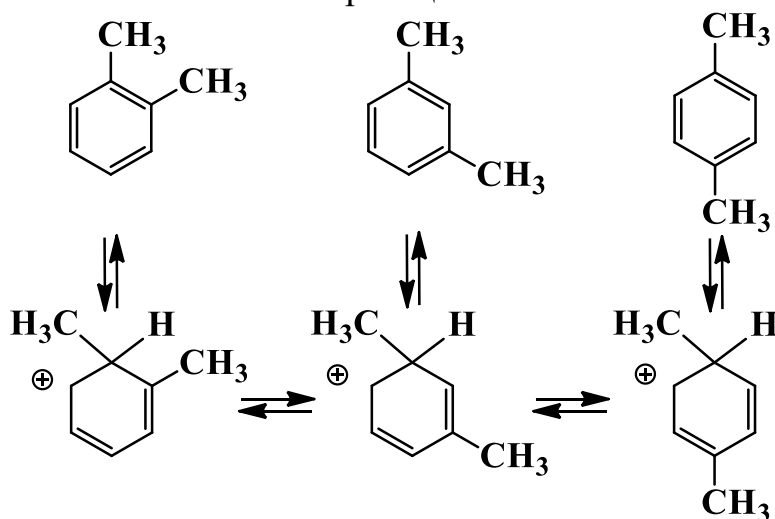


2. Присоединение карбокатионов по ненасыщенной связи и ароматическому кольцу:

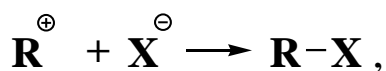


3. Изомеризация карбокатионов без изменения и с изменением углеродного скелета.

Причем изомеризация без изменения углеродного скелета путем миграции гидрид-иона по цепи протекает наиболее легко. Однако с повышением температуры вклад скелетной изомеризации растет.

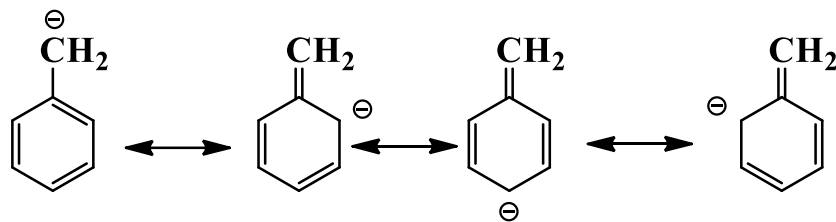
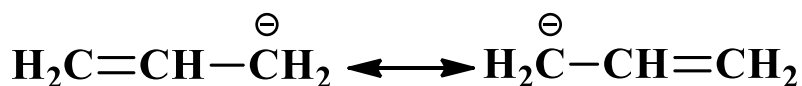


4. Взаимодействие карбокатионов с нуклеофилами:

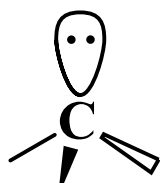
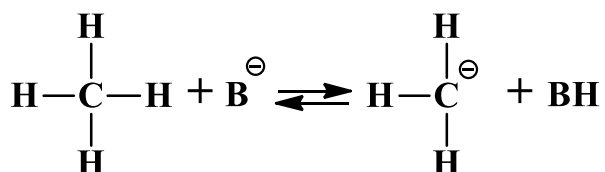

$$\text{R}^{\oplus} + \text{HX} \longrightarrow \text{R}-\overset{\oplus}{\text{X}}-\text{H} \longrightarrow \text{R}-\overset{\oplus}{\text{X}} + \text{H}^{\oplus},$$

где $\mathbf{HX} = \mathbf{H_2O}, \mathbf{RCOOH}, \mathbf{ROH}, \mathbf{RSH}, \mathbf{RNH_2}$

55



Алкиланионы представляют собой производные метиланиона, формально генерируемого в результате протолитической реакции.

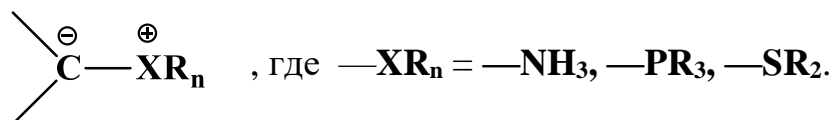


Карбанион имеет пирамидальное строение, причем свободная электронная пара занимает sp^3 -гибридную орбиталь углерода.

Ввиду малой электроотрицательности углерода для образования карбанионов необходимы заместители, стабилизирующие отрицательно заряженную частицу и вызывающие смещение равновесия протолитической реакции вправо. Так, карбанионный центр в алифатических карбанионах стабилизируется электроноакцепторными заместителями.

В случае ароматических соединений происходит стабилизация карбанионов за счет делокализации неподеленной пары электронов ароматической системой. Причем стабилизация карбаниона более эффективна тогда, когда ароматическое ядро имеет электроноакцепторные заместители: $-\text{NO}_2$, $-\text{C}=\text{N}$, $-\text{COR}$, $-\text{CO}_2\text{R}$ и др. группы.

Особую группу карбанионов образуют **илиды** – соединения, в которых рядом с карбанионным центром находится положительный **ониевый** центр:

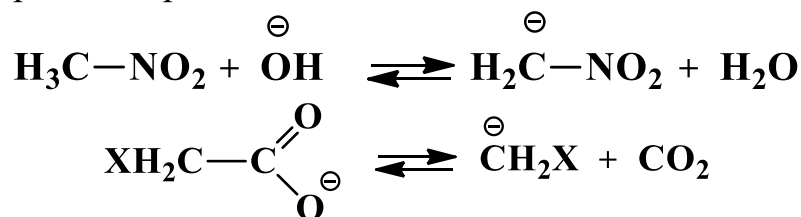


Соединения этой группы существенно отличаются по реакционной способности от углеводородных карбанионов.

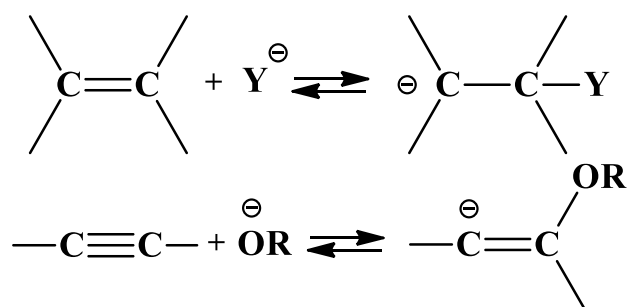
Карбанионы, как и карбокатионы, образуются в полярных растворителях и могут находиться в виде тесной ионной пары, сольваторазделенной ионной пары или в виде сольватированных ионов.

Известны два основных метода получения карбанионов:

1. Депротонирование C—H-кислот под действием оснований или в результате декарбоксилирования:



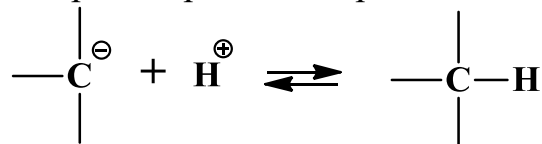
2. Присоединение нуклеофилов к кратной углерод-углеродной связи:



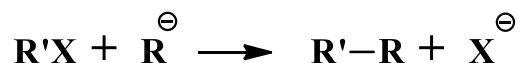
Наличие у ненасыщенной связи электроноакцепторных заместителей ($-\text{NO}_2$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOR}$), стабилизирующих карбанионный центр, ускоряет реакции.

Реакции карбанионов:

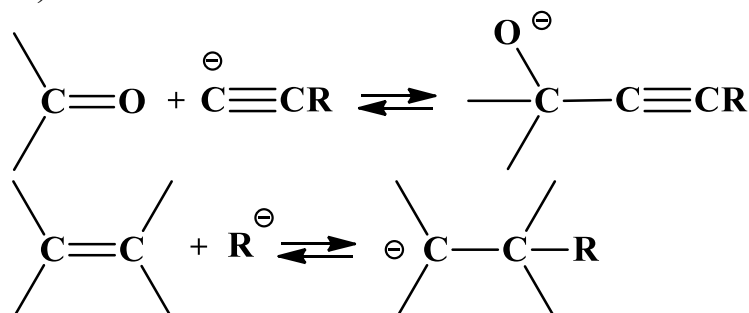
1. Протонирование карбанионов:



2. Замещение у насыщенного атома углерода ($\text{S}_\text{N}1$, $\text{S}_\text{N}2$):



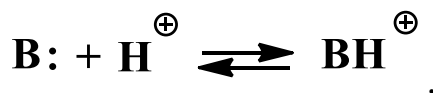
3. Нуклеофильное присоединение к ненасыщенным группам (полимеризация):



Функции кислотности Гаммета

В органической технологии большинство химических процессов проводится в концентрированных растворах сильных минеральных кислот или оснований в воде, в полярных органических растворителях или в смесях воды с органическими растворителями, в олеуме различных концентраций, смеси серной и хлорсульфоновой или фторсульфоновой кислот (в суперкислотах) и т. д. В этих случаях значения pK_a и pK_b не отражают в полной мере кислотные или основные свойства реакционной среды, так как pK_a и pK_b относятся к разбавленным растворам кислот и оснований в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью (воде).

Л. Гаммет и А. Дейруп (1932 г.) предложили индикаторный метод. При введении индикатора в количестве, не нарушающем кислотно-основное равновесие в реакционной системе, происходит протолитическая реакция между индикатором ($B:$) и средой:



где H^+ – все источники протонов среды.

Тогда константа кислотности индикатора в растворе будет равна

$$K_A^{BH^+} = \frac{a_B a_{H^+}}{a_{BH^+}} = \frac{\gamma_B [B] a_{H^+}}{\gamma_{BH^+} [BH^+]}, \quad 4.1$$

где γ_B и γ_{BH^+} – коэффициенты активности.

Кислотность среды по Гаммету:

$$h_0 = \frac{\gamma_B a_{H^+}}{\gamma_{BH^+}}. \quad 4.2$$

Кислотность среды h_0 будет являться кислотной характеристикой раствора только в том случае, если отношение коэффициентов активности индикатора равно отношению коэффициентов активности какой-либо группы протонированных оснований (CH^+) раствора (постулат Гаммета), т. е.

$$\frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} = \frac{\gamma_C}{\gamma_{CH^+}}. \quad 4.3$$

Имея набор структурно-подобных индикаторов, в качестве которых Гаммет использовал замещенные нитроанилины, можно определить кислотность среды в широком диапазоне ее изменения по формуле:

$$H_0 = pK_A^{BH^+} + \lg \frac{[B]}{[BH^+]}, \quad 4.4$$

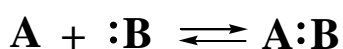
где $H_0 = -\lg h_0$ – функция кислотности Гаммета.

Функция H_0 характеризует протонирующую силу кислоты в рассматриваемой среде, т. е. долю основания (индикатора или любого другого соединения с подобной структурой реакционного центра), переводимого в сопряженную кислоту.

Шкала кислотности H_0 является ценным критерием сравнения не только органических соединений, но и силы самих кислот. Так, 100 % серная кислота ($H_0 = -11,94$) проявляет примерно в 10^{13} раз более кислотные свойства, чем ее 0,1 н. раствор. Среда, превосходящие по кислотности 100 % серную кислоту, называются "*суперкислотными средами*". Так, хлорсульфоновая кислота $H_0 = -12,8$, фторсульфоновая кислота $H_0 = -15,07$, олеум (при содержании серного ангидрида 75 % мол.) $H_0 = -14,96$.

Теория жестких и мягких кислот и оснований

Было показано, что легкость протекания кислотно-основной реакции зависит как от силы кислоты и основания, так и от другого свойства, называемого *жесткостью или мягкостью кислоты или основания*, предложенного Р. Пирсоном. Так, для реакции:



выражение константы равновесия K по Пирсону можно представить:

$$\lg K = S_A S_B + \delta_A \delta_B, \quad 4.5$$

где S_A , S_B – соответственно сила кислоты A и основания B ; δ_A , δ_B – параметры, характеризующие *жесткость или мягкость кислоты и основания* (мера поляризуемости) и отражающие способность кислот и оснований удерживать электроны. Классификация кислот и оснований по Пирсону приведена в табл. 3.

Жесткие кислоты – кислоты, в которых атом акцептора пары электронов имеет низшую вакантную орбиталь (НСМО) с низкой энергией, как правило, положительно заряжен, имеет небольшой размер, мало способен к поляризации и не обладает легковозбудимыми внешними электронами (например, H^+ , Li^+ , Na^+ , BF_3 , $AlCl_3$, доноры водородных связей HX).

Жесткие основания – основания, в которых атом донора пары электронов имеет высшие занятые орбитали (ВЗМО) с низкой энергией, низкую поляризуемость, высокую электроотрицательность и трудно окисляется (например, F^- , Cl^- , HO^- , RO^- , H_2O , ROH , R_2O , NH_3 , R_3N).

Мягкие кислоты – кислоты, в которых атом акцептора пары электронов имеет низшую вакантную орбиталь (НСМО) с высокой энергией, малый положительный заряд, большой размер и легковозбудимые внешние электроны (например, Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^+ , 1,3,5-тринитробензол, тетрацианоэтилен).

Мягкие основания – основания, в которых атом донора пары электронов имеет высшие занятые орбитали (ВЗМО) с высокой энергией, обладает большой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью и легко окисляется (например, H^- , I^- , R^- , RS^- , RSH , R_2S , алкены, C_6H_6).

Самая “жесткая” кислота – протон, самая “мягкая” – CH_3Hg^+ , наиболее “жесткие” основания – F^- и HO^- , наиболее “мягкие” H^- и I^- .

Таблица 3. Классификация кислот и оснований по Пирсону

Кислоты		
жесткие	промежуточные	мягкие
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , BF_3 , $AlCl_3$, CO_2 , AlH_3 , HNH , RCO^+	Fe^{2+} , Co^{2+} , N^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , NO^+ , SO^{2+} , R_3C^+ , $C_6H_5^+$	CH_3Hg^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ , R^+ , I^+ , Br^+ , RO^+ , I_2 , Br_2 , карбены, хиноны
Основания		
жесткие	промежуточные	мягкие
F^- , Cl^- , HO^- , RO^- , H_2O , ROH , R_2O , NH_3 , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	NO^{2-} , SO_3^{2-} , Br^- , N_3^- , C_6H_5N	H^- , I^- , CN^- , CO , RS^- , R_3C^- , $C_6H_5^-$

При взаимодействии “жесткой” кислоты с “жестким” основанием связь возникает благодаря электростатическим силам: диполь-диполь, диполь-индуцированный диполь, ион-диполь и др. Поэтому энергия связи возрастает при увеличении разницы в электроотрицательностях (или разницы в потенциалах ионизации).

При взаимодействии “мягких” кислот с “мягкими” основаниями связь возникает за счет переноса электронов с ВЗМО донора на НСМО акцептора. Если энергия ВЗМО нуклеофила намного ниже энергии НСМО электрофила, то перенос будет незначительным. Прочность связи быстро увеличивается с уменьшением разности энергетических уровней изолированных атомов.

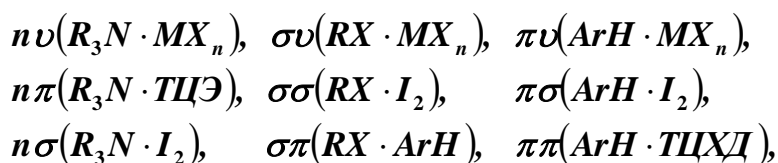
Согласно принципу ЖМКО, жесткие кислоты предпочтительно связываются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями.

Современная классификация кислот и оснований

Современная классификация основана на типе орбиталей, принимающих участие в образовании межмолекулярных донорно-акцепторных связей в кислотно-основном комплексе.

При таком подходе кислоты (акцепторы) разделяют на σ -, ν -(d -), и π -типы, а основания (доноры) – на n -, σ - и π -типы.

В образовании связи между кислотой и основанием принимает участие ВЗМО основания и НСМО кислоты, в результате чего можно получить девять типов донорно-акцепторных (кислотноосновных) комплексов:



где первыми в скобках указаны доноры, вторыми - акцепторы; ArH - ароматические углеводороды, R – алкил, M – металл, ТЦЭ – тетрацианэтилен, ТЦХД – тетрацианхинодиметан, X – галоген.

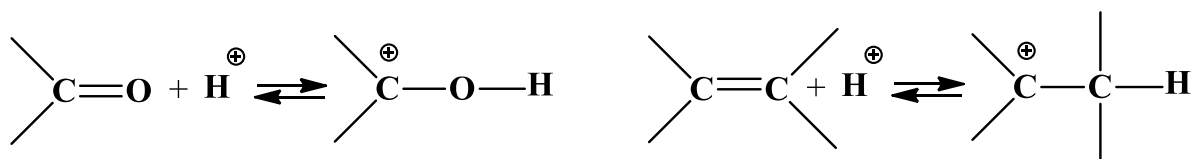
Кислотный катализ протонными кислотами

Заключается в протолитической активации реагента кислотой и последующем превращении активной частицы в моно- или бимолекулярной реакции в продукты с регенерацией катализатора. В качестве Кат обычно используют сильные минеральные кислоты: H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , $PhSO_3H$, и др.)

Реагенты:

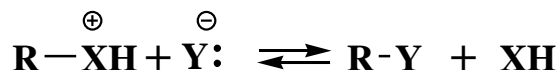
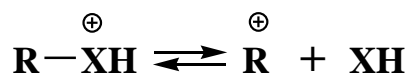
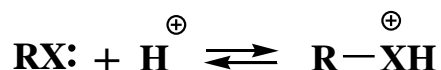
- 1) соединения, обладающие неподеленной парой электронов:
кислородсодержащие (спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, кислоты);
азот-, серу- и фосфорсодержащие соединения;
- 2) соединения с ненасыщенными связями:
олефины, ацетилены, ароматические соединения.

Протонирование приводит к увеличению положительного заряда на атоме углерода, что сопровождается повышением электрофильности реакционного центра в реакциях с нуклеофилами. Например:



Для насыщенной молекулы, имеющей неподеленную пару электронов на гетероатоме X :, при протонировании происходит образование группы (XH^+) с

большей электроотрицательностью. Последняя способна отщепляться при реакции с нуклеофилом по моно- или бимолекулярному механизму:

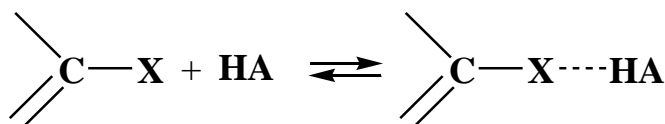
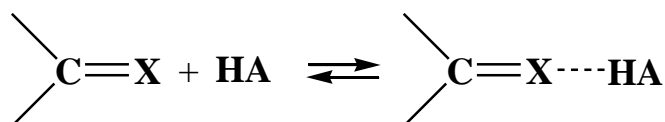


Степень протонирования реагента R (RX) определяется по формуле:

$$\frac{[RH^+]}{[R]} = \frac{h}{K_A^{BH^+}}, \quad 4.6$$

где h – кислотность среды.

Для слабых реагентов-оснований, слабых кислот-катализаторов в слабополярных растворителях кислотный катализ идет без полной передачи протона – с образованием комплексов с участием водородной связи:

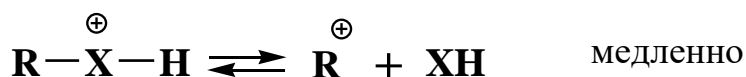


Комплексы с водородной связью менее активны в катализе, чем полностью протонированные реагенты.

Растворитель (SH) и его протонированная форма (SH_2)⁺, также могут принимать участие в активации реагента.

Кислотный катализ протонными кислотами возможен по двум механизмам: A-1 и A-2.

Механизм A-1 заключается в мономолекулярном распаде протонированной молекулы реагента по σ -связи на лимитирующей стадии:



Затем карбкатион быстро реагирует с нуклеофилом NuH (H₂O, ROH, RCOOH и др.)



Если уходящая группа — XH примыкает к sp³-углероду (алкильная группа), реакция принадлежит к A_{Alk}1. Лимитирующая стадия таких реакций аналогична первой стадии реакции нуклеофильного замещения типа S_N1.

Примером реакции, протекающей по механизму A_{Alk}1, может служить дегидратация третичных спиртов, гидролиз простых эфиров с третичным атомом углерода, связанным с кислородом, гетеролитический распад полуацеталей, ацеталей (полукеталей, кеталей)¹.

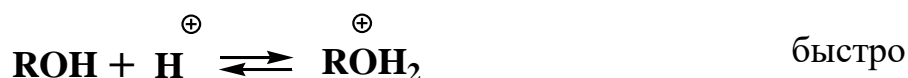
Механизм A-2 включает на лимитирующей стадии бимолекулярную реакцию активированного реагента со вторым реагентом-нуклеофилом с образованием продуктов реакции и регенерацией катализатора.

В этом случае активация реагента может протекать как по σ-связи, так и по π-связи ненасыщенного соединения (см. выше).

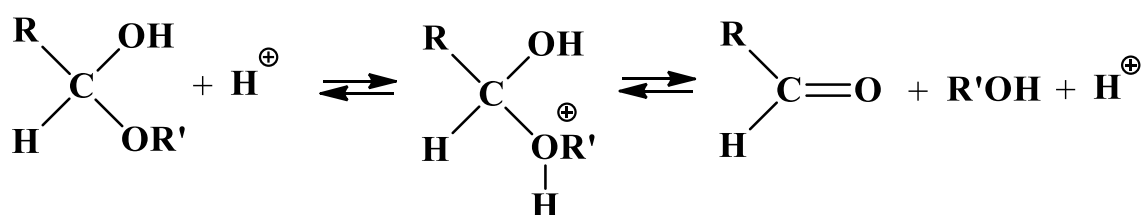
По механизму A-2 протекают реакции гидролиза простых и сложных эфиров, амидов кислот, алкилирование ароматических углеводородов и др.

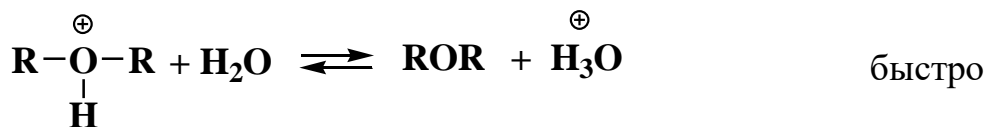
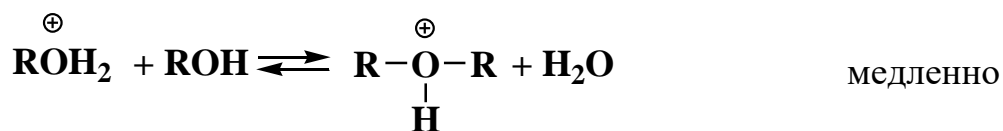
Если лимитирующая стадия представляет собой бимолекулярное нуклеофильное замещение типа S_N2 у sp³-атома углерода, то такой кислотно-каталитический процесс обозначается как A_{Alk}2. Если же центром электрофильности служит **карбонильный углерод**, связанный с электроотрицательной уходящей группой, используется обозначение A_{Ac}2 (бимолекулярное кислотно-каталитическое замещение у ацильной группы).

По механизму A_{Alk}2 протекает, например, образование простых эфиров из спиртов:

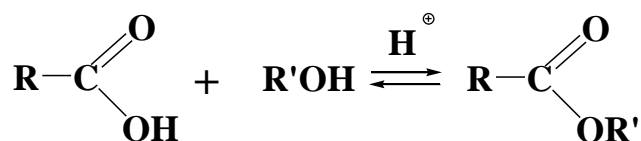


¹ Ацетали и кетали — простые эфиры неустойчивых геминальных диолов, эфиры гидратированных альдегидов (ацетали) или кетонов общей формулы RR'C(OR'')(OR'''). У симметричных ацеталей и кеталей R'' = R''', у несимметричных, смешанных, R'' и R''' разные. Соединения, у которых R'' или R''' = H, называются полуацетальями (полукетальями).

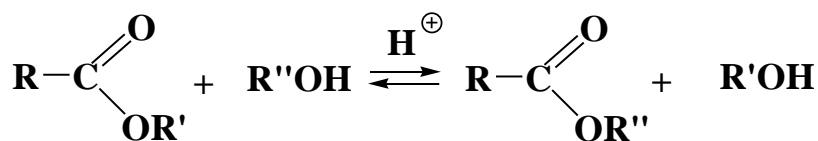




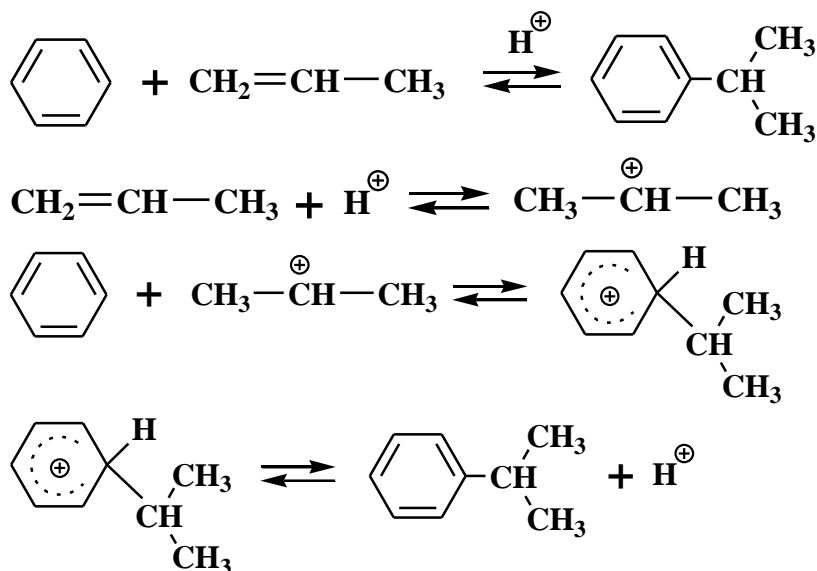
Кисотно-каталитическая реакция карбоновых кислот со спиртами, обратная гидролизу сложных эфиров, является одним из важнейших промышленных методов получения сложных эфиров и протекает, как правило, по механизму $A_{Ac}2$ (см. *Гидролиз и образование сложных эфиров*).



Если в схеме кислотного гидролиза сложных эфиров заменить воду каким-либо спиртом, отличным от образующегося в результате гидролиза, получается схема для кислотно-каталитической *перезэтерификации* сложных эфиров:

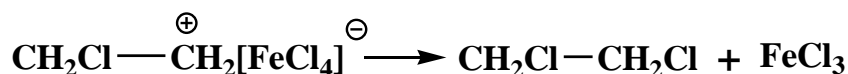
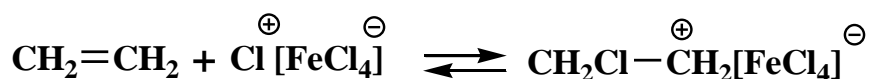
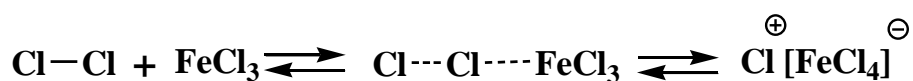


Механизм кислотного катализа алкилирования бензола олефинами, например пропиленом, можно представить следующей схемой:



Отщепление протона в растворе происходит какой-либо частицей, обладающей основными свойствами.

Электрофильный катализ или катализ апротонными кислотами заключается в активации реагента апротонной кислотой – кислотой Льюиса – с последующим превращением активированной частицы с участием нуклеофила в продукт реакции с регенерацией Кат. Электрофильные Кат – нейтральные молекулы или ионы – способные координировать свободную пару электронов реагента: AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 , Ag^+ , Hg^{2+} и др. Они активируют слабоосновные реагенты, такие как галогены, алкил- и ацилгалогениды и др. Например, каталитическое хлорирование этилена в присутствии FeCl_3 .



Основной катализ

Это ускорение реакций в щелочной среде или в присутствии различных оснований. Катализ основаниями, не связанный с кислотно-основным равновесием, называется **нуклеофильным катализом**.

К основным катализаторам относятся вещества со свободными или лабильными парами электронов:

- нейтральные молекулы (H_2O , ROH , R_3N , пиридин, имидазол и его производные),

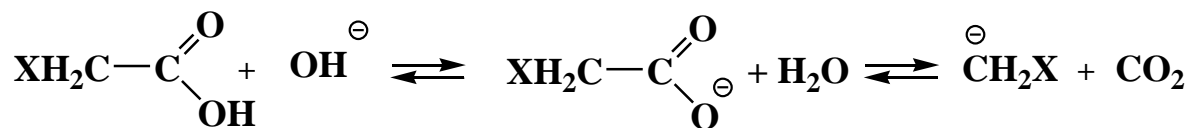
- анионы (HO^- , RO^- , NH_2^- и др.).

Активация реагента (появление сильного нуклеофильного центра) происходит в результате образования водородной связи или отрыва протона с образованием аниона.

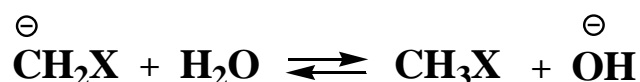


Последующее превращение активированного реагента может протекать либо по механизму В-1, либо по механизму В-2.

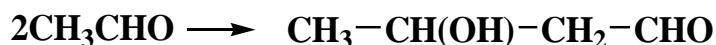
Механизм В-1 заключается в мономолекулярном распаде активированного реагента на лимитирующей стадии с последующей регенерацией Кат.



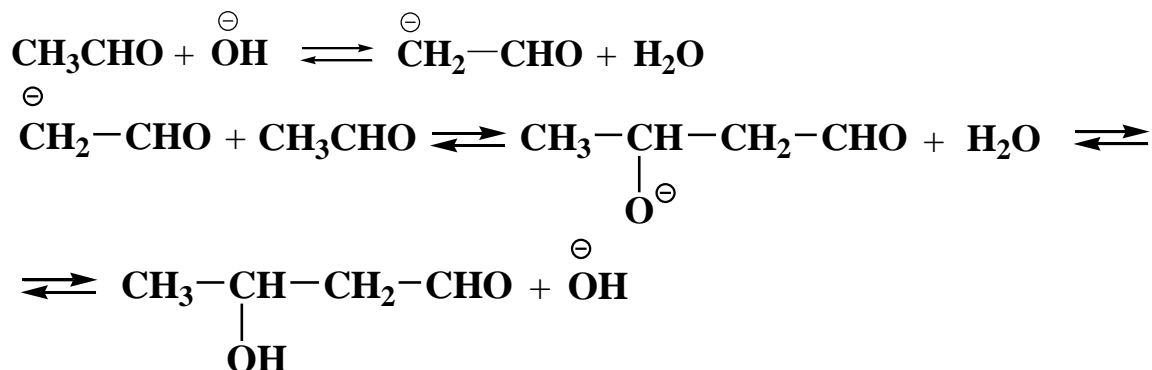
Регенерация Кат происходит по схеме:



По механизму В-2 протекают реакции гидролиза сложных эфиров, галогенангидридов, амидов, этерификация сложных эфиров, альдольная конденсация. Например, альдольная конденсация ацетальдегида

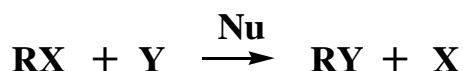


протекает по схеме:



Нуклеофильный катализ – катализ основаниями, не связанный с кислотно-основным равновесием. Кат – ионы галогенов, оксианионы (OH^- , RO^- , HCO_3^- и др.), амины, пиридин, имидазол.

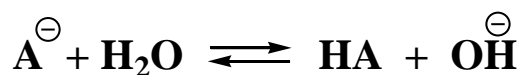
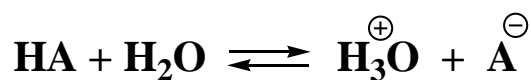
Нуклеофильные Кат ускоряют реакции замещения, присоединения и изомеризации. Например, реакция замещения



может быть представлена чередованием двух реакций нуклеофильного замещения с участием Nu:



В *сильно полярных растворителях* устанавливается кислотно-основное равновесие:



Скорость каталитической реакции превращения субстрата в данной среде равна:

$$v = k_{cat} [\text{Substr}], \quad 4.7$$

$$\text{где } k_{cat} = k_0 + k_{H^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{HA}} [\text{HA}] + k_{\text{A}^-} [\text{A}^-],$$

k_0 – константа некаталитической реакции;

$k_{H^+}, k_{\text{OH}^-}, k_{\text{HA}}, k_{\text{A}^-}$ – константы каталитических реакций с участием соответствующих частиц.

Различают *специфический и общий кислотно-основный катализ* (КОК).

Специфический КОК наблюдается, когда скорость реакции пропорциональна только концентрации иона OH^- и H_3O^+ (рис. 8). В этом случае k_{H^+}, k_{OH^-} велики по сравнению с $k_{\text{HA}}, k_{\text{A}^-}$. Тогда последнее уравнение примет вид:

$$k_{cat} = k_0 + k_{H^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]. \quad 4.8$$

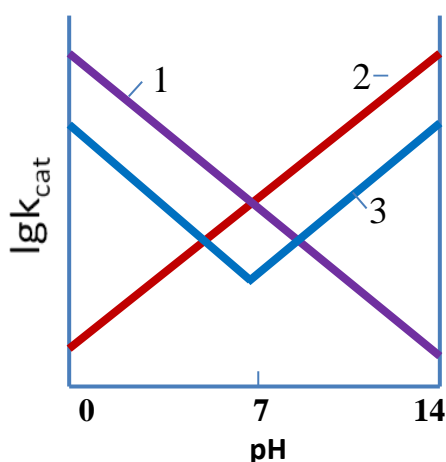


Рис. 8. Зависимость $\lg k_{cat}$ от pH ;

- 1 – специфический кислотный катализ;
- 2 – специфический основной катализ;
- 3 – специфический кислотно-основный катализ

Различают реакции, которые катализируются только кислотой или только основанием:

1) специфический кислотный катализ

$$k_{cat} = k_0 + k_{H^+} [H_3O^+]; \quad 4.9$$

2) специфический основной катализ

$$k_{cat} = k_0 + k_{OH^-} [OH^-]. \quad 4.10$$

Общий кислотно-основной катализ осуществляется всеми кислотами и основаниями Бренстеда. Для определения этого катализа используют специфичные буферные смеси, где концентрации ионов OH^- и H_3O^+ не влияют на скорость. В том случае, когда вклад некаталитической реакции в скорость процесса пренебрежимо мал, можно записать:

$$k_{cat} = k_0 + k_{HA} [HA] + k_{A^-} [A^-]. \quad 4.11$$

По аналогии со специфическим различают:

- общий кислотный;
- общий основной;
- общий кислотно-основной катализ.

Недостатки гомогенного катализа:

- необходимость отделения Кат от реакционной массы;
- образование токсичных сточных вод;
- повышенный расход Кат на единицу продукции;
- коррозионное воздействие на аппаратуру;
- сложность регенерации.

В связи с этим стараются заменять гомогенный катализ гетерогенным, например, иммобилизовать гомогенные Кат на твердых носителях (полимеры, цеолиты и т.д.).

Металлокомплексный катализ

Катализ комплексами металлов позволяет проводить органические реакции с высокой скоростью и селективностью, а также осуществлять новые реакции, трудно реализуемые другими методами. Поэтому он широко используется в основном и нефтехимическом синтезе в таких процессах, как гидроформилирование, гидроксикарбоксилирование, димеризация, олигомеризация и полимеризация, диспропорционирование (метатезис), окисление, синтезы на основе CO и H_2 и др.

Историческая справка:

1881 г. Кучеров М.Г. Гидратация ацетилена на гомогенном ртутьсодержащем Кат.

1938 г. Получение альдегидов из олефинов из синтез газа ($\text{CO} + \text{H}_2$), Кат. на основе кобальта.

1954 г. К. Циглер. Полимеризация этилена на $\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ катализаторе. Процесс идет при комнатной температуре и атмосферном давлении.

1960 г. Внедрен в производство «Вакер-процесс» – окисление этилена в присутствии $\text{PdCl}_2 - \text{CuCl}_2 - \text{HCl}$.

1971 г. Получение уксусной кислоты из метанола и CO_2 на Rh-содержащем Кат.

Комплексные соединения

Координационными соединениями (металлокомплексамии) называют соединения, состоящие из атомов, ионов или молекул, способные к самостоятельному существованию в реакционной системе и образующиеся за счет координации нейтральных или заряженных **лигандов** с центральным атомом или ионом. Центральный атом или ион называется **комплексобразователем**, а окружающие его частицы - **лигандами**.

Комплексобразователь (обычно акцептор) и лиганды (обычно доноры электронов) взаимодействуют с образованием **донорно-акцепторной (координационной) связи**.

Лиганды, связанные с центральным атомом или ионом, образуют **внутреннюю координационную сферу** комплексного соединения, которая может иметь заряд. Ионы, компенсирующие этот заряд, образуют **внешнюю сферу** комплексного соединения.

Например, калий тетрахлоропалладат(II) – $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$:

внутренняя сфера (принято представлять в квадратных скобках) состоит из четырех хлорид-анионов и центрального иона палладия(II); во внешней сфере находятся катионы калия, компенсирующие отрицательный заряд внутренней сферы.

Число лигандов, окружающих центральный атом, называют **координационным числом (КЧ)**. Оно определяется электронной конфигурацией центрального атома, а также электронными и стерическими свойствами лигандов.

В зависимости от электронной конфигурации металлы условно делятся на три группы:

1. Металлы с конфигурацией инертного газа ns^2np^6 (n – номер периода):

- ионы щелочных и щелочноземельных металлов;
- лантаноиды и актиноиды в степени окисления +3;
- переходные металлы IV - VIII групп в высших степенях окисления;

Ti(IV), V(V), Cr(VI), Mo(VI), Mn(VII), Re(VII), Os(VIII), Ru(VIII). Образуют наиболее прочные комплексы с кислород- и фторсодержащими лигандами.

2. Металлы с конфигурацией псевдоинертного газа, т. е. $(n-1)d^{10}$, где $n = 4, 5, 6$, например, Ag(I), Cu(I), Zn(II), Cd(II), Hg(II). Наиболее склонны к комплексообразованию с азотсодержащими лигандами.

3. Переходные металлы с частично заполненными d -орбиталями, т. е. с электронной конфигурацией $(n-1)d^{1-9}$, например, Ti(III), V(II), Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II). Они образуют комплексы как с O- и N-содержащими лигандами, так и с лигандами, содержащими S, P и др. элементы.

Формальная степень окисления комплексообразователя определяется алгебраическим сложением заряда комплексного иона и зарядов лигандов. Степень окисления металла в комплексах может быть:

- положительной $[Pd(H_2O)_4]^{2+} - Pd^{+2}$, $[Pt(H)Cl(PR_3)_2] - Pt^{+2}$, $[W(CH_3)_6]^{3+} - W^{+3}$;
- равной нулю: $Ni(CO)_4 - Ni^0$, $Cr(C_6H_6)_2 - Cr^0$, $[Pd(CN)_4]^{-4} - Pd^0$;
- формально отрицательной: $Na_2Fe(CO)_4 - Fe^{-2}$.

Комплексообразователь может образовывать координационную сферу различной конфигурации и характеризоваться несколькими координационными числами. Исходя из электронной конфигурации валентного уровня атома металла, различают наиболее характерные (предпочтительные) КЧ (табл. 4):

Таблица 4. Электронная конфигурация и наиболее характерные координационные числа металла-комплексообразователя

Электронная конфигурация	Наиболее характерное координационное число	Комплексообразователь
d^6	6	Rh^{+3} , Co^{+3} , Pt^{+4} , Ru^{+2} , Mn^0 , Cr^0
d^8	5	Re^0 , Ru^0 , Os^0 , Co^{+2} , Rh^{+1} , Ir^{+1} , Pd^{+2} , Pt^{+2}
d^{10}	4	Pd^0 , Pt^0 , Ni^0

Так, для конфигурации металла d^6 , которая реализуется у Mo^0 , Rh^{+3} , Ru^{+2} , наибольшее координационное число равно шести, например, в $Mo(CO)_6$, $Ru(H)_2(PPh_3)_4$, $RhI_3(CO)_2CH_3$. Эти комплексы являются **координационно-насыщенными**.

Координационно-насыщенные комплексы всегда содержат 18 валентных электронов, что энергетически выгодно. Это утверждение известно как 18-электронное правило (иногда называемое правилом эффективного атомного номера).

Полное число **валентных электронов комплекса** равно сумме электронов, предоставляемых лигандами для формирования донорно-акцепторных связей с комплексообразователем, и числа валентных электронов

центрального атома, соответствующего его формальной электронной конфигурации.

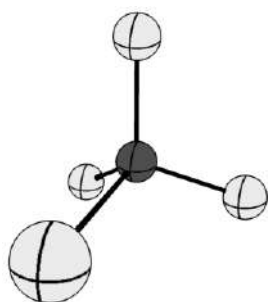
Например, $\text{Mo}(\text{CO})_6$: 6 лигандов CO предоставляют 12 электронов (по 2 каждый); центральный атом Mo^0 имеет электронную конфигурацию валентного уровня $4d^5 5s^1$, т. е. 6 электронов, поэтому общее число валентных электронов комплекса: $12 + 6 = 18$.

Во внутренней сфере **координационно-ненасыщенных комплексов** с 16 валентными электронами имеется одно **вакантное** координационное место, которое может быть занято молекулой растворителя. Например, в комплексе Уилкинсона $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ родий(I) имеет электронную конфигурацию $4d^8 5s^0$ и координационное число, равное 4, общее число валентных электронов равно 16 ($8 + 4 \cdot 2$), поэтому комплекс координационно ненасыщен.

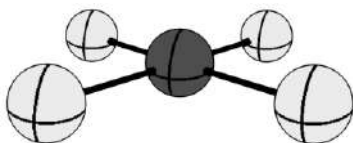
Такие комплексные соединения являются высоко реакционноспособными и, как правило, проявляют выраженные каталитические свойства.

Электронная конфигурация и координационное число центрального атома, а также лигандное окружение определяют **геометрию** комплексного соединения.

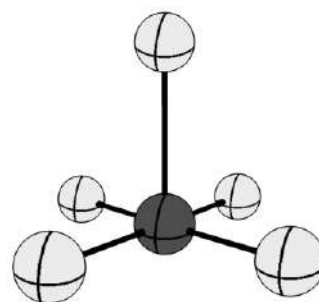
Переходным металлам с $\text{КЧ}=6$ отвечают комплексы с **октаэдрической** конфигурацией, с $\text{КЧ}=4$ – с **плоскоквадратной** и **тетраэдрической** конфигурацией (рис. 9).



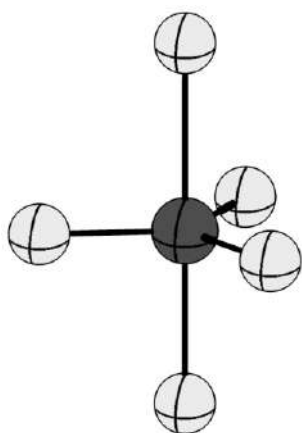
тетраэдр, $\text{КЧ}=4$



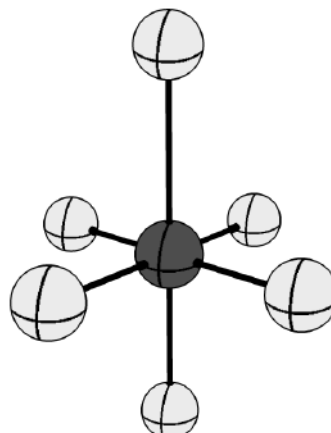
квадрат, $\text{КЧ}=4$



тетрагональная пирамида,
 $\text{КЧ}=5$



тригональная бипирамида, $\text{КЧ}=5$



октаэдр, $\text{КЧ}=6$

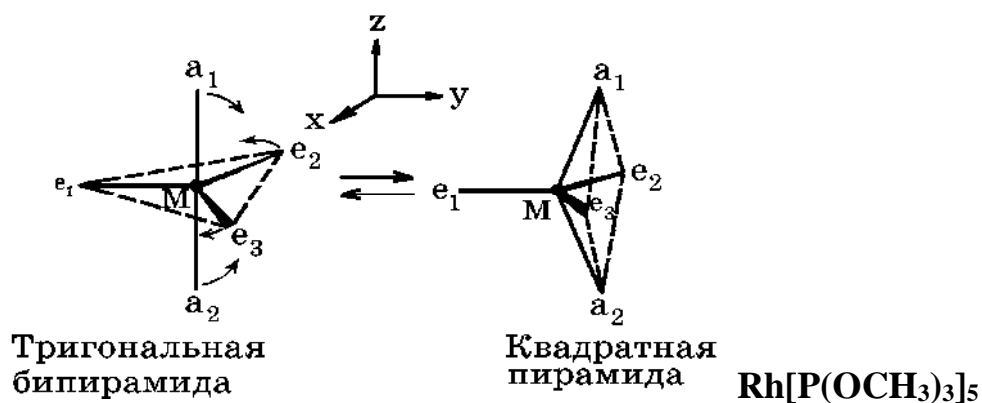
Рис. 9. Пространственное расположение лигандов в комплексах переходных металлов

Плоскоквадратная конфигурация наиболее характерна для комплексов Pt(II), Pd(II), Au(III), Rh(I), Ir(I), тетраэдрическая – для Ni(II), Cu(II), Co(II), а октаэдрическая – для Cr(III), Co(III), Pt(IV), Rh(III), Ir(III).

Комплексы Ni(II) с КЧ=4 могут существовать в равновесии как в тетраэдрической, так и в плоскоквадратной форме.

Комплексы с КЧ=5 встречаются очень редко, например "18-электронный комплекс" карбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Высшей симметрией пентакоординационных комплексов являются **тригональная бипирамида** и **квадратная пирамида**.

Пентакоординационные комплексы являются **стереохимически нежесткими**, так как относительно легко переходят из тригонально-пирамидальной в квадратно-пирамидальную конфигурацию и наоборот. Такие переходы получили название – перегруппировка Берри.



Координация лигандов

Свойства металлокомплексов определяются природой комплексообразователя и окружающих его лигандов. Различают:

1) координационные кислотосоединения: во внутренней сфере находятся только анионные остатки кислот: $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$;

2) молекулярные координационные соединения: во внутренней сфере находятся только лиганды в молекулярной форме: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$;

3) смешанные ацидомолекулярные координационные соединения: $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.

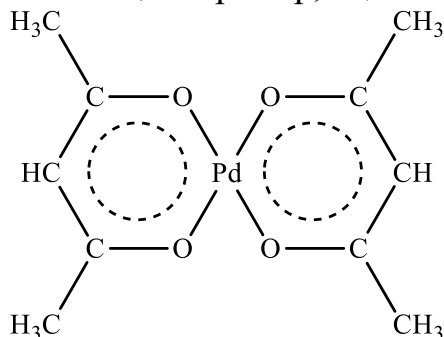
Важнейшими характеристиками лиганда являются природа и число (координационная емкость) донорных атомов, электронная конфигурация, основность, заряд и стерические свойства.

Координационная емкость или **дентатность** лиганда определяется числом донорных атомов, координационно связанных с центральным атомом.

Различают **моно- и полидентатные лиганды**.

– **Монодентатный лиганд** занимает одно координационное место у центрального атома.

– **Полидентатные лиганды** координационно связаны с центральным атомом несколькими связями и образуют при этом одно или несколько колец. Комплексы, содержащие циклы, образованные полидентатным лигандом, называют **хелатными соединениями**, например, ацетилацетонат палладия(II):



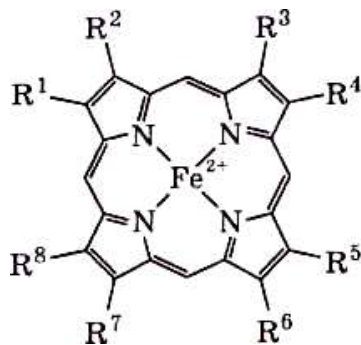
Различают также:

– **бидентатные лиганды**: оксалатный ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ацетилацетон $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$;

– **тридентатный лиганд**: диэтилентриамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и т.д.

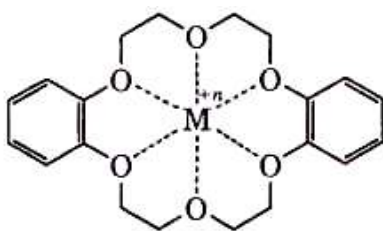
Амбидентатными лигандами называют такие лиганды, которые могут координироваться с центральным атомом двумя или более способами. Например, цианидный лиганд: M-CN , M-NC , M-CN-M .

Известны комплексы с полидентатными макроциклическими лигандами: порфиринами и фталоцианином.

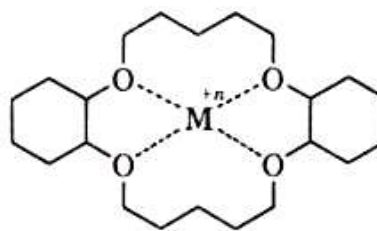


В катализе применяются природный фермент Р-450 (центральный атом Fe) и витамин В₁₂ (центральный атом Co) как катализаторы ферментативного окисления органических веществ молекулярным кислородом.

Краун-соединения (краун-эфиры):



дибензо-18-краун-6

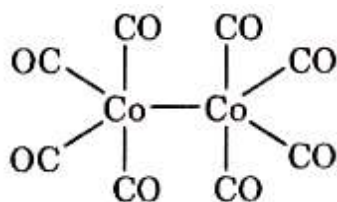


дициклогексил-14-краун-4

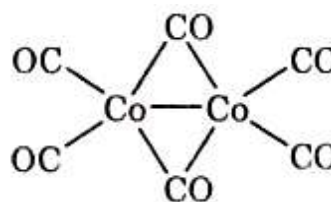
Первая цифра в названии указывает число атомов или связей в цикле, а вторая – число атомов кислорода. Наиболее устойчивые комплексы с краун-эфиром образуют катионы щелочных металлов.

Широко применяются в катализе.

Координационные соединения могут быть в виде **однойдерных** и **многоядерных комплексов**, например, мостиковые комплексы, образованные молекулами или ионами, способными связываться с двумя или более атомами (ионами) металлов. Например, карбонил кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$:

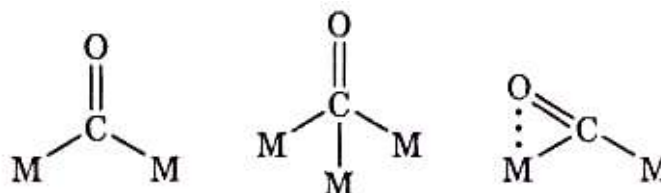


в растворе

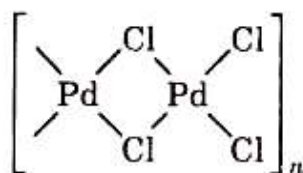


в твердом состоянии

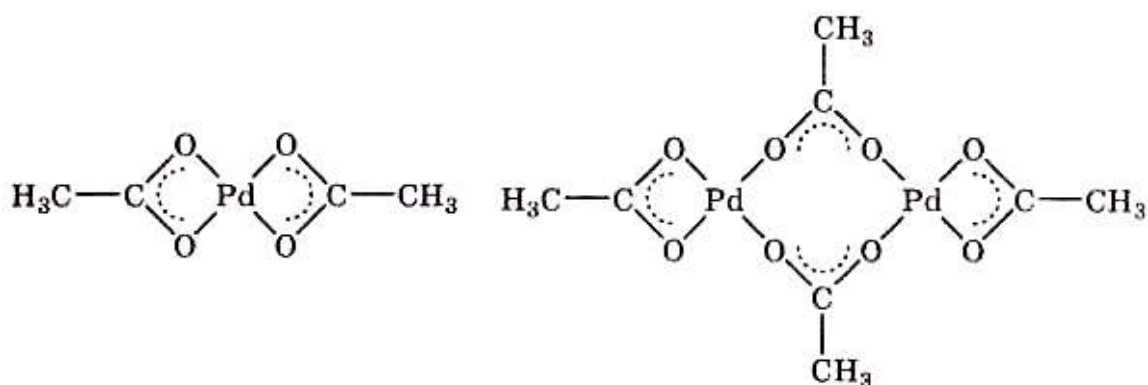
В карбонильных комплексах оксид углерода выступает как в качестве концевой лиганда ($\text{M}-\text{C}=\text{O}$), так и мостика, связывающего два или три атома металла:



Некоторые ацидолиганды также образуют мостиковые комплексы, как, например, галогенидный и карбоксильный ион:

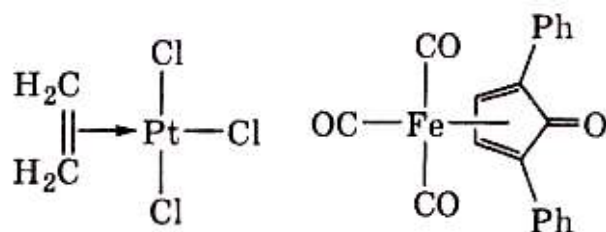


полимерный хлоридный комплекс палладия(II)

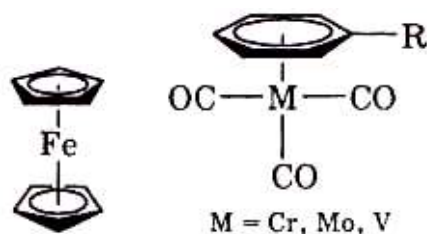


карбоксилатные комплексы палладия(II) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и $\text{Pd}_2(\text{OAc})_4$.

Важную по структуре группу металлокомплексов составляют π -комплексы с моноолефинами, например, комплексный анион соли Цейзе и диеновый комплекс железа (η^4):



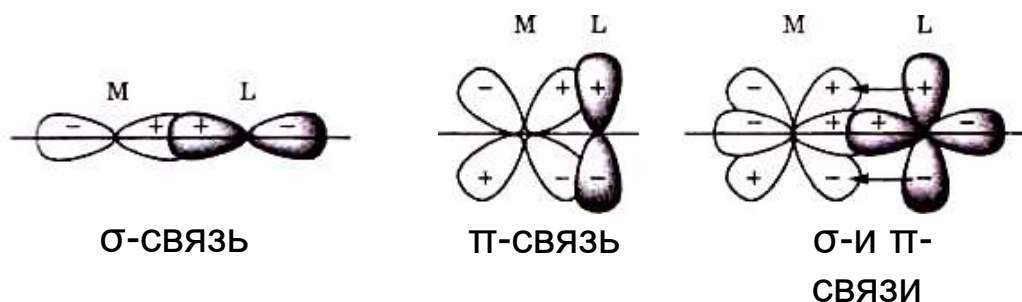
π -Комплексы с пятью или шестью электронодонорными лигандами (η^5 и η^6):



π -Комплексные соединения и соответствующие им лиганды принято обозначать греческой буквой η (эта), надстрочная цифра при которой указывает число атомов углерода, связанных с комплексообразователем.

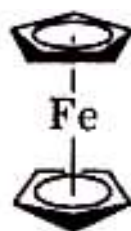
Природа химических связей в комплексных соединениях

По типу образования химической связи с металлом (M) лиганды (L) делят на σ - и π -лиганды.



Образование σ -связи между центральным атомом металла и лигандом идет за счет взаимодействия неподеленной пары электронов лиганда и вакантной гибридной орбитали металла. Такой лиганд называется **σ -лигандом**.

π -Лиганды - это лиганды, которые имеют донорные π -электронные пары (соединения с двойной или тройной связью, диены, производные ароматических соединений). Комплексы с π -лигандами называют **π -комплексами**, например, ферроцен.



σ -Лиганды делятся на 3 группы:

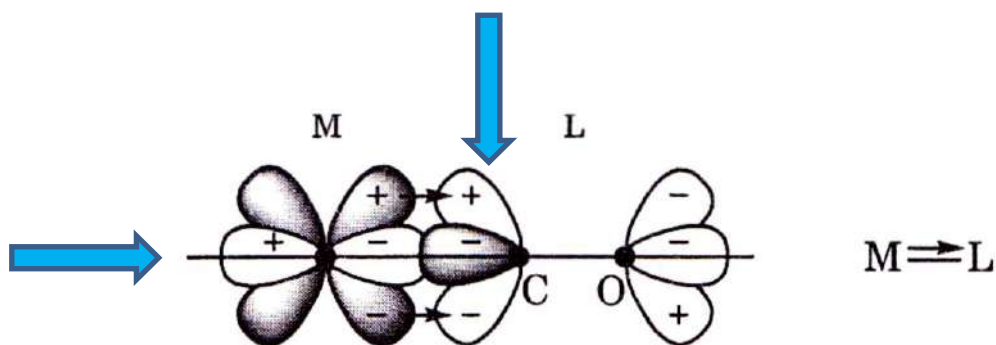
1) σ -лиганды, не содержащие низколежащих вакантных орбиталей и имеющие только одну свободную пару электронов, например, H^- , R_3C^- , NH_3 и др.;

2) σ -лиганды с несколькими свободными парами электронов, участвующими в образовании как σ -, так и π -связи с металлом, например, OH^- , Cl^- , Br^- , I^- . Такие σ -лиганды называют π -донорами;

3) σ -лиганды, имеющие одну свободную пару электронов и низколежащую вакантную π -орбиталь, энергетически доступную для d -электронов металла, например: P(OR)_3 , R_3P , R_2S , CO , NO , R_2N^- , CN^- и др.

Такой тип связывания металла с лигандом называют **π -дативной связью**, а лиганды – **π -акцепторами или π -кислотами**.

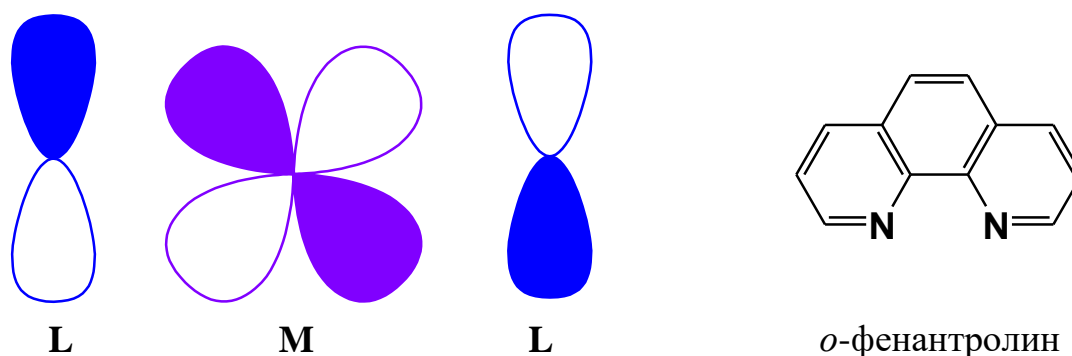
Например, рассмотрим связывание молекулы CO с металлом M .



1. σ -Связь CO (L) с металлом (M) образуется в результате взаимодействия свободной орбитали M с заполненной несвязывающей 2p-орбиталью атома углерода CO.

2. π -Связь образуется в результате перекрывания d-орбитали металла, несущей неподеленную пару электронов (например d_{xy}), со свободной разрыхляющей π^* -орбиталью молекулы CO. Происходит «обратная» передача электронов с заполненной d-орбитали металла на разрыхляющую π^* -орбиталь лиганда, что усиливает донорно-акцепторное связывание, осуществляемое свободной парой электронов.

Связь M—CO упрочняется, когда сильный ЭД-лиганд, например трифенилфосфин, находится во внутренней координационной сфере в *транс*-положении относительно карбонильного лиганда. При этом происходит смещение электронной плотности с PPh_3 на разрыхляющую орбиталь молекулы CO. d-Орбиталь металла выступает не только в качестве донора неподеленной пары электронов, но и проводника электронных эффектов. В результате дополнительного переноса электронов между лигандами происходит увеличение электронной плотности на атоме O и усиление поляризации CO. Реакционная способность оксида углерода возрастает.



По π -акцепторным свойствам лиганды можно расположить в ряд:
o-фенантролин < NO_2^- < CN^- < CO.

Электронное строение и химическая связь в комплексных соединениях

Теория кристаллического поля пришла на смену теории валентных связей в 40-х годах XX столетия. Несмотря на определенные успехи, эта теория имеет ряд недостатков, в частности, она не объясняет образования ковалентных связей в комплексных соединениях и совершенно не учитывает истинного состояния лигандов (например, их действительных размеров) даже в случае взаимодействий, близких к чисто электростатическим.

Уже с середины 50-х годов упрощенная теория кристаллического поля была заменена усовершенствованной **теорией поля лигандов**, учитывающей ковалентный характер химических связей между комплексообразователем и лигандом.

Однако наиболее общий подход к объяснению образования комплексных соединений дает **теория молекулярных орбиталей (МО)**, которая в настоящее время превалирует над всеми остальными. В методе молекулярных орбиталей учитывается и чисто электростатическое взаимодействие при отсутствии перекрывания атомных орбиталей, и вся совокупность промежуточных степеней их перекрывания.

Рассмотрим подробнее теорию кристаллического поля, так как она является ключом к пониманию строения и свойств координационных соединений.

Теория кристаллического поля — модель, в которой электронная конфигурация соединений переходных металлов описывается как состояние иона либо атома, находящегося в **электростатическом поле**, создаваемом окружающими его ионами, атомами или молекулами.

Концепция кристаллического поля была предложена **Беккерелем** для описания состояния атомов в кристаллах и затем развита **Хансом Бете** и **Джоном Ван Флеком** для описания низших состояний катионов переходных металлов, окруженных лигандами — как анионами, так и нейтральными молекулами.

Теория кристаллического поля в дальнейшем была объединена с теорией (делокализованных) молекулярных орбиталей в более общую теорию поля лигандов, учитывающую ковалентность связи металл-лиганд в координационных соединениях.

В теории кристаллического поля химическая связь комплексообразователь – лиганд считается **электростатической**. В соответствии с этой теорией лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников (**полиэдров**) в виде **точечных зарядов**. Реальный объем лиганда теорией во внимание не принимается.

Лиганды, как точечные заряды, создают вокруг комплексообразователя **электростатическое поле** (“кристаллическое поле”, если рассматривать кристалл комплексного соединения, или **поле лигандов**), в котором энергетические уровни комплексообразователя и прежде всего *d*-подуровни **расщепляются**, и их энергия изменяется.

Характер расщепления, энергия новых энергетических уровней зависят от **симметрии** расположения лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое или иное кристаллическое поле). Когда в качестве лигандов координируются

молекулы H_2O , NH_3 , CO и другие, их рассматривают как **диполи**, ориентированные отрицательным зарядом к комплексообразователю.

Рассмотрим случай октаэдрического расположения лигандов (например, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$). В центре октаэдра находится атом-комплексообразователь M^{+n} с электронами на d -атомных орбиталях, а в его вершинах – лиганды в виде точечных отрицательных зарядов (например, ионы F^- или полярные молекулы типа NH_3) (рис. 10, а). В условном ионе M^{+n} , не связанном с лигандами, энергии всех пяти d -АО одинаковы (т.е. атомные орбитали **вырожденные**).

Однако в октаэдрическом поле лигандов d -АО комплексообразователя попадают в **неравноценное** положение. Атомные орбитали d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$, вытянутые вдоль осей координат, ближе всего подходят к лигандам (рис. 10, а).

Между этими орбиталями и лигандами, находящимися в вершинах октаэдра, возникают значительные **силы отталкивания**, приводящие к увеличению энергии орбиталей. Иначе говоря, данные атомные орбитали подвергаются **максимальному воздействию поля лигандов**. Физической моделью такого взаимодействия может служить сильно сжатая пружина.

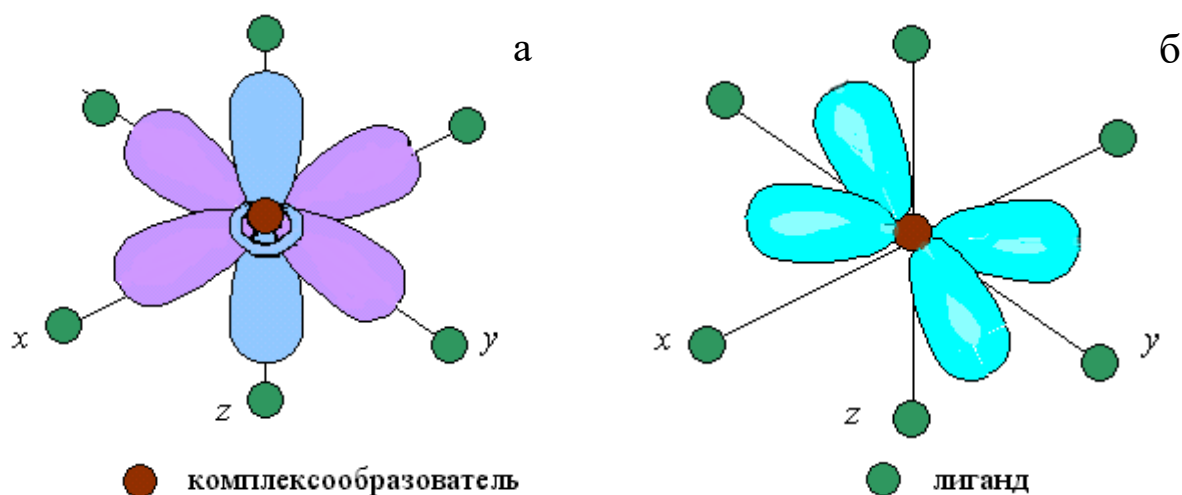


Рис. 10. Вид атомных орбиталей d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xy} (б)

Другие три d -АО – d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , расположенные между осями координат и между лигандами, находятся на более значительном расстоянии от них (рис. 10, б). Взаимодействие таких d -АО с лигандами минимально, а следовательно, энергия d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} -АО понижается по сравнению с исходной.

Таким образом, пятикратно вырожденные d -АО комплексообразователя, попадая в **октаэдрическое поле лигандов**, подвергаются **расщеплению** на две группы новых орбиталей – **трехкратно вырожденные орбитали** с более низкой энергией (d_{xy} , d_{xz} и d_{yz}) и **двукратно вырожденные орбитали** с более высокой энергией (d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$) (рис. 11). Эти новые группы d -орбиталей с более низкой и более высокой энергией обозначаются d_ϵ (t_{2g}) и d_γ (e_g).

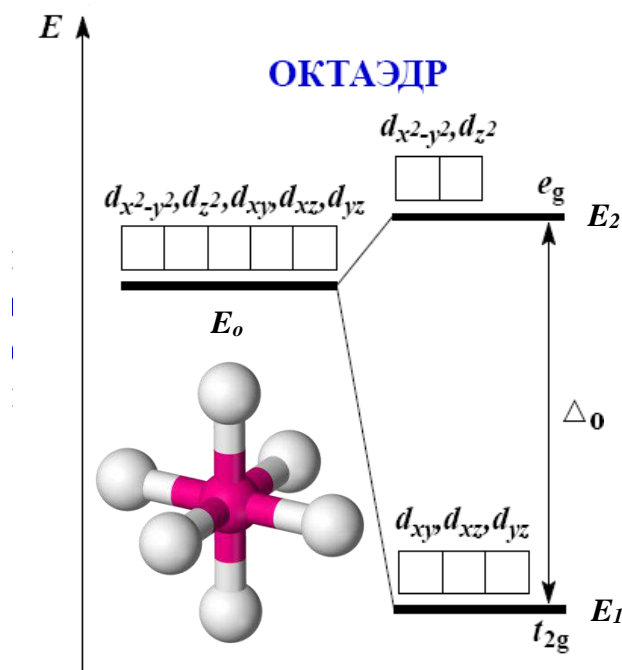


Рис. 11. Расщепление d -АО комплексообразователя

Разность энергий подуровней d_e и d_γ получила название **параметра расщепления Δ_0** :

$$E_2 - E_1 = \Delta_0. \quad 4.12$$

Расположение двух новых энергетических подуровней по отношению к исходному (d -АО) на энергетической диаграмме несимметричное:

$$(E_2 - E_0) > (E_0 - E_1). \quad 4.13$$

Квантово-механическая теория требует, чтобы при полном заселении новых энергетических уровней электронами общая энергия осталась без изменения, т.е. она должна остаться равной E_0 .

Иначе говоря, должно выполняться равенство:

$$4(E_2 - E_0) = 6(E_0 - E_1), \quad 4.14$$

где 4 и 6 – **максимальное** число электронов на d_γ - и d_e -АО.

Из этого равенства следует, что

$$\begin{aligned} (E_2 - E_0) / (E_0 - E_1) &= 3/2 \text{ и} \\ (E_2 - E_1) / (E_0 - E_1) &= 5/2 \text{ или} \\ \Delta_0 / (E_0 - E_1) &= 5/2, \text{ откуда } (E_0 - E_1) = 2/5 \Delta_0. \end{aligned} \quad 4.15$$

Размещение каждого электрона из шести максимально возможных на d_e -орбитали вызывает уменьшение (выигрыш) энергии на $2/5 \Delta_0$.

Наоборот, размещение каждого электрона из четырех возможных на d_{γ} -орбитали вызывает увеличение (затрату) энергии на $3/5 \Delta_0$.

Если заселить электронами d_{ϵ} - и d_{γ} -орбитали полностью, то никакого выигрыша энергии не будет (как не будет и дополнительной затраты энергии): $4 \cdot 3/5 \cdot \Delta_0 - 6 \cdot 2/5 \cdot \Delta_0 = 0$.

Но если исходная d -АО заселена только частично и содержит от 1 до 6 электронов и эти электроны размещаются только на d_{ϵ} -АО, то мы получим значительный выигрыш энергии. Такой выигрыш энергии за счет преимущественного заселения электронами d_{ϵ} -атомных орбиталей называют **энергией стабилизации комплекса полем лигандов**.

Специфика каждого из лигандов сказывается в том, какое поле данный лиганд создает – **сильное** или **слабое**. Чем **сильнее** поле лигандов, чем **больше** значение **параметра расщепления** Δ_0 .

Изучение параметра расщепления, как правило, основано на **спектроскопических** исследованиях. При этом длины волн полос поглощения комплексов, вызванные переходом электронов с d_{ϵ} - на d_{γ} -АО, связаны с параметром расщепления Δ_0 следующим образом:

$$\Delta_0 = E_2 - E_1 = h\nu = h(c/\lambda), \quad 4.16$$

где h – постоянная Планка ($h=6,626 \times 10^{-34}$ Дж/с);

c – скорость света ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с).

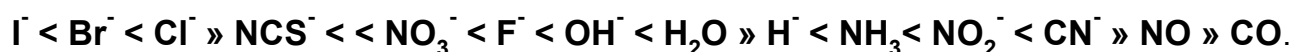
Единица измерения Δ_0 – та же, что у волнового числа ν : см^{-1} , что приблизительно отвечает 12 Дж/моль.

Параметр расщепления, помимо типа лиганда, зависит от степени окисления и природы комплексообразователя. В комплексных соединениях, включающих комплексообразователи одного и того же периода и в одинаковой степени окисления, с одними и теми же лигандами, параметр расщепления примерно одинаков. С ростом степени окисления комплексообразователя значение Δ_0 увеличивается.

Так, для аквакомплексов $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ значение параметра расщепления составляет 7800 и 10400 см^{-1} , а для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – 13700 и 21000 см^{-1} соответственно.

При увеличении заряда ядра атома-комплексообразователя Δ_0 тоже растет. Катионы гексаамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамминродия(III) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамминиридия(III) $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($Z = 27, 45$ и 77) характеризуются параметрами расщепления, равными 22900, 34100 и 41000 см^{-1} .

Зависимость Δ_0 от природы лигандов более разнообразна (рис. 12). В результате исследования многочисленных комплексных соединений было установлено, что по способности увеличивать параметр расщепления металлов-комплексообразователей, находящихся в своих обычных степенях окисления, наиболее распространенные лиганды можно расположить в следующий **спектрохимический ряд**, вдоль которого значение Δ_0 монотонно растет:



Таким образом, наиболее сильное электростатическое поле вокруг комплексообразователя и самое сильное расщепление d -АО вызывают лиганды CN^- , NO и CO .

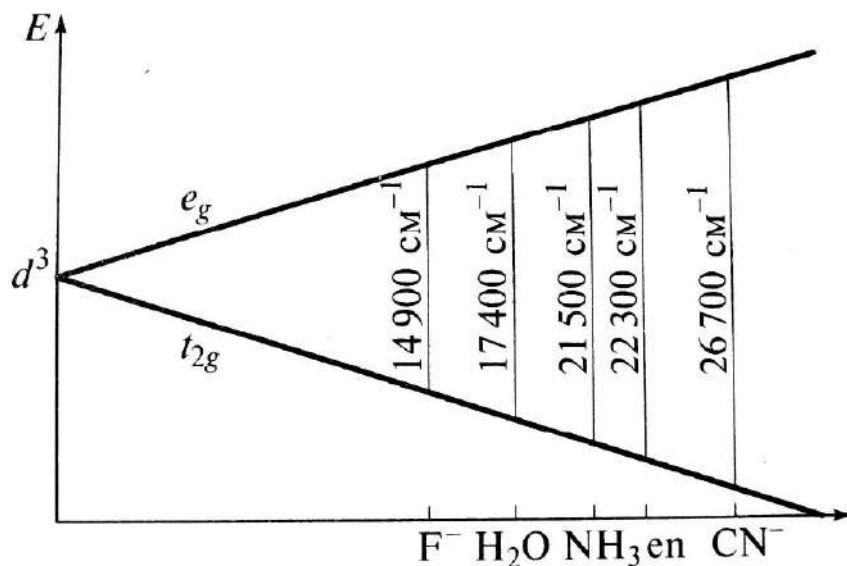
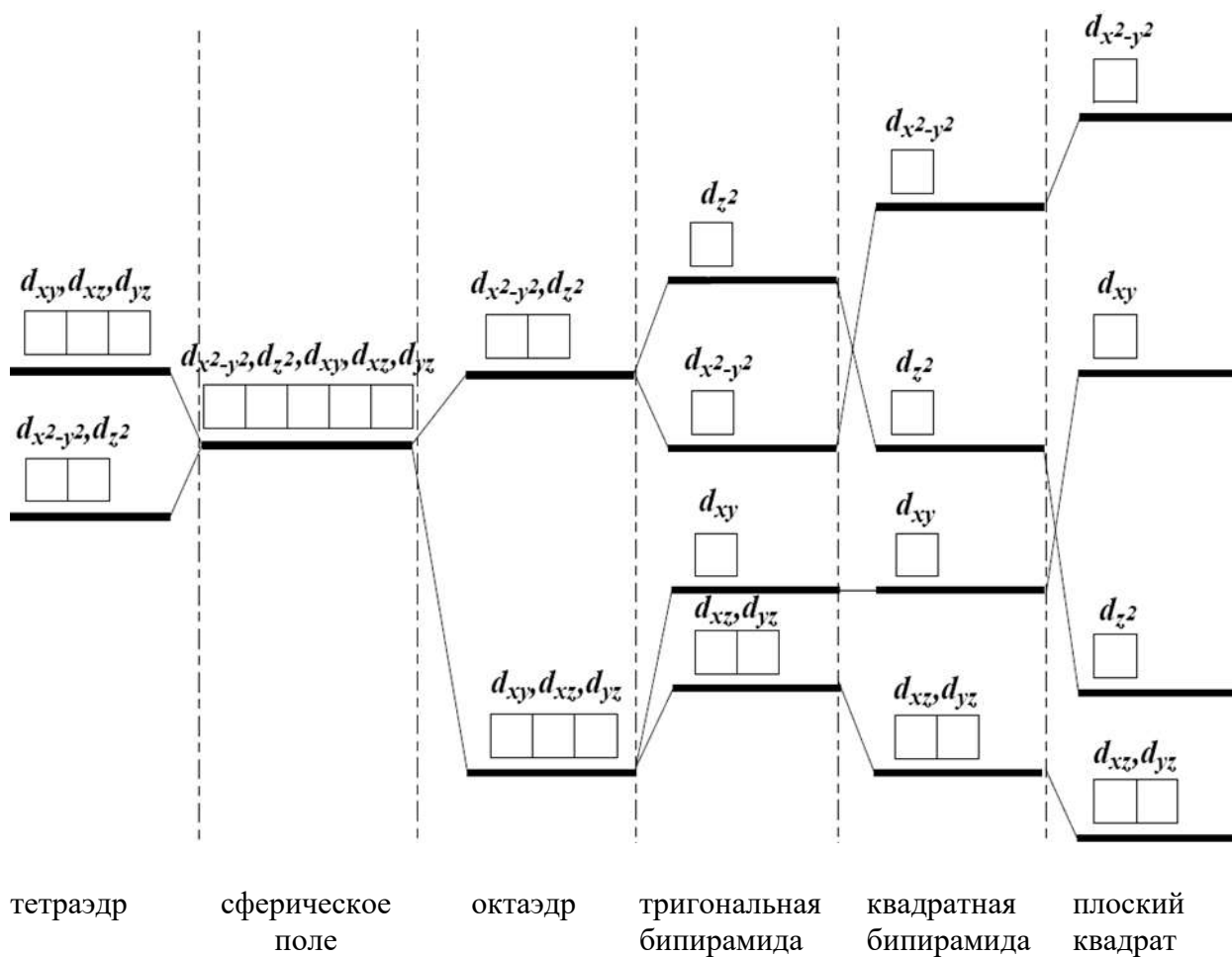


Рис. 12. Влияние силы лиганда на параметр расщепления

Симметрия комплексов также оказывает влияние на характер расщепления d -уровней центрального атома металла (рис. 13).



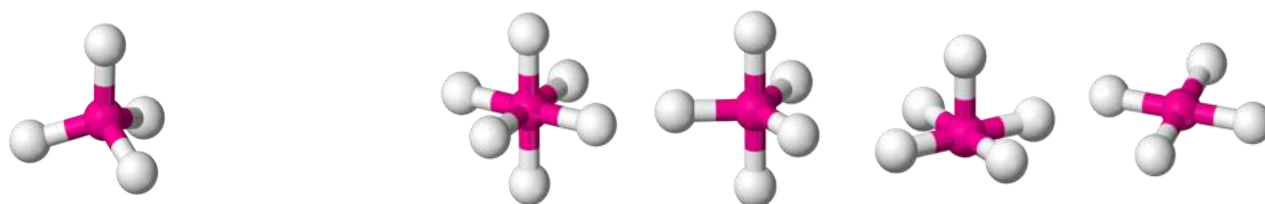


Рис. 13. Расщепление d-уровней центрального атома металла в электростатическом поле лигандов различной симметрии.

Стадии металлокомплексного катализа

Реакции, катализируемые комплексами металлов, представляют собой последовательность элементарных стадий, включающих:

- ввод реагента(ов) в координационную сферу металла;
- превращение координированных молекул;
- регенерацию исходной формы каталитического комплекса.

Наиболее важными стадиями каталитических циклов с участием металлокомплексов являются:

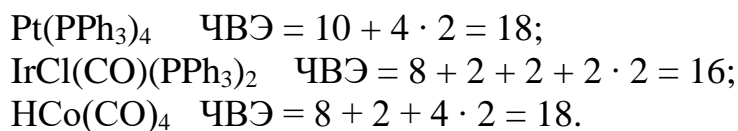
- 1) диссоциация комплексного соединения и координация (присоединение) лигандов;
- 2) замещение лигандов;
- 3) диссоциативная координация молекул с разрывом σ -связи (окислительное, гомолитическое и гетеролитическое присоединение);
- 4) внедрение по связи металл–лиганд;
- 5) σ , π -перегруппировки лиганда;
- 6) реакции переноса электрона;
- 7) восстановительное элиминирование.

При анализе элементарных стадий реакций, катализируемых диамагнитными комплексами металлов, следует руководствоваться правилом 16 и 18 электронов, сформулированным Толманом: **все превращения комплекса металла в ходе реакции происходят через образование промежуточных частиц, имеющих только 16 и 18 валентных электронов у металла, а изменение их числа на каждой стадии не превышает двух (0, +2 или -2).**

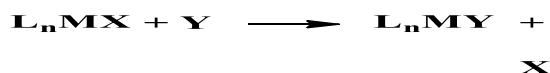
(Исключения, 14, одноэлектронный перенос.)

Напомним, что число валентных электронов в комплексе определяется как сумма валентных электронов координируемого металла и электронов, донируемых лигандами внутренней координационной сферы для образования донорно-акцепторной связи с металлом. Количество электронов, предоставляемых лигандом, зависит от природы лиганда, например:

- 2 электрона — Hal^- , Alk^- , Ar^- , H^- , CO , NR_3 , PR_3 ;
- 4 электрона — $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$;
- 6 электронов — ArH , C_5H_5^- ;

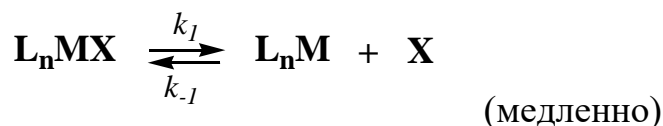


Замещение лигандов в координационной сфере комплекса обычно рассматривается как реакция нуклеофильного замещения



Известны три типа механизмов реакции замещения лигандов: диссоциативный, ассоциативный и синхронный.

Диссоциативный механизм (символ **D** или **S_N1**) включает медленную стадию диссоциации комплекса с образованием интермедиата с пониженным координационным числом и последующее быстрое присоединение входящего лиганда на свободное координационное место:



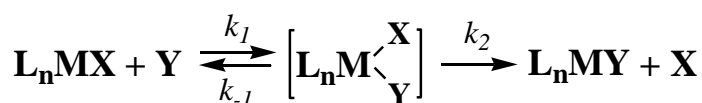
Кинетическое уравнение:

$$r = k_1[\text{L}_n\text{MX}]. \quad 4.17$$

В основном диссоциативный механизм лигандного замещения проявляется в пяти- и шестикоординационных 18-электронных комплексах (например, $\text{M}(\text{CO})_5$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$, $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$, где $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Cr}(\text{CO})_6$).

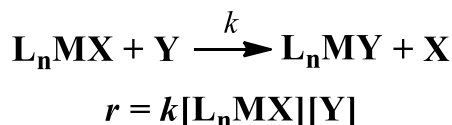
Повышению скорости диссоциации способствует увеличение объема лигандов. Так, в комплексах $\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_4$ и $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-o\text{-толил})_3]_4$ константы равновесия равны 10^{-10} М и $4 \cdot 10^{-2}$ М соответственно. Небольшое влияние на константу равновесия оказывают и электронные эффекты.

Ассоциативный механизм (символ **A** или **S_N2**) включает образование интермедиата с увеличенным координационным числом и последующее его разложение:

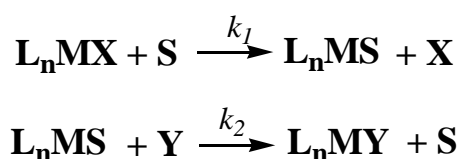


Ассоциативный механизм отмечается для плоско-квадратных комплексов (dsp^2 -гибридизация) - Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(III).

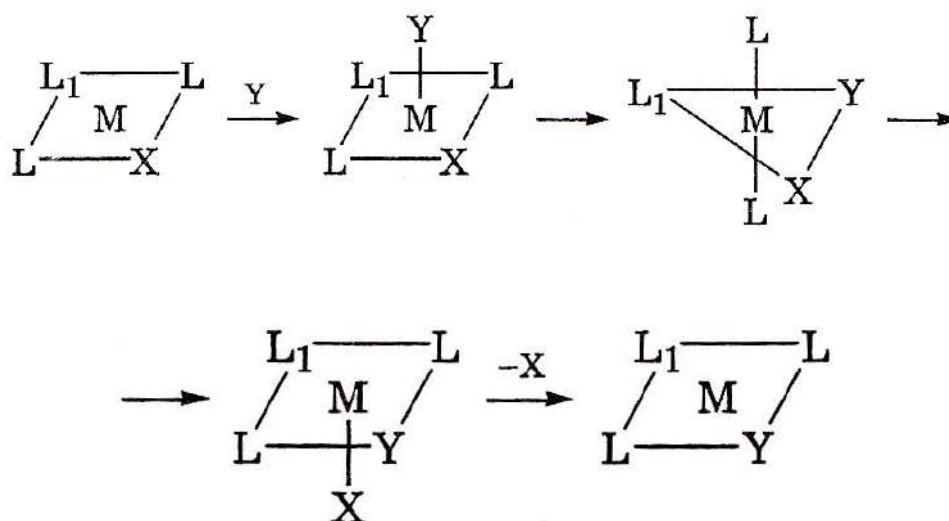
Синхронный механизм (символ **J**) протекает без образования кинетически обнаруживаемого интермедиата (типа S_N2) :



В ряде случаев в реакции участвует молекула растворителя (**S**), тогда замещение лиганда схематично можно представить:



Обычно замещение лиганда **X** на **Y** в плоскоквадратных 16-электронных комплексах протекает через следующие интермедиаты:



В общем случае механизм замещения лигандов зависит от электронной конфигурации атома металла и от природы лиганда. Скорость замещения в ряду Ni(II) - Pd(II) - Pt(II) изменяется следующим образом:



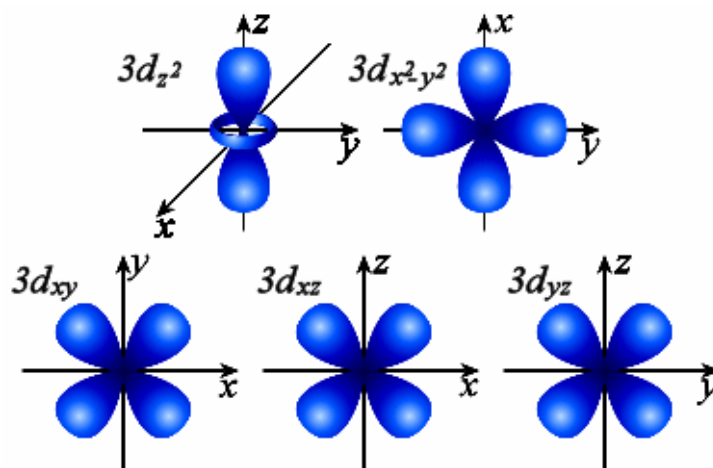
Лигандное замещение в квадратно-плоскостных координационно-ненасыщенных комплексах Pd(II) и Pt(II) обычно происходит по ассоциативному механизму. В случае вольфрама замещение CO на трифенилфосфин происходит по ассоциативному механизму, а в случае хрома – по диссоциативному.

Объемные лиганды, например $P(\text{трет-}C_4H_9)_3$, вытесняются из координационной сферы молекулой CO, но не замещаются при атаке более крупных молекул, например $PhC\equiv CPh$.

Замещение лигандов в металлокомплексах может протекать не только по двухэлектронному, но и по **одноэлектронному** (с участием радикалов) **механизму**. Одноэлектронные механизмы лигандного обмена также имеют диссоциативную или ассоциативную лимитирующие стадии.

Многие гидриды переходных металлов чувствительны к присутствию кислорода. Следовые количества кислорода могут инициировать радикально-цепное замещение, тогда как в более высоких концентрациях кислород выступает как ингибитор.

Особенности влияния лигандов в *транс*- и *цис*-положениях. Вид 3d-атомных орбиталей можно представить следующим образом:



транс-Влияние лигандов в комплексах связано с электронными эффектами, а именно: с участием одной из орбиталей металла в образовании связи с двумя лигандами, расположенными в *транс*-положении друг к другу. *транс*-Эффект традиционно учитывается при рассмотрении квадратно-плоскостных d^8 -комплексов, т. е. для соединений с КЧ = 4.

В то же время *транс*-эффект – это влияние лиганда на скорость лигандного замещения группы, находящейся в *транс*-положении к нему. Он включает факторы, оказывающие влияние как на переходное, так и на основное состояние. Поэтому *транс*-влияние необходимо рассматривать как кинетический, так и термодинамический эффекты.



транс-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺



цис-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺

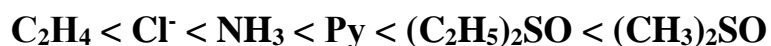
По способности облегчать замещение в *транс*-положении лиганды располагаются в следующий ряд для Pt(II):



Лигандное замещение в 16-электронных координационно-ненасыщенных комплексах происходит обычно со значительно большими скоростями, чем в 18-электронных комплексах.

В реакциях лигандного замещения проявляется также *цис*-эффект.

Ряд *цис*-влияния лигандов для комплексов Pt(II) имеет вид:



Обычно *цис*-влияние лигандов осложнено различными факторами в гораздо большей степени, чем *транс*-влияние, в частности, – стерическими препятствиями.

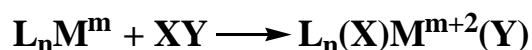
Диссоциативная координация молекул X-Y с разрывом σ-связи.

Активирование реагента X—Y может происходить при координации к металлу с диссоциацией связи и последующими превращениями двух или одного из фрагментов X—Y в координационной сфере.

Различают три типа диссоциативного присоединения X—Y к металлу:

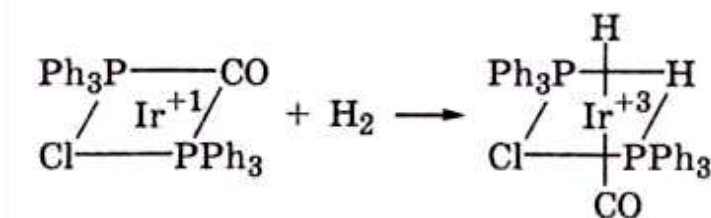
- окислительное,
- гомолитическое,
- гетеролитическое.

Окислительное присоединение. Это реакция, в которой при взаимодействии комплекса переходного металла с реагентом происходит увеличение степени окисления и КЧ центрального атома на две единицы:

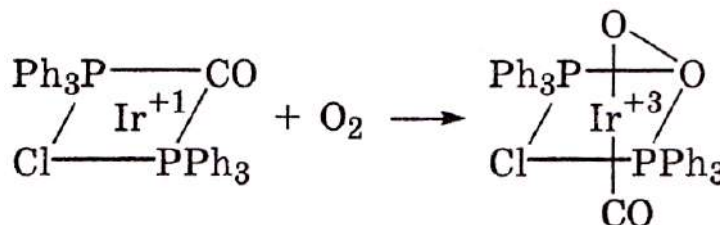


Если X-Y – электрофильная молекула, то электроны (как правило, два) с комплексообразователя переходят на лиганды X и Y. В результате происходит разрыв связи X-Y и образование двух лигандов X⁻ и Y⁻.

Реакция окислительного присоединения наиболее характерна для координационно-ненасыщенных комплексов с d^8 - и d^{10} -оболочками металлов. Например, комплекс Вaska $[\text{IrCO}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ легко вступает в реакцию присоединения с различными реагентами (H_2 , O_2 , HX , X_2 , алкилгалогенидами и др.) с образованием стабильных октаэдрических d^6 - комплексов:



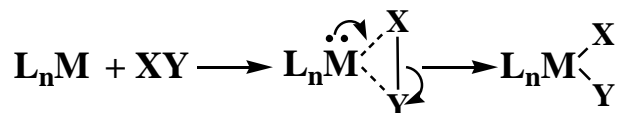
Реакция присоединения ненасыщенных соединений (O_2 , R-N=O , R-N=S , O=C=O , R-N=N-R и др.) протекает без полного расщепления связей. Лиганды остаются связанными как η -лиганды, например:



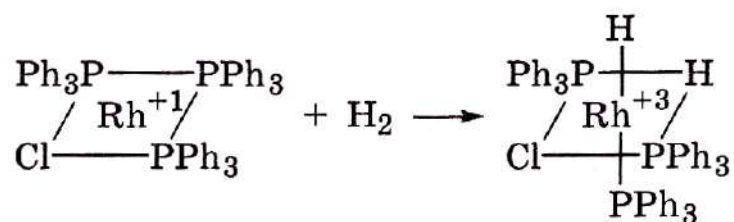
Таким образом, в двухэлектронные реакции окислительного присоединения к координационно-ненасыщенным комплексам переходных металлов склонны вступать неполярные, полярные электрофильные молекулы и молекулы с кратной связью.

Различают три механизма реакций окислительного присоединения: синхронное бимолекулярное присоединение, радикальное (радикально-цепное) и гетеролитическое присоединения.

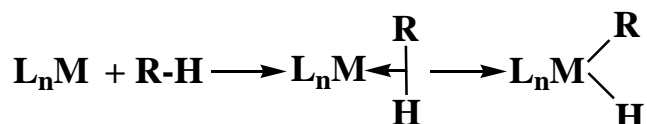
Синхронное бимолекулярное присоединение является согласованным процессом, протекающим через слабополярное трехцентровое состояние с образованием *цис*-продукта:



Этот механизм установлен для реакций присоединения H_2 и углеводородов (RH). Например, присоединение водорода к плоскоквадратному комплексу Уилкинсона:



Окислительное присоединение С-Н-связи насыщенных, ароматических и олефиновых углеводородов к переходному металлу протекает по схеме:



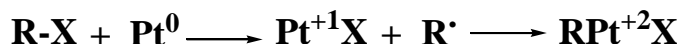
Связь М-Аг прочнее связи М-Алк, поэтому равновесие для ароматических углеводородов (Аг—Н) сдвинуто вправо в большей мере, чем для алканов (R—H).

В настоящее время межмолекулярное окислительное присоединение связи С—Н в органическом синтезе находит ограниченное применение, что обусловлено легкостью обратной реакции.

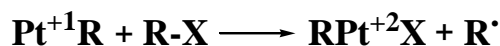
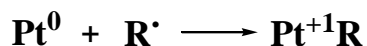
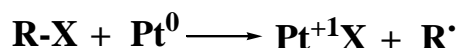
Механизм радикального и радикально-цепного окислительного присоединения отмечен для комплексов металлов, находящихся в низкой степени окисления (Pt(0), Pd(0), Rh(I) и др.).

Различают:

радикальное присоединение:

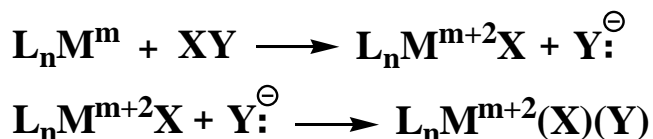


радикально-цепное присоединение:



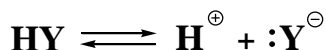
Доказательством радикального и радикально-цепного механизма окислительного присоединения является обнаружение свободных радикалов R[·], возможность инициирования и ингибирования реакции.

Асинхронное гетеролитическое окислительное присоединение молекулы ХУ идет двухстадийно и включает реакцию медленного гетеролитического расщепления связи Х—У с последующим быстрым присоединением нуклеофила:



Первая реакция, по-видимому, протекает по механизму нуклеофильного замещения (S_N2), где нуклеофил – комплекс металла.

В случае соединений, содержащих кислый атом водорода, присоединению предшествует протолитическая диссоциация в полярной среде:



В неполярной среде реакция окислительного присоединения HY протекает в одну стадию, как *цис*-присоединение.

Относительная реакционная способность комплексов переходных металлов в реакциях окислительного присоединения зависит от многих факторов. Для металлов VII группы, в случае одинаковых лигандов, реакционная способность комплексов изменяется следующим образом:

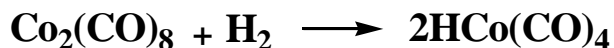


При окислительном присоединении происходит увеличение формальной степени окисления металла на две единицы, поэтому ЭД-лиганды, которые увеличивают электронную плотность на металлическом центре, обычно увеличивают и скорость окисления.

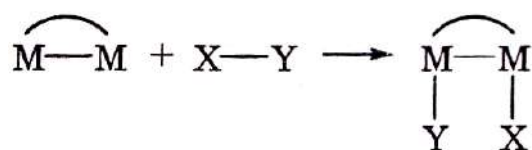
Гомолитическое присоединение молекулы XY протекает с изменением степени окисления металла на единицу по схеме:



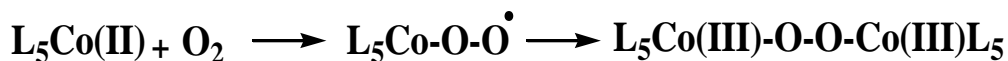
Такой тип реакций отмечается в случае взаимодействия молекулы XY с биядерными комплексами, например:



Процессы окислительного присоединения к биядерным комплексам могут протекать с сохранением связи $M-M$:



Компоненты ненасыщенной связи $X=X$ могут присоединяться к различным металлическим центрам с увеличением степени окисления металла на единицу, например:



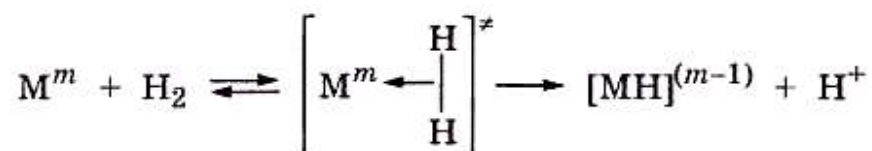
Гетеролитическое присоединение протекает без изменения степени окисления и координационного числа металла-комплексобразователя и представляет собой реакцию замещения лиганда с гетеролитическим разрывом связи в реагенте XY :



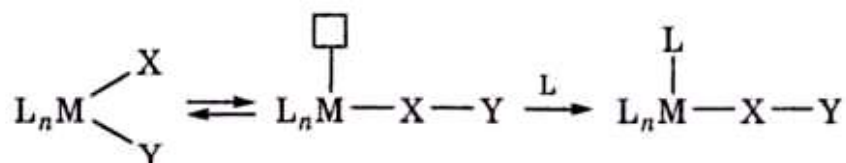
Например,



Переходные металлы в высших степенях окисления, которые образуют с молекулярным водородом первичные (η^2-H_2)-комплексы с преобладающим вкладом донорно-акцепторного взаимодействия, расщепляются по гетеролитическому механизму:



Реакции внедрения, α - и β -элиминирования. Многие металлоорганические реакции приводят к внедрению ненасыщенного лиганда X в соседнюю связь металл - лиганд $M-Y$, при этом другой лиганд L обычно занимает координационную вакансию. Например:



где \square – вакантное место; X – ненасыщенная молекула (со связями $C=O$, $C=C$, $C=N$, $N=N$, $:C=O$, $C\equiv N-R$, $:CR_2$ и подобные молекулы); Y – нуклеофильный реагент (со связями $M-H$, M -алкил, M -аллил, $M-N$, $M-OH$, $M-Cl$ и др.).

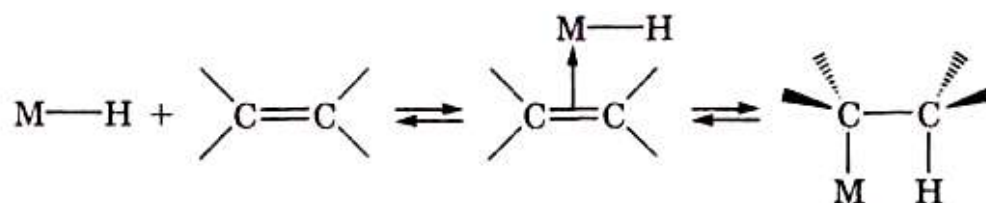
Вакантное место обычно занимает внешний лиганд L, являющийся основанием Льюиса, например растворитель.

Механизм таких реакций внедрения рассматривается как внутрисферная нуклеофильная атака лигандом Y на активированную координацией молекулу X.

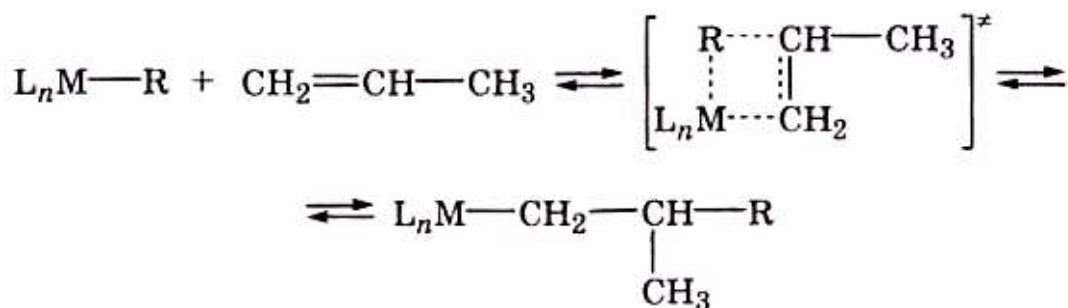
Различают следующие типы реакций внедрения с участием комплексов переходных металлов:

σ -Связь (M—Y)	Внедряющиеся группировки (X)
M—H	C=C, C=C—C=C, C≡C
M—углерод	C=C, \diagup C=O, \diagup C=N, —N=N—, C≡N
M—галоген	CO, CO ₂ , CS ₂ , SO ₂
M—M	RN=C, RN=C=O
M—азот	Карбен, дигидробензол
M—кислород	CO, C≡N

Внедрение олефинов по гидридным и алкильным связям (M—H и M—Alk), которые преимущественно ковалентны и малополярны, в некоторых комплексах переходных металлов протекает легко с образованием *цис*-продуктов:

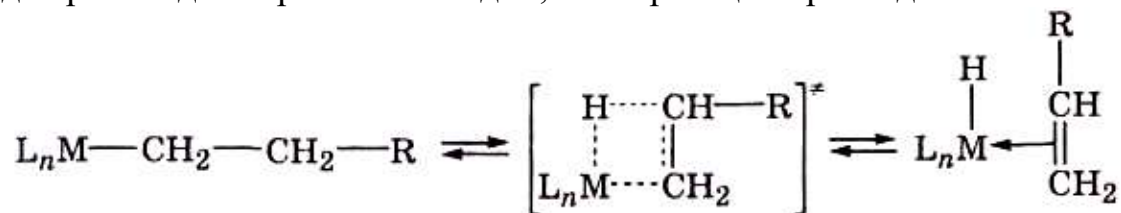


Внедрение олефинов по связям M—H и M—C протекает по согласованному механизму без промежуточного выделения мигрирующей группы в виде свободного радикала или иона:

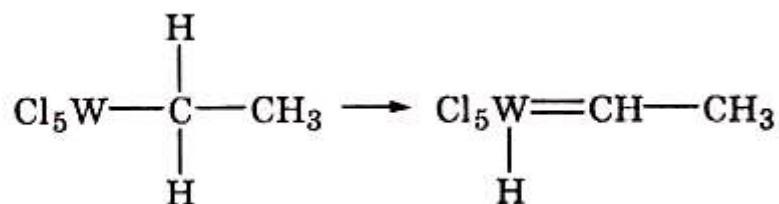


Реакция внедрения становится обратимой при повышении температуры, т. е. образующийся алкильный комплекс металла разлагается, давая олефины и гидридные комплексы этого металла (реакция β -элиминирования). В

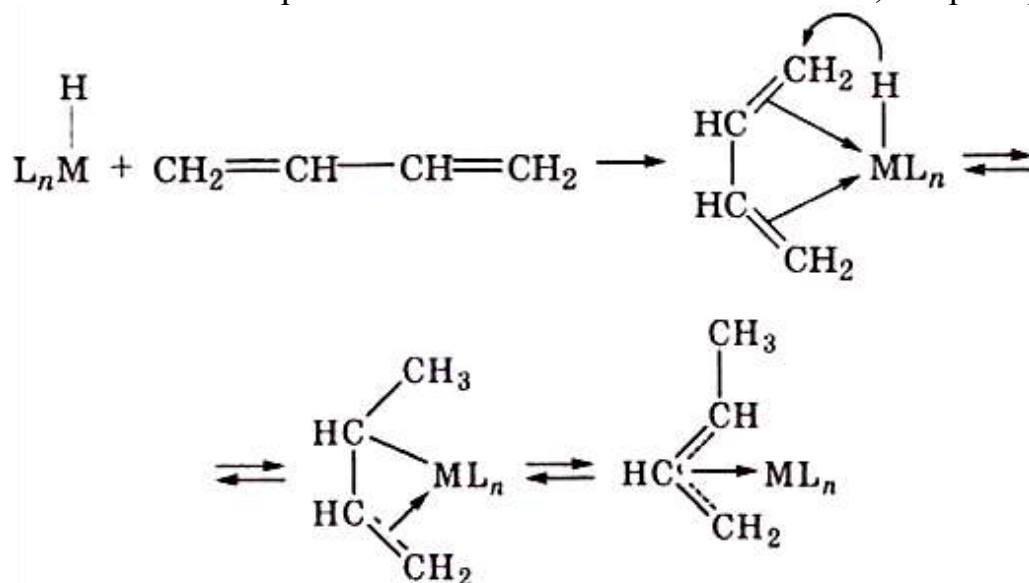
соответствии с принципом микроскопической обратимости реакция отщепления водорода происходит через те же стадии, что и реакция присоединения:



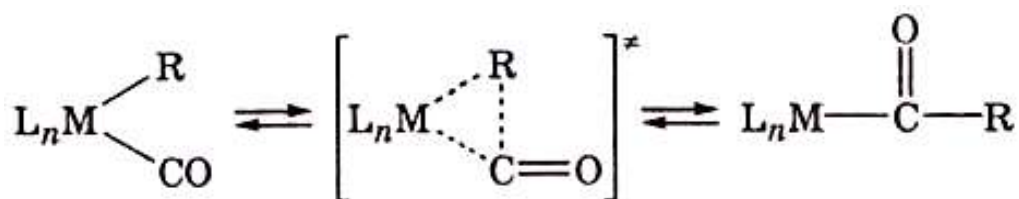
Известны реакции, протекающие с отрывом атома водорода от α -углеродного атома с образованием карбеновых комплексов (реакция α -элиминирования), например комплекса вольфрама(VI):



Сопряженные диены легко вступают в реакцию с гидридными комплексами металлов с образованием π -аллильных комплексов, например:



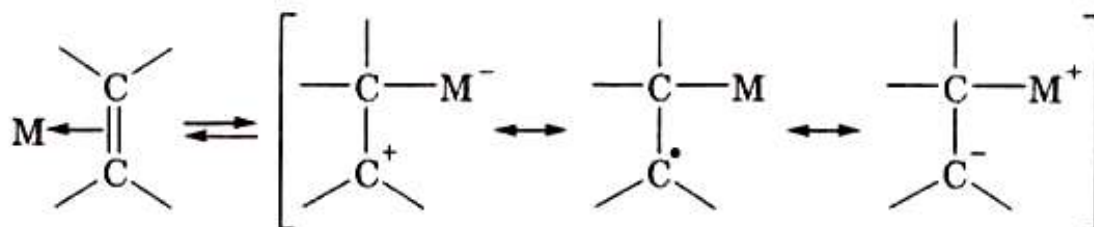
Внедрение оксида углерода(II) по связи M—H термодинамически менее выгодно, чем такая же реакция по связи M—Alk. При этом внедрение CO протекает через трехцентровое переходное состояние:



Реакции внедрения олефинов и оксида углерода по связям М—Н и М—С являются ключевыми стадиями, лежащими в основе промышленно важных реакций, таких как гидрирование, изомеризация, карбонилирование, гидроформилирование, окисление, олигомеризация, полимеризация.

$$\begin{aligned} L_n \overset{+}{M} - CH_2 - \bar{C}H_2 &\rightleftharpoons L_n M \leftarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ || \\ CH_2 \end{array} \\ L_n M - CH_2 - CH = CH_2 &\rightleftharpoons L_n M \leftarrow \begin{array}{c} H_2C \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ H_2C \end{array} \end{aligned}$$

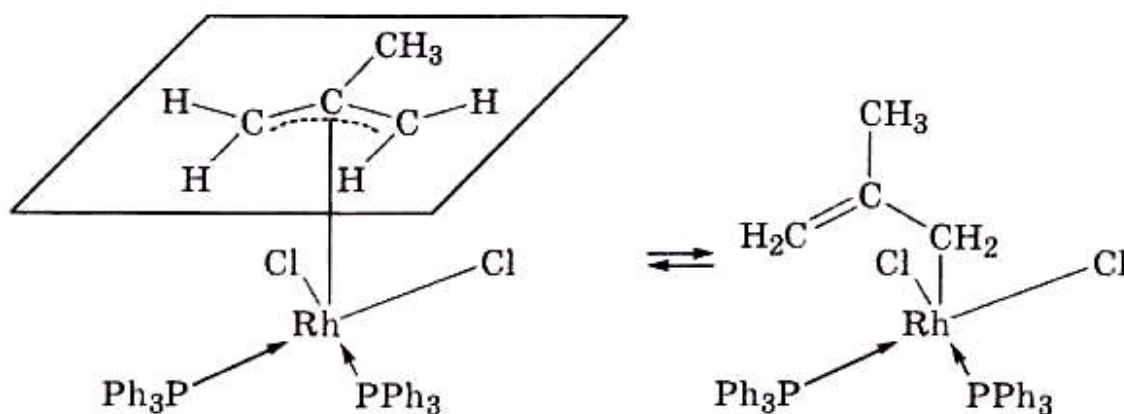
При термическом или другом виде возбуждения π -лиганды (η^2 -координированные углеродные молекулы) могут переходить в σ -лиганды (η^1 -молекулы). Так как η^1 -координированные молекулы находятся в возбужденном состоянии, то они имеют частично ионный или радикальный характер:



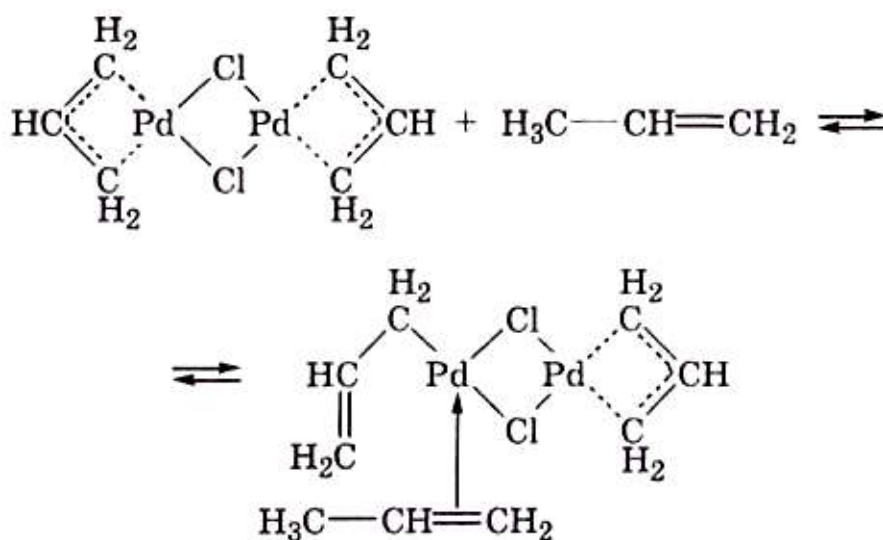
η^2 -координация

η^1 -координация

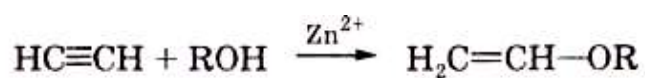
Так, при изомеризации π -аллильного комплекса родия σ - π -аллильная перегруппировка протекает очень быстро с энергией активации не выше 40 кДж/моль:

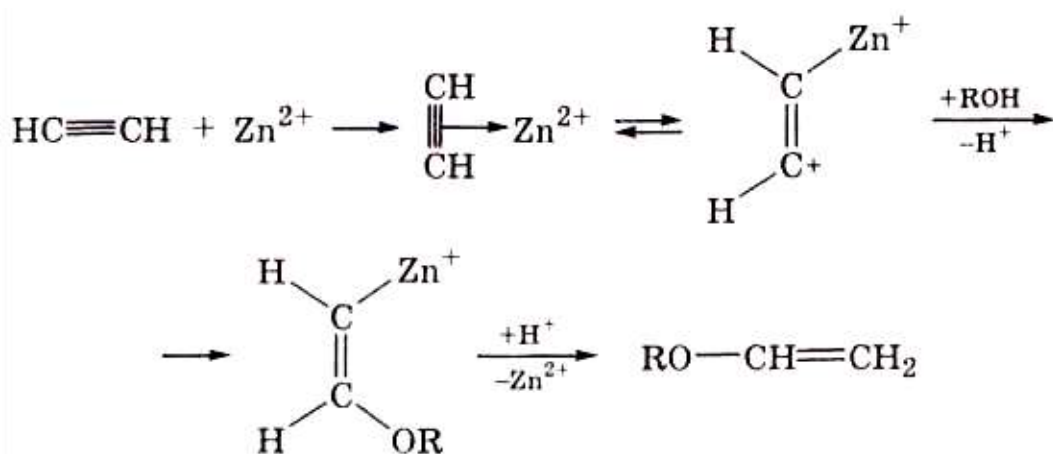


С высокой скоростью протекает σ -/ π -аллильная перегруппировка при присоединении пропилена к π -аллильному комплексу палладия:

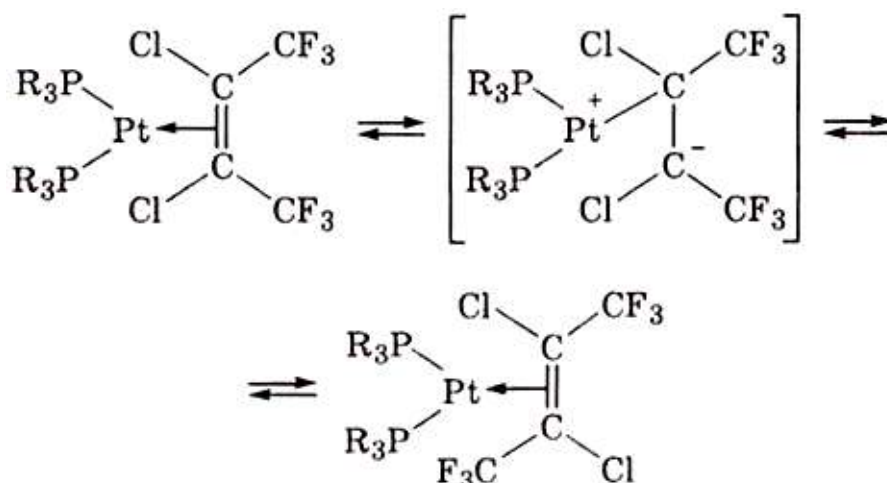


Рассмотрим механизм перегруппировки на примере реакции образования виниловых эфиров из ацетилена и спирта ROH :



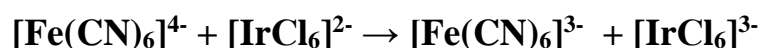


Для некоторых олефиновых комплексов, содержащих в лиганде электроноакцепторные заместители, наблюдается *цис-транс*-изомеризация:



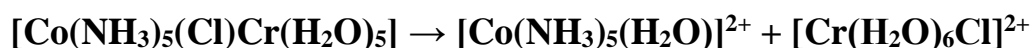
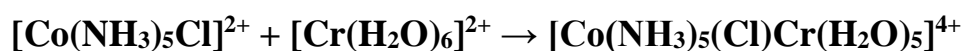
Реакции переноса электрона в металлокомплексах. Перенос электрона может происходить между двумя различными или одинаковыми атомами металла, а также между комплексом металла и органической молекулой.

В ионных реакциях перенос электронов между комплексами, в которых лиганды прочно связаны с центральным атомом, происходит по внешнесферному механизму, например:

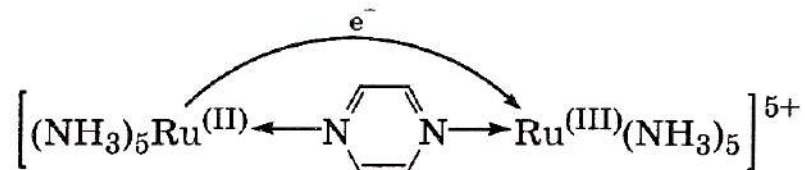


При этом реагирующие комплексы сохраняют свою координационную оболочку, а электрон передается через координационные сферы.

В ионных реакциях перенос электрона происходит по внутрисферному механизму через лиганд-мостик, например Cl^- -лиганд-мостик:



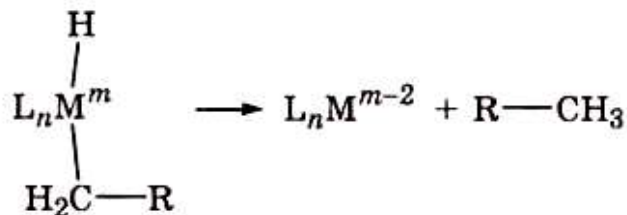
Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции переноса электрона заметно ускоряются, если два металлических центра связаны через мостиковый лиганд, обладающий системой сопряженных связей, например:



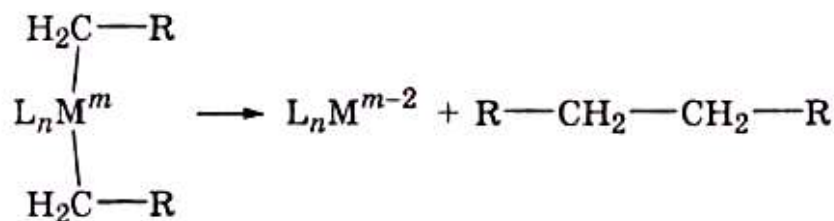
Реакция переноса электрона протекает с высокой скоростью ($k=5 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$).

В металлических кластерах $[\text{M}_m\text{L}_n]^{q+}$ также отмечается быстрый процесс электронного переноса. Это связано с тем, что несколько атомов металла закреплено в одном комплексном ионе и одноэлектронный перенос не приводит к заметному изменению в длинах связей $\text{M}-\text{L}$ и $\text{M}-\text{M}$. Поэтому кластеры металлов, например осмиевые, платиновые и палладиевые, являются эффективными катализаторами в окислительно-восстановительных процессах.

Восстановительное элиминирование. Восстановительное элиминирование, которое можно рассматривать как реакцию, обратную окислительному присоединению, реализуется на заключительной стадии многих процессов, например при гидрировании непредельных соединений:

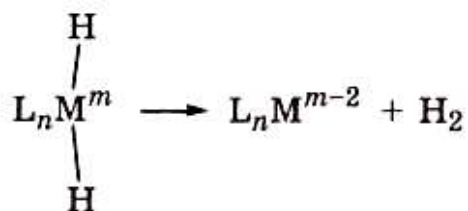


а также в реакциях рекомбинации алкильных лигандов (радикалов)



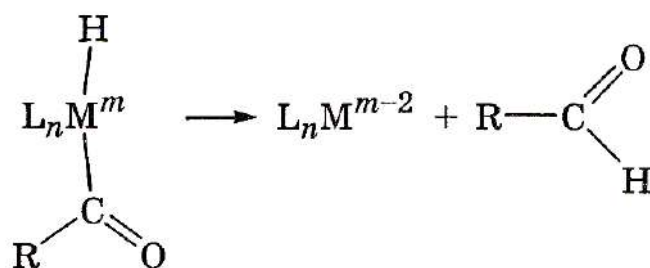
В октаэдрических комплексах восстановительное элиминирование протекает только с лигандами, находящимися в *цис*-положении. Для плоско-квадратных комплексов это требование имеет менее строгий характер, так как при координации растворителя может идти реакция элиминирования в силу нежесткости пентакоординированных комплексов.

Выделение водорода из гидридных комплексов переходных металлов является одним из распространенных типов реакций восстановительного элиминирования:



Ключевым фактором в стабилизации связи М-Н является большая электронная плотность на центральном атоме. Следовательно, равновесие в таком случае будет смещаться вправо при наличии лигандов, являющихся слабыми σ-донорами и сильными π-акцепторами.

Элиминирование альдегида из металл-ацильных гидридных комплексов является ключевой стадией в оксосинтезе:



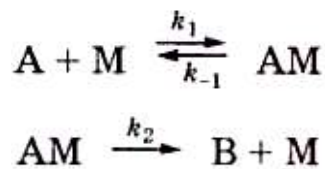
Кинетика металлокомплексного катализа

Химические процессы с участием комплексов переходных металлов характеризуются, как правило, большим количеством маршрутов и многообразием элементарных химических реакций с участием различных форм реагентов и катализаторов. На скорость и направление реакций металлокомплексного катализа оказывают влияние внешние и внутренние факторы (температура, среда, природа реагентов, катализаторов и др.). Все это существенно затрудняет построение кинетических моделей металлокомплексного катализа.

Простейшей кинетической моделью такого катализа является одномолекулярный процесс превращения реагентов в продукты реакции, описываемый кинетическим *уравнением Михаэлиса-Ментен*.

Этот подход применим для таких процессов, в которых промежуточный продукт обратимо связан с исходными реагентами и катализатором и кинетически стабилен по отношению к необратимому превращению в продукты реакции. Поэтому некоторая часть катализатора находится в виде интермедиата (комплекса катализатора с исходным субстратом), который превращается в продукты реакции.

С учетом вышесказанного одномолекулярный процесс превращения реагента (А) в продукт (В) с участием катализатора (М) можно представить следующей схемой:



При квазистационарном режиме по интермедиату [AM], т. е. при $d[\text{AM}]/dT = 0$,

$$\frac{d[\text{AM}]}{d\tau} = k_1[\text{A}][\text{M}] - k_{-1}[\text{AM}] - k_2[\text{AM}] = 0. \quad 4.18$$

Аналитическая концентрация катализатора равна: $C_M = [\text{M}] + [\text{AM}]$.
Допуская, что $C_A \approx [\text{A}]$ ($[\text{A}] \gg [\text{AM}]$), получим

$$[\text{AM}] = \frac{k_1 C_A C_M}{k_{-1} + k_2 + k_1 C_A}. \quad 4.19$$

Тогда скорость реакции равна:

$$r = k_2[\text{AM}] = \frac{k_1 k_2 C_A C_M}{k_{-1} + k_2 + k_1 C_A} = \frac{k_2 C_A C_M}{(k_{-1} + k_2)/k_1 + C_A} = \frac{r_{\max} C_A}{K_M + C_A}, \quad 4.20$$

где $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$ – константа Михаэлиса; $r_{\max} = k_2 C_M$ – максимальное значение скорости реакции.

Константа K_M численно равна концентрации реагента А, при которой скорость реакции равна $0,5 r_{\max}$.

Величина k_2 связана с числом каталитических циклов в единицу времени и отражает активность катализатора. K_M и r_{\max} можно найти аналитически (рис.14) или графически (рис. 15).

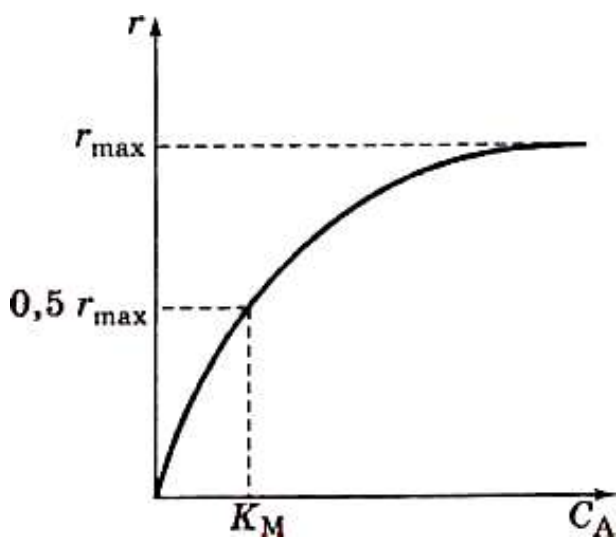


Рис. 14. Зависимость скорости реакции от концентрации реагента C_A

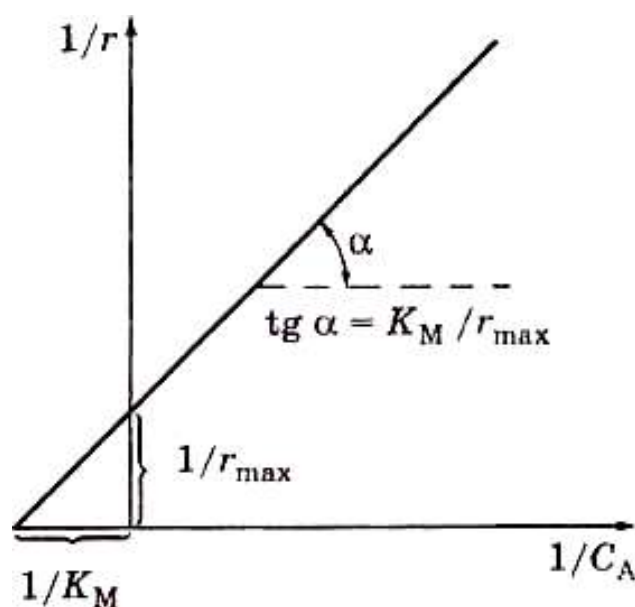


Рис. 15. Графическая зависимость обратной скорости реакции от обратной концентрации реагента C_A

Из графика (рис. 15) зависимости обратных значений скорости реакции и концентрации реагента определяют кинетические параметры каталитической реакции.

При условии квазиравновесной концентрации интермедиатов (промежуточных форм катализатора), т. е. $K_1 = [AM]/([A][M])$, где $[AM]$, $[M]$, $[A]$ – равновесные концентрации катализатора в комплексе с реагентом, свободной формы катализатора M и реагента A соответственно, уравнение материального баланса примет вид:

$$C_M = [M] + K_1[M][A]. \quad 4.21$$

Тогда

$$[M] = \frac{C_M}{1 + K_1[A]} = \frac{C_M}{1 + K_1 C_A}, \quad 4.22$$

$$r = k_2[AM] = k_2 K_1 [M][A] = \frac{k_2 K_1 C_A C_M}{1 + K_1 C_A}. \quad 4.23$$

Скорость реакции при условии квазиравновесной концентрации промежуточных форм катализатора можно записать через **функцию закомплексованности катализатора** (Φ_M) – отношение общей концентрации Кат к концентрации свободной формы Кат:

$$\Phi_M = \frac{C_M}{[M]} = \frac{[M] + \sum [M_i]}{[M]}, \quad 4.24$$

где $[M]$ – концентрация i -формы металлокомплекса, отличной от свободной.

$$\Phi_M = \frac{C_M}{[M]} = \frac{[M] + [MA]}{[M]} = 1 + K_1 C_A. \quad 4.25$$

Скорость реакции

$$r = k_2 K_1 [M] C_A = \frac{k_2 K_1 C_A C_M}{\Phi_M} = \frac{k_2 K_1 C_A C_M}{1 + K_1 C_A}, \quad 4.26$$

если продукт реакции (В) образует со свободной формой Кат комплекс



выражение функции закомплексованности примет вид:

$$\Phi_M = 1 + K_1 C_A + K_2 C_B, \quad 4.27$$

а уравнение скорости реакции:

$$r = \frac{k_2 K_1 C_A C_M}{1 + K_1 C_A + K_2 C_B}. \quad 4.28$$

Таким образом, если продукт реакции образует с Кат неактивный комплекс, то скорость реакции уменьшается с ростом концентрации продукта реакции. В этом случае происходит «отравление» катализатора или ингибирование продукта реакции

Наличие различных форм комплексов металла в растворе приводит к сложным кинетическим уравнениям, отражающим влияние концентрации лигандов, исходных реагентов, промежуточных и конечных продуктов реакции.

При составлении кинетических уравнений многомаршрутных каталитических процессов используют методы маршрутов и графов.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение, что такое «катализ»?
2. Как влияет катализатор на равновесие химической реакции?
3. Почему каталитические процессы протекают быстрее по сравнению с некаталитическими? Раскройте суть действия Кат. Одно- и многостадийные процессы.
4. Какие атакующие частицы образуются при кислотном катализе?

5. Назовите факторы, определяющие стабильность и реакционную способность карбкатионов.
6. Приведите способы образования карбкатионов и охарактеризуйте их реакционную способность.
7. Что такое карбанионы? Охарактеризуйте строение карбанионов и приведите способы их получения.
8. В какие реакции вступают карбанионы?
9. В чем отличие функции кислотности Гаммета от pK_a ?
10. Назовите основные положения теории жестких и мягких кислот и оснований.
11. На чем основана современная классификация кислот и оснований?
12. В чем отличие между механизмами A-1 и A-2 кислотного катализа протонными кислотами?
13. Особенности проявления электрофильного катализа.
14. Охарактеризуйте механизмы B-1 и B-2 основного катализа.
15. В каких условиях проявляется специфический и общий кислотно-основный катализ?
16. Назовите области применения катализа комплексами металлов.
17. Охарактеризуйте строение металлокомплексных соединений.
18. Какие связи образуют лиганды с переходными металлами? Раскройте их природу.
19. Назовите основные положения теории поля лигандов. Что такое параметр расщепления и как он зависит от природы лиганда?
20. По каким механизмам протекает замещение лигандов в координационной сфере комплекса?
21. Охарактеризуйте типы диссоциативного присоединения $X-Y$ к металлу. По каким механизмам они протекают?
22. Особенности реакций внедрения и элиминирования, перегруппировки лигандов, переноса электрона в металлокомплексах и восстановительного элиминирования при металлокомплексном катализе.
23. Приведите основные кинетические закономерности протекания металлокомплексного катализа.

4.2. ГЕТЕРОФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ

Ряд каталитических процессов органического синтеза проводят в **гетерофазных условиях**: в системах из **газа и жидкости** или из **двух несмешивающихся жидкостей**. При этом в жидкой либо в одной из жидких фаз находятся один из реагентов, гомогенный катализатор, продукт реакции или растворитель, а в другой – второй реагент или даже оба.

В системах **жидкость – жидкость** обычно реализуются гидролиз и щелочное дегидрохлорирование хлорпроизводных при помощи водных растворов щелочей, сульфирование и нитрование ароматических соединений и т. д.

В системах **газ – жидкость** осуществляют многие процессы хлорирования молекулярным хлором или газообразным HCl , окисления органических веществ

воздухом или кислородом, реакции сульфохлорирования (SO_2 и Cl_2) и сульфирования (SO_2 и O_2), процессы оксосинтеза и др.

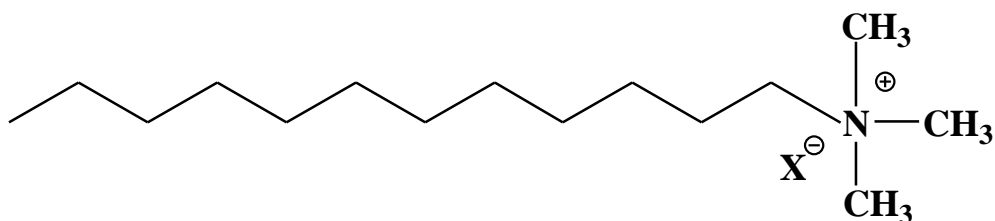
Имеются и трехфазные системы, например, алкилирование бензола этиленом или пропиленом в присутствии слабо растворимого в углеводородах комплекса хлорида алюминия.

Особенностью гетерофазных процессов является **перенос реагентов из одной фазы в другую** за счет **массопередачи**. При этом, в зависимости от относительной скорости химической реакции и массопередачи, существуют несколько областей гетерофазных реакций, различающихся своими закономерностями и кинетическими моделями.

Катализ межфазного переноса

Межфазный катализ (МФК) используют для интенсификации технологических процессов с участием несмешивающихся фаз: гетерофазных реакций гидролиза, щелочного дегидрохлорирования хлорпроизводных, замещения атома хлора в хлорпроизводных на другие галогены, SO_2ONa -группу и т. д.

Катализаторы межфазного переноса – преимущественно четвертичные аммониевые соединения $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$, имеющие в своем составе достаточно длинную алкильную группу и называемые **катаминами**, например $\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{X}^-$, где R содержит 12 – 18 атомов углерода.



Они имеют двойственный (лиофильный и гидрофильный, дифильный) характер, вследствие чего способны растворяться как в водной, так и в органической фазе. Так, при взаимодействии хлорпроизводных со щелочами катализатор в гидроксильной форме переходит в органическую фазу, где и протекает химическая реакция (рис. 16).

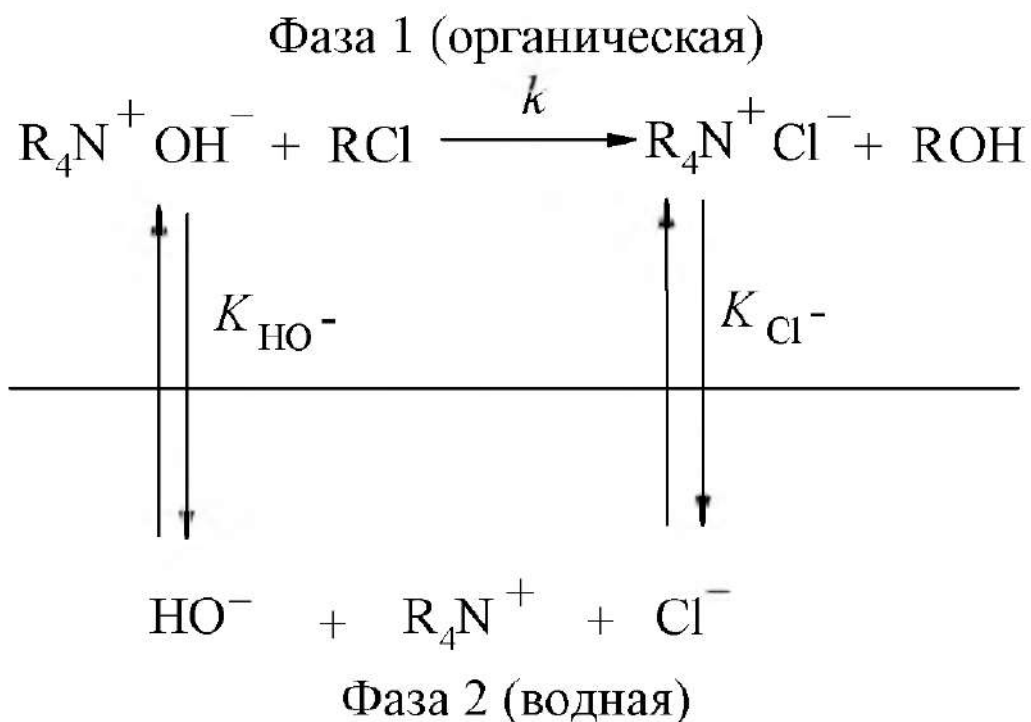


Рис. 16. Схема гетерофазного катализа

Образующаяся хлоридная форма катамина переходит в водную фазу, где вновь превращается в аммониевое основание.

Реакции подобного типа без катализаторов протекают в водной фазе, где растворимость хлорпроизводных мала и процесс идет при повышенных температурах, нередко под давлением. Применение **катализаторов межфазного переноса** позволяет провести процесс в мягких условиях, что объясняется тремя причинами:

а) переводом реакции в органическую фазу с низкой диэлектрической проницаемостью, что приводит к увеличению скорости химической реакции между ионом и диполем;

б) более высокой концентрацией щелочного реагента в органической фазе по сравнению с концентрацией хлорпроизводного в водной фазе при обычных условиях реакции;

в) увеличением поверхности контакта фаз в присутствии катаминов, являющихся поверхностно-активными веществами, что облегчает достижение кинетического режима процесса.

Четвертичные аммониевые соединения в водной фазе находятся в виде свободных ионов, а в органической – преимущественно в состоянии ионных пар.

Механизм переноса из водной в органическую фазу: в пограничной пленке вначале происходит ассоциация ионов и образовавшаяся ионная пара переходит в органическую фазу. По этой причине равновесие межфазного распределения включает ассоциацию ионов $\text{R}_4\text{N}^+ + \text{X}^-$ и собственно распределение ионной пары между фазами. Это распределение характеризуется константой равновесия K_i , равной произведению коэффициента распределения γ_i на константу диссоциации

ионной пары и имеющей размерность моль/л. Кинетическая модель взаимодействия хлорпроизводных и щелочей (гидролиз, отщепление HCl) в соответствии с представленной выше схемой реакции и с учетом баланса по разным формам катализатора и равновесий в их межфазном распределении будет:

$$r = \frac{dn_{R'Cl}}{V_1 dt} = k \cdot C_{R'Cl,1} \cdot C_{R_4NOH,1}; \quad 4.29$$

$$C_{R_4N^+,2} \cdot C_{OH^-,2} = K_{OH^-} \cdot C_{R_4NOH,1}; \quad 4.30$$

$$C_{R_4N^+,2} \cdot C_{Cl^-,2} = K_{Cl^-} \cdot C_{R_4NCl,1}; \quad 4.31$$

$$n_K = V_2 \cdot C_{R_4N^+,2} + V_1 (C_{R_4NOH,1} + C_{R_4NCl,1}); \quad 4.32$$

$$n_{RCl,0} - n_{RCl} = V_2 (C_{HO^-,0} - C_{HO^-}) = V_2 C_{Cl^-}; \quad 4.33$$

Здесь индексы 1 и 2 соответствуют органической и водной фазам, причем объем последней принят постоянным. Из уравнений 2 – 4 можно найти концентрацию R_4NOH в органической фазе, тогда кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$\frac{dn_{RCl}}{V_1 dt} = k \frac{C_{RCl,1} (n_K/V_2) (C_{HO^-}/K_{HO^-})}{1 + V_1/V_2 (C_{HO^-,2}/K_{HO^-} + C_{Cl^-,2}/K_{Cl^-})}, \quad 4.34$$

где n_K/V_2 – концентрация исходной формы катализатора в водной фазе, в которой он первоначально находится.

В промышленности успешно реализован ряд технологических процессов щелочного дегидрохлорирования в двухфазных системах, например, получение трихлорбензола и 1,1,2,3-тетрахлорпропена.

В качестве Кат МФП используют четвертичные аммониевые соли – триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБА), тетраалкиламмонийхлорид, краунэфиры (дibenzo-18-краун-6, 15-краун-5), полиэтиленгликоли (ПЭГ) и третичные амины.

4.3. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Гетерогенно-каталитические процессы широко применяются в промышленном органическом синтезе, нефтехимии, нефтепереработке. Это процессы гидрирования и дегидрирования, каталитического крекинга,

риформинга, гидроочистки нефтяных фракций, окисления, гидратации, полимеризации и др.

С помощью гетерогенного катализа осуществляются процессы обезвреживания отходящих газов, содержащих оксиды азота, оксиды серы, оксид углерода, органические соединения, сероводород и т. д. Преимущества гетерогенного катализа перед гомогенным состоят в малом расходе катализатора, в снижении или полном устранении токсичных сточных вод, отсутствии в большинстве процессов стадии отделения катализатора от реакционной массы. Кроме того, при гетерогенном катализе меньше коррозия аппаратуры и капитальные затраты.

Различают следующие гетерогенно-каталитические процессы:

а) со стационарным (неподвижным) катализатором, когда Кат используют в виде достаточно крупных гранул (0,3 – 1,0 см);

б) с подвижным Кат (плавающим, диспергированным или псевдооживленным), когда его применяют в измельченном виде и Кат способен перемещаться под влиянием потока реагентов.

Гетерогенные катализаторы

1. Переходные металлы I подгруппы (Cu, Ag) и VIII группы (Fe, Ni, Co, Pt, Pd). Они используются в процессах селективного гидрирования органических соединений, восстановления оксидов азота, полного окисления органических соединений.

2. Оксиды металлов, являющиеся полупроводниками (MgO, ZnO, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, WO₃, MoO₃, V₂O₅ и др.), или смеси оксидов, в том числе системы, содержащие фазы оксидов и их соединений, например: хромиты (CuO-Cr₂O₃, ZnO-Cr₂O₃), молибдаты (Bi₂O₃-2MoO₃), вольфраматы (CoO-WO₃), ванадаты и др. Эти катализаторы особенно широко применяют в процессах гидрирования, полного окисления органических соединений.

3. Оксиды металлов (Al₂O₃, SiO₂), их нейтральные и кислые соли, в том числе природные и синтетические алюмосиликаты [(Al₂O₃)_m•(SiO₂)_n•(H₂O)_p] и цеолиты, являющиеся изоляторами или ионными проводниками. На таких катализаторах протекают реакции кислотно-основного катализа.

4. Кислоты или соли на носителе, которые в зависимости от их природы осуществляют кислотный или металлокомплексный катализ. Катализаторы этого типа можно отнести к иммобилизованным гомогенным катализаторам.

5. Бифункциональные катализаторы, являющиеся комбинацией оксида металла или носителя кислотного типа (оксид алюминия, алюмосиликат) и переходного металла или его оксида. Их применяют для проведения реакций разного вида, требующих комбинированных катализаторов.

Гетерогенные катализаторы должны удовлетворять определенным требованиям, основные из которых следующие:

1) высокая каталитическая активность;

2) достаточно высокая селективность (избирательность) в отношении целевой реакции;

3) простота получения, обеспечивающая воспроизводимость всех свойств катализатора;

4) высокая механическая прочность к сжатию, удару и истиранию;

5) достаточная стабильность всех свойств катализатора на протяжении срока службы и способность к их восстановлению при регенерации;

6) небольшие экономические затраты на катализатор при производстве единицы продукции.

В состав гетерогенных Кат часто вводят различные добавки, получившие название **модификаторов**, с целью повышения активности катализатора (промотеры), избирательности и стабильности работы, улучшения механических или структурных свойств.

Различают следующие виды промышленных катализаторов:

1) осажденные (солевые, оксидные) – монолитные, таблетированные или формованные из порошка;

2) катализаторы на носителях (солевые, оксидные, металлические) – зерненные, таблетированные, формованные;

3) природные (силикаты и алюмосиликаты);

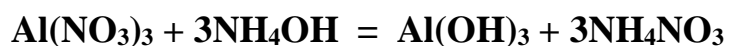
4) плавленные (металлические, оксидные), в том числе металлы в виде проволочных сеток, спиралей и т. д.;

5) скелетные (металлические).

Химическая реакция протекает на поверхности, поэтому очень важно получить катализатор с максимально развитой поверхностью, т. е. с большим числом пор. Для разных реакций оптимальными могут быть узкие или, наоборот, более широкие поры, а также комбинация широких (транспортных) пор с более узкими.

Важны также форма и размер зерен катализатора – они определяют удельную производительность и гидравлическое сопротивление слоя катализатора.

Все способы получения катализаторов делят на мокрые и сухие, из которых наиболее распространен первый. Он состоит в осаждении активной основы катализатора в виде геля из водного раствора соли под действием различных осадителей, например:



Соосаждением двух или более гидроксидов из смеси солей легко готовить промотированные, смешанные либо солевые катализаторы.

Активность и пористая структура катализатора (или носителя) существенно зависят от температуры и скорости осаждения, концентрации растворов, времени созревания осадка, pH среды и т. д.

Структура катализатора зависит и от последующей обработки геля: отмывка от посторонних ионов, фильтрование, сушка, прокаливание. При этих

операциях происходит образование пор за счет выщелачивания примесей и удаления влаги.

Для окончательного придания катализатору нужной формы и гранулирования применяют прокаливание высушенного геля, в результате образуется монолит, который затем дробят до гранул нужного размера.

Для порошкообразных или специально измельченных материалов используют **формование** во влажном состоянии или **таблетирование**. В первом случае прочность достигается за счет «схватывания» частиц при последующем прокаливании, во втором – за счет механического сжатия. Эти способы интересны возможностью получения комбинации микропор (при синтезе) и макропор (при формовании) (рис. 17).



Рис. 17. Гранулы катализаторов и носителей различной формы

Катализаторы на носителях готовят методом пропитки. Обычно носитель пропитывают несколько раз водным раствором соли или другим веществом, пока не будет достигнуто нужное содержание компонентов, после чего следует фильтрование и при необходимости – сушка и прокаливание.

Известны и другие способы приготовления катализаторов.

Общие принципы гетерогенного катализа химических реакций

1. Представление о наличии на поверхности катализатора реакционных точек – ***активных центров***. Вследствие энергетической неоднородности атомов поверхности адсорбция реагентов и их взаимодействие могут происходить не на всех, а только на некоторых - активных центрах. Неоднородность может иметь разную природу: различное положение атомов на гранях и углах кристаллической решетки, связанное с большей или меньшей степенью координационной ненасыщенности; дефекты решетки, имеющие те же следствия; чисто химическая природа атома и др. В пересчете на единицу площади активные центры могут составлять только незначительную долю поверхности катализатора, например 4 % для некоторых алюмосиликатов.

2. ***Принцип энергетического соответствия***. Активному катализатору соответствует оптимальная величина координационной ненасыщенности активных центров. При слишком малой величине последней адсорбция реагентов незначительна, при слишком большой теряется обратимость адсорбции, необходимая для осуществления каталитического акта.

3. ***Принципиальное единство явлений гетерогенного и гомогенного катализа***. Принципиальный характер химического взаимодействия реагента с катализатором не меняется от переноса реакции из гомогенной жидкой системы в поверхностный адсорбционный слой.

Адсорбционные явления при катализе Независимо от типа катализаторов первичным актом химического превращения, протекающего на их поверхности, является ***адсорбция реагентов***. Последнюю подразделяют на ***физическую адсорбцию***, определяемую дисперсионными силами, и ***хемосорбцию***, зависящую от химического связывания ***адсорбата*** с активными центрами поверхности Кат.

Однако четкую грань между физической адсорбцией и хемосорбцией провести невозможно.

Способность сорбированной молекулы к химическим превращениям определяется прочностью ее связи с Кат и структурой ***адсорбционного комплекса***. Причем одна и та же молекула может образовывать большое число различных форм комплексов. Это связано с многообразием центров на поверхности Кат. Кроме того, на одном центре возможно образование нескольких различающихся по структуре сорбционных комплексов.

Не все они участвуют в каталитической реакции. Наиболее слабо-адсорбированные молекулы не претерпевают значительных структурных изменений. Их электронное строение сходно со строением исходных молекул. Они легко десорбируются, не вступая во взаимодействие с другими реагентами.

Если молекула адсорбирована очень прочно, то она теряет способность к десорбции и оказывается выключенной из дальнейших превращений. При необратимой хемосорбции поверхность блокируется адсорбатом, что приводит к дезактивации катализатора.

Таким образом, в катализе принимают участие **обратимо хемосорбированные молекулы**, интенсивность взаимодействия которых с Кат достаточна для обеспечения протекания химической реакции.

Сила хемосорбционной связи зависит от химической природы катализатора, координационной ненасыщенности атомов на поверхности, пространственного расположения молекулы по отношению к поверхностным атомам, степени диссоциации адсорбированной молекулы и т. д.

Экспериментально наблюдаются различные формы адсорбции:

1) терминальная (линейная), при которой частица взаимодействует с единственным атомом катализатора;

2) мостиковая, связывающая два поверхностных атома;

3) многоцентровая, включающая три, четыре и более атома катализатора.

Относительные энергии той или иной формы адсорбционного взаимодействия определяются электронным строением адсорбированной частицы и Кат, а также расстояниями между атомами на его поверхности.

На хемосорбцию оказывает влияние температура, давление, состав реакционной среды. При этом могут измениться преимущественные формы адсорбции и даже химизм процесса.

Важными характеристиками гетерогенных Кат являются величина их поверхности, размер и структура пор, равновесие и энергетика взаимодействия адсорбата с адсорбентом-катализатором.

Удельная поверхность Кат определяется по объему газа, адсорбированного на его поверхности с образованием мономолекулярного слоя:

$$S_{\text{уд}} = \frac{aV N_L}{m_k V_0}, \quad 4.35$$

где a – площадь, занимаемая одной молекулой;

N_L – число Лошмидта;

V_0 – мольный объем газа при нормальных условиях;

V – объем адсорбированного газа, приведенный к нормальным условиям;

m_k – масса катализатора.

Для определения V чаще всего используют низкотемпературную адсорбцию инертного газа (азота, гелия, криптона, бутана), обрабатывая полученные данные по изотерме БЭТ (теория Бруннауэра–Эммета–Теллера), описывающей физическую адсорбцию:

$$V_{\text{адс}} = \frac{VC(P/P_0)}{(1 - P/P_0)(1 - P/P_0 + C P/P_0)}, \quad 4.36$$

где $V_{\text{адс}}$ – объем газа, адсорбированного при равновесном давлении P ;

P_0 – давление насыщенного пара адсорбата при температуре опыта;
 C – постоянная:

$$C = e^{-(\Delta H_{\text{адс}} + r_k)/(RT)}, \quad 4.37$$

где $\Delta H_{\text{адс}}$ – энтальпия адсорбции первого монослоя;
 r_k – мольная теплота конденсации адсорбата.

Удельная поверхность гетерогенных Кат изменяется в широких пределах: от 1 – 2 до 800 – 5000 м²/г. Очевидно, первые являются мало- или широкопористыми, а вторые – высокопористыми телами (к последним принадлежат активированные угли и цеолиты).

Пористостью катализатора называют долю (или процент) пор в его зерне:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{к}}}, \quad 4.38$$

где удельный объем пор $V_{\text{п}}$ определяется по вытесненному объему гелия, заполняющего все поры, а удельный объем зерна $V_{\text{к}}$ – по вытесненному объему ртути, не заполняющей поры. Из удельного объема пор и удельной поверхности в предположении цилиндрической формы пор вычисляют их средний радиус:

$$r_{\text{п}} = 2V_{\text{п}}/S_{\text{уд}}. \quad 4.39$$

Адсорбционное взаимодействие гетерогенного катализатора с реагентом (адсорбатом) характеризуют изотермами адсорбции Лэнгмюра, которые основаны на модели адсорбционного слоя.

При этом полагалось, что:

- поверхность адсорбента состоит из определенного числа одинаковых адсорбционных центров и вероятность адсорбции на всех центрах одинакова (энергетически однородная поверхность и независимость энергии хемосорбции от степени заполнения поверхности);
- каждый адсорбционный центр может удерживать только одну частицу (молекулу или атом), и поэтому процесс адсорбции заканчивается образованием на поверхности сорбента слоя толщиной в одну молекулу (мономолекулярный адсорбционный слой);
- силами притяжения и отталкивания между молекулами или атомами, адсорбированными на соседних центрах, можно пренебречь;
- характер поверхности не меняется в ходе адсорбции.

Должен выполняться следующий кинетический закон действующих поверхностей:

- скорость адсорбции пропорциональна числу столкновений молекул адсорбата со свободными адсорбционными центрами на поверхности адсорбента;
- скорость десорбции пропорциональна числу занятых мест на поверхности;
- скорость реакции между адсорбированными молекулами пропорциональна произведению степеней заполнения поверхности реагентами.

Кинетический вывод изотермы адсорбции

Для одного вещества скорость адсорбции пропорциональна доле твердой поверхности, свободной от молекул адсорбата ($1 - \theta$) и концентрации адсорбата в объеме (C). Скорость десорбции пропорциональна доле поверхности, занятой адсорбатом (θ). В условиях равновесия скорости обоих процессов равны:

$$k_{\text{адс}} C (1 - \theta) = k_{\text{дес}} \theta, \quad 4.40$$

где $k_{\text{адс}}$ и $k_{\text{дес}}$ – константы скорости адсорбции и десорбции.

После преобразования и введения адсорбционного коэффициента $b = k_{\text{адс}}/k_{\text{дес}}$ последнее уравнение принимает вид:

$$\theta = bC / (1 + bC). \quad 4.41$$

Коэффициент b является константой адсорбционного равновесия и выражается формулой:

$$b_T = b_0 e^{-\frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT}}, \quad 4.42$$

где $\Delta H_{\text{адс}}$ – энтальпия адсорбции.

Из уравнения **4.41** следует, что при $bC \ll 1$ адсорбция следует закону Генри, т. е. $\theta = bC$. При $bC \gg 1$ происходит насыщение поверхности.

Для случая адсорбции смеси веществ доля поверхности, занятая i -м веществом, описывается формулой:

$$\theta = \frac{b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_j}, \quad 4.43$$

где $i = 1, \dots, j$.

Отклонение от лэнгмюровских постулатов может быть вызвано следующими причинами:

- 1) поверхность энергетически неоднородна;
- 2) имеет место отталкивание адсорбированных молекул;
- 3) происходит многослойная адсорбция;
- 4) имеет место объемное растворение адсорбата в твердом теле.

Таким образом, уравнение Лэнгмюра не описывает всю область хемосорбции и пригодно лишь для малых и больших заполнений поверхности, когда энергетическая неоднородность ее наименее заметна.

Поэтому была разработана теория адсорбции на неоднородной поверхности (Рогинский С.З.). В основу ее положено представление о неоднородной поверхности как бесконечной сумме элементарных участков, на каждом из которых реализуется изотерма Лэнгмюра.

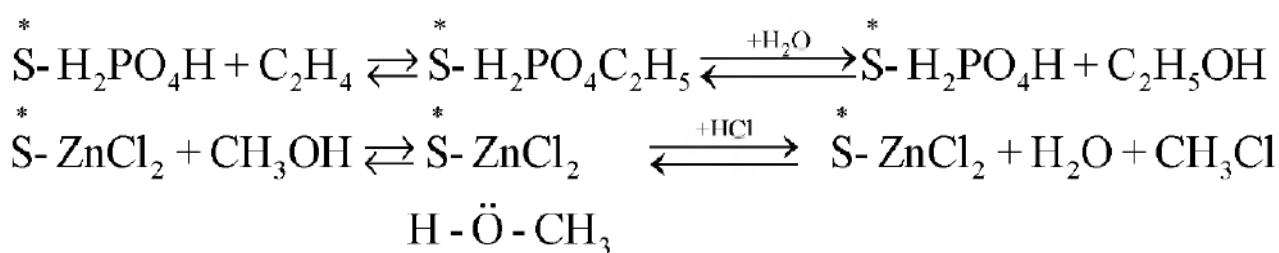
Механизм гетерогенно-каталитических реакций

Кислотно-основный и металлокомплексный катализ на твердых поверхностях протекает по механизмам, аналогичным в случае гомогенного катализа.

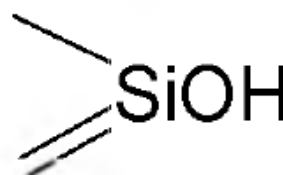
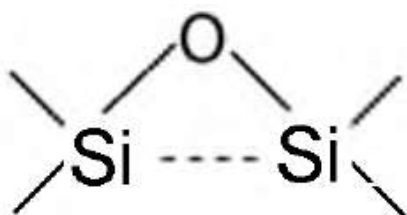
Кислотно-основный гетерогенный катализ

Кислотно-основный катализ на поверхности сводится к активированию реагента за счет кислотно-основного взаимодействия между адсорбатом и кислотным (или основным) активным центром поверхности.

Например, в катализаторах H_3PO_4 и ZnCl_2 на носителях или CaHPO_4 таковыми являются соответствующие протонные или апротонные кислоты. При их взаимодействии с реагентом-основанием происходит активирование реагента с образованием сильно полярных молекул или даже ионов:



Протонные (бренстедовские) и апротонные (льюисовские) активные центры имеются и на ряде оксидных катализаторов (Al_2O_3 , SiO_2), алюмосиликатах и цеолитах. Кристаллическая решетка SiO_2 состоит из тетраэдров SiO_4 , соединенных вершинами, и на ее поверхности (рис. 18) находятся два типа групп:



Первые малоактивны, а вторые обладают определенной кислотностью и способны действовать как протонные кислоты.

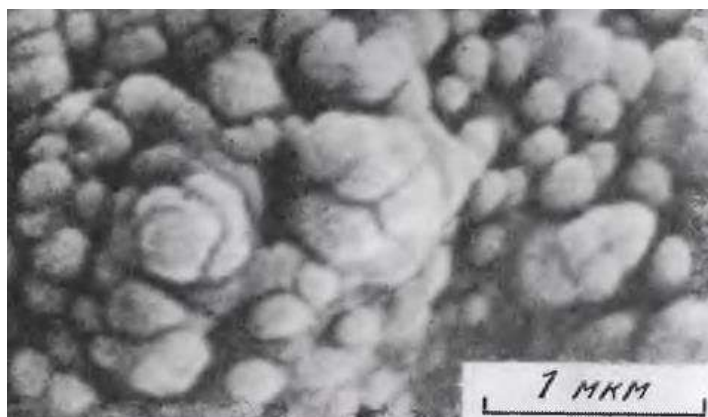
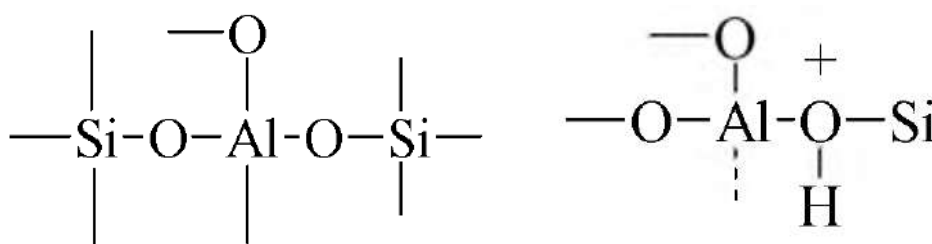


Рис. 18. Фрагмент вторичной структуры силикагеля по данным сканирующей электронной микроскопии

На $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, часто используемом в качестве катализатора и носителя, имеется несколько типов ОН-групп, различающихся окружением и протонной кислотностью, а также льюисовские активные центры, представляющие собой координационно-ненасыщенный ион алюминия Al^{3+} с дефицитом электронов. При постепенном обезвоживании Al_2O_3 во время прокаливания число протонных центров снижается, а льюисовских, наоборот, увеличивается.

Эти два типа активных центров имеются и в алюмосиликатах, но их протонные центры обладают большей кислотностью, чем на Al_2O_3 . Появление их обусловлено образованием поверхностных группировок с координационно-насыщенными и ненасыщенными ионами алюминия:



Соотношение активных центров двух типов и их кислотность зависят от соотношения Al/Si и степени гидратации поверхности.

Цеолиты используются и как катализаторы и как носители. Они отличаются высокой удельной поверхностью ($400 - 800 \text{ м}^2/\text{г}$) и особой структурой пор. Являются алюмосиликатами общей формулы $(\text{Me}_{2/n}\text{O})\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MSiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$, где Me – катион с зарядом n , M – модуль, равный мольному отношению SiO_2 к Al_2O_3 .

Кристаллические структуры цеолитов состоят из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, соединенных вершинами в ажурные каркасы, в полостях и каналах

которых находятся катионы металлов и молекулы H_2O . Они характеризуются рыхлой структурой с широкими каналами (рис. 19).

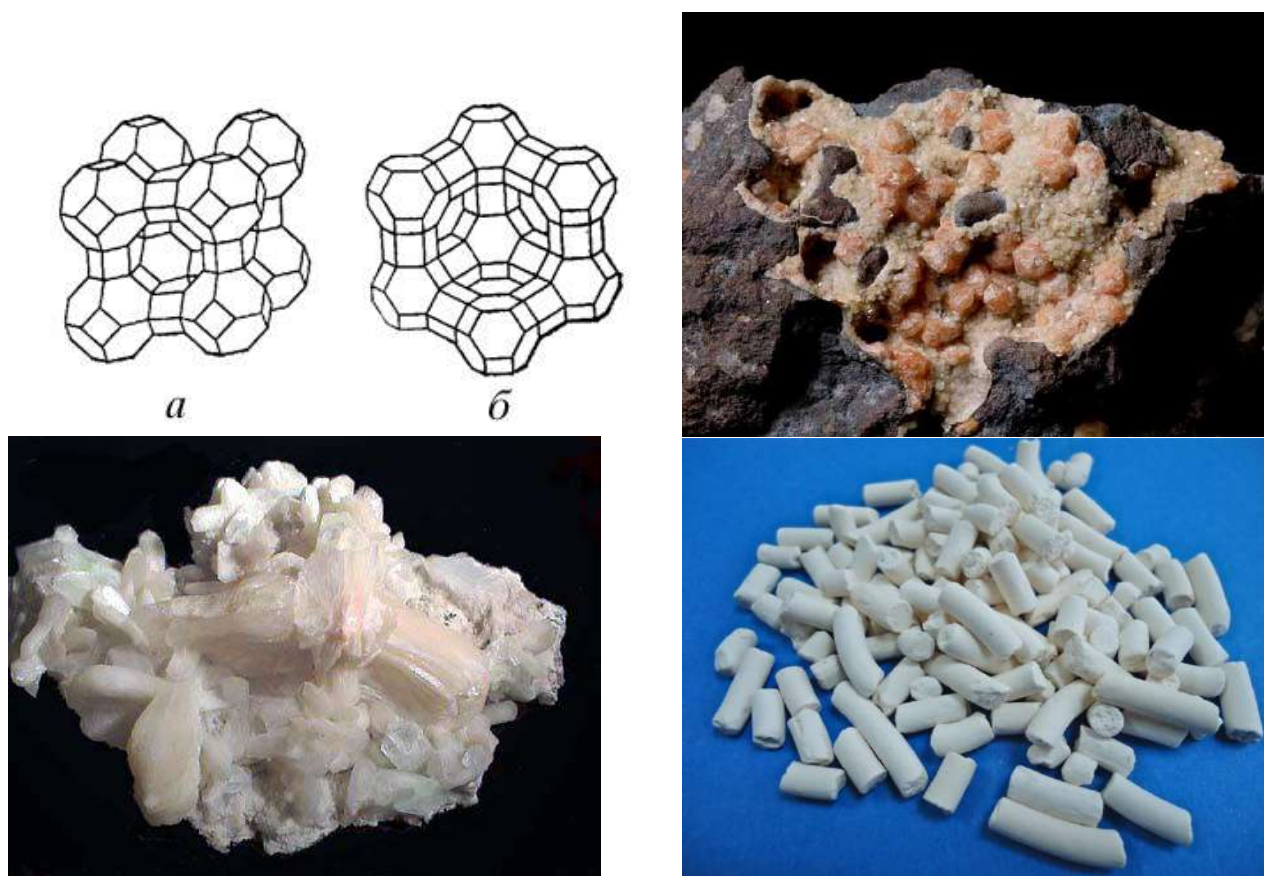
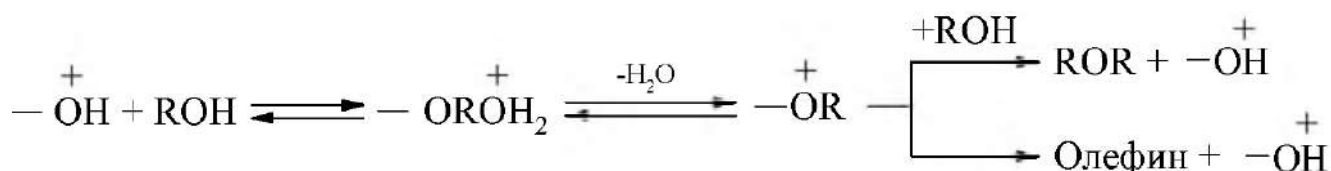


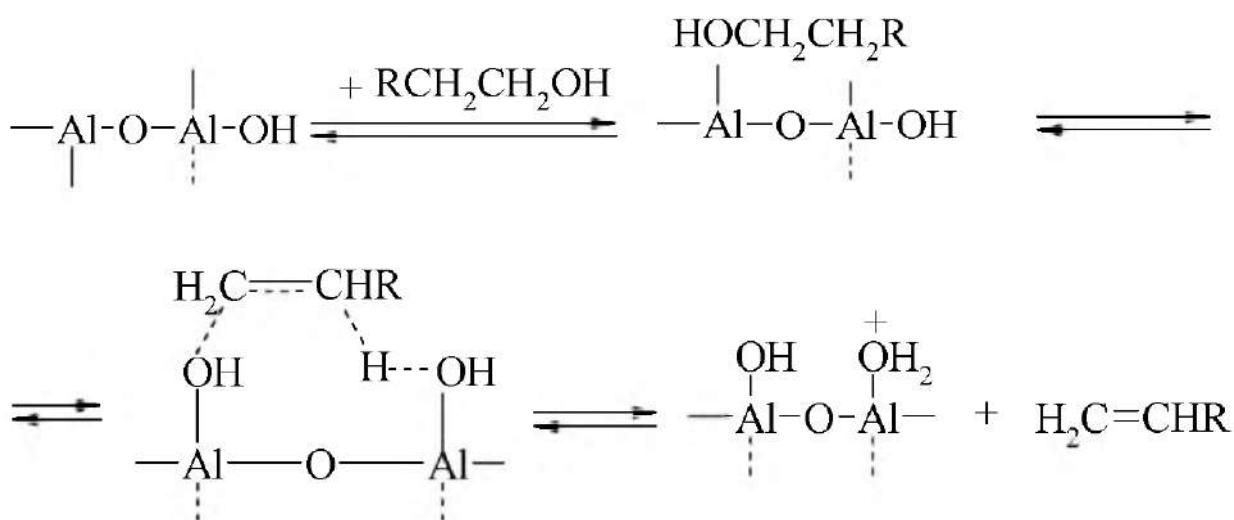
Рис. 19. Кристаллическая структура (а, б) и вид природных и синтетических цеолитов

Установлено, что кислотные центры алюмосиликатов и цеолитов обладают очень высокой кислотностью, сравнимой с сильными неорганическими кислотами. Кислотность Al_2O_3 как протонной кислоты оказывается значительно меньше.

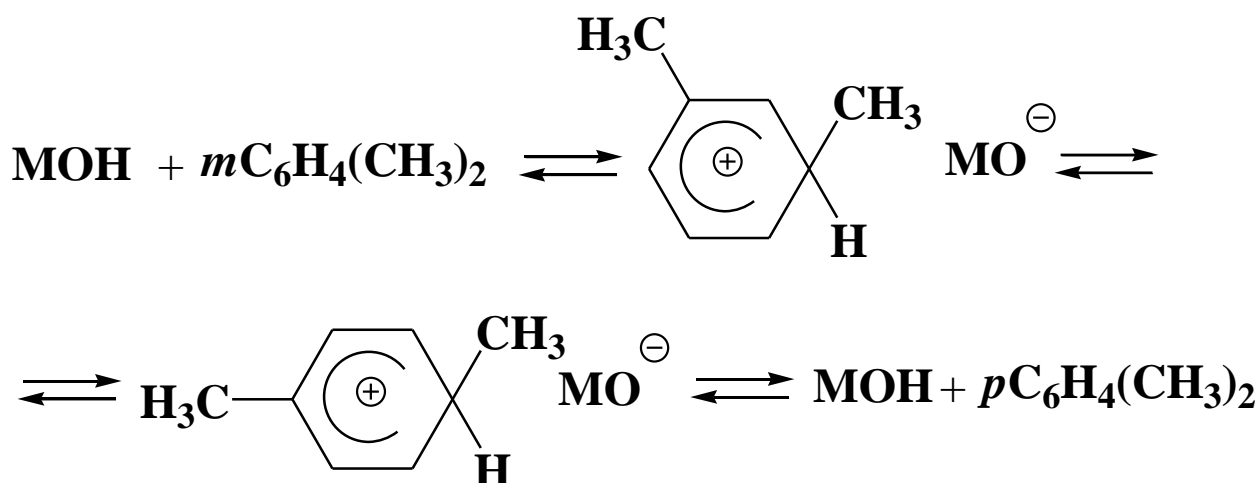
На этих центрах образуются ионы карбония. Таким образом, механизм гомогенного кислотного катализа может быть распространен и на гетерогенный катализ с тем отличием, что промежуточные ионы карбония не выходят в объем, а остаются сорбированными на поверхности Кат, где и завершается реакция.



Механизм дегидратации спиртов на Al_2O_3 состоит в первичном образовании аддукта и отщеплении протона с участием соседнего основного центра поверхности:



Аналогичен гомогенному и механизм гетерогенно-каталитической изомеризации ксилолов на цеолитах и алюмосиликатах:

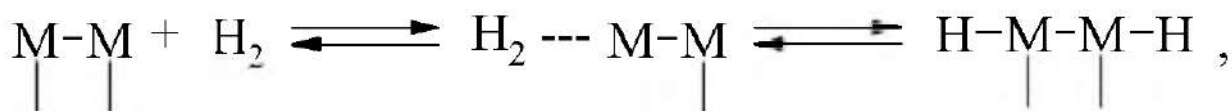


Для разных реакций оптимальны активные центры бренstedовского или люисовского типа либо центры, обладающие разной кислотностью. Так, Al_2O_3 активен при дегидратации спиртов, но не катализирует реакции крекинга. На алюмосиликатах и цеолитах в отношении крекинга или скелетной изомеризации активны центры с высокой кислотностью, в то время как миграция двойных связей и дегидратация происходят на центрах средней и даже слабой кислотности.

Гетерогенный катализ на переходных металлах и их соединениях

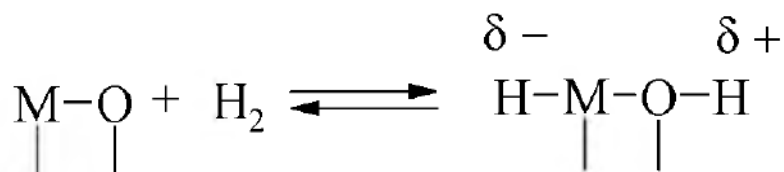
Этот тип катализа аналогичен металлокомплексному, обусловлен активированием реагента при его взаимодействии с атомами или ионами переходного металла и проходит с участием d -орбиталей. При этом хемосорбция рассматривается как процесс координации реагента активным центром, приводящий к значительному изменению состояния адсорбата.

Так, хемосорбция водорода на металлах происходит вслед за физической адсорбцией с гомолитическим расщеплением его молекулы



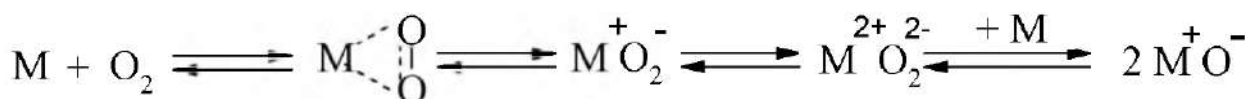
причем d -электроны металла частично смещаются к водороду ($\text{M}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$) и образуется аддукт, который аналогичен гидридным комплексам переходных металлов при гомогенном катализе.

На оксидах металлов, видимо, протекает гетеролитическое расщепление водорода:



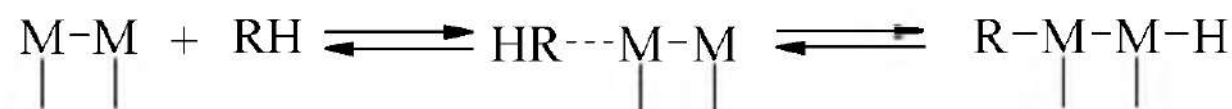
Таким образом, в обоих случаях протекает диссоциативная хемосорбция водорода.

Хемосорбция кислорода на металлах обычно происходит с образованием оксидной пленки и в некоторых случаях приводит к общему окислению металла (Cu). Вначале образуется поверхностный комплекс донорно-акцепторного типа, в котором один или два d -электрона металла смещаются к кислороду. Эти аддукты рассматриваются как ион-радикалы. На последующей стадии протекает диссоциативная адсорбция O_2 :

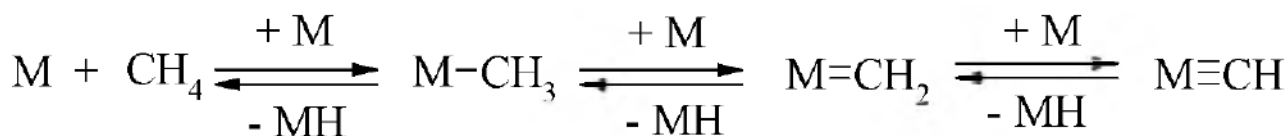


Оксид углерода взаимодействует с переходными металлами и их ионами за счет d -орбитали металла или иона и антисвязывающей орбитали CO. Кроме того, от металла к CO передается пара электронов и образуется аддукт, который в гетерогенном катализе изображают таким образом: $\text{M} = \text{C} = \text{O}$.

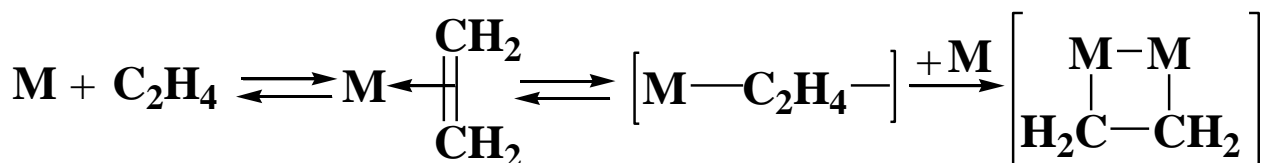
Насыщенные углеводороды после слабой физической адсорбции подвергаются диссоциативной адсорбции с образованием радикалоподобных аддуктов с разрывом по связи C - H:



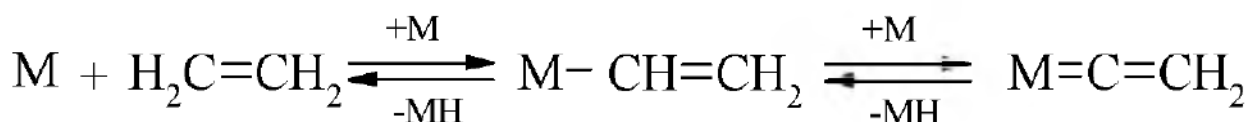
Далее может протекать диссоциация с образованием поверхностных карбенов и более ненасыщенных частиц:



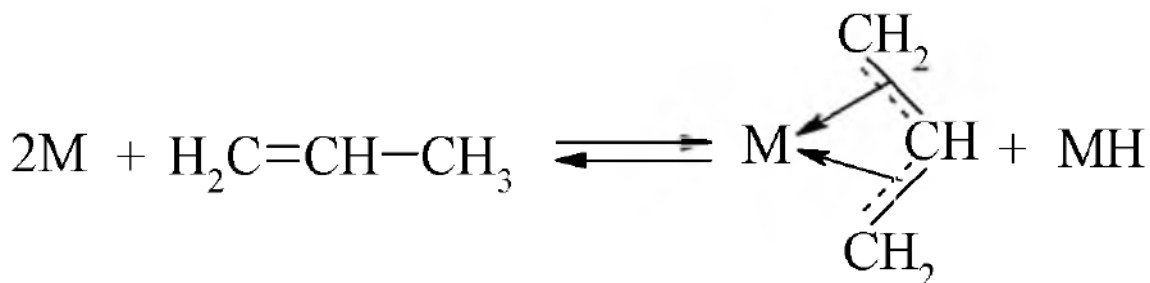
Олефины дают с переходными металлами и их ионами прежде всего π -комплексы со смещением электронов от олефина к металлу, как это установлено для металлокомплексного катализа. Кроме того, в гетерогенном катализе нередко принимают менее вероятное образование последующих аддуктов (взяты в скобки):



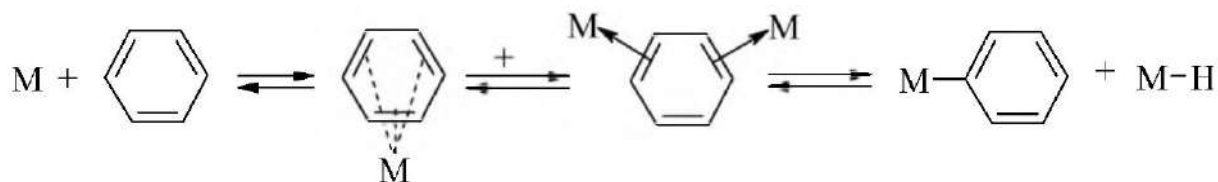
Диссоциативная адсорбция олефинов может протекать двумя путями: за счет расщепления C - H-связей у ненасыщенных атомов углерода:



или в аллильном положении, когда образуется хемосорбированный π -аллильный радикал:



Для ароматических углеводородов наиболее вероятна первичная одноцентровая адсорбция с переносом электронов на металл и образованием аддуктов, подобных металларенам; возможна и двухцентровая адсорбция, а также диссоциативная адсорбция с разрывом связи C - H:



Во всех рассмотренных случаях хемосорбция происходит намного сильнее на металлах, чем на их ионах (оксидах). Вещества с полярными группами (C-OH,

C=O, COOR, CN, NO₂ и др.), напротив, лучше сорбируются по этим группам на ионах металлов. Вследствие этого бифункциональные соединения (ненасыщенные или ароматические кетоны, карбоновые кислоты и т. д.) на металлах преимущественно сорбируются и далее взаимодействуют по своим углеводородным остаткам, а на оксидах металлов – по полярным функциональным группам.

Основы кинетики гетерогенно-каталитических реакций

Гетерогенно-каталитический процесс протекает через ряд последовательных стадий (рис. 20), существенно различающихся по механизму:

- 1) диффузия реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора;
- 2) диффузия реагентов к внутренней поверхности зерна катализатора (в поры);
- 3) адсорбция реагентов на поверхности;
- 4) собственно химическая реакция;
- 5) десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора;
- 6) диффузия продуктов с внутренней поверхности зерна катализатора;
- 7) диффузия продуктов с внешней поверхности зерна в поток.

Принято различать кинетически и диффузионно-контролируемые (или просто кинетические и диффузионные) области протекания гетерогенно-каталитических процессов. В случае кинетически контролируемых, общую скорость процесса определяет собственно химическая реакция на поверхности, а для диффузионно-контролируемых – диффузия реагентов.

Различают следующие пять основных областей:

1. **Внешнедиффузионная** – скорость процесса в целом определяется скоростью диффузии реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора (или скоростью диффузии продуктов от нее в поток) (стадии 1 или 7).

2. **Внутريدиффузионная** – скорость процесса лимитируется диффузией реагентов от внешней поверхности зерна катализатора к внутренней его поверхности (или, наоборот, – для продуктов реакции) (стадии 2 или 6).

3. **Внешнекинетическая**, лимитируемая самой химической реакцией на внешней поверхности зерна катализатора. Это возможно, если ее скорость значительно превосходит скорость внутренней диффузии (стадии 2 или 6), но значительно меньше скорости внешней диффузии (стадии 1 или 7).

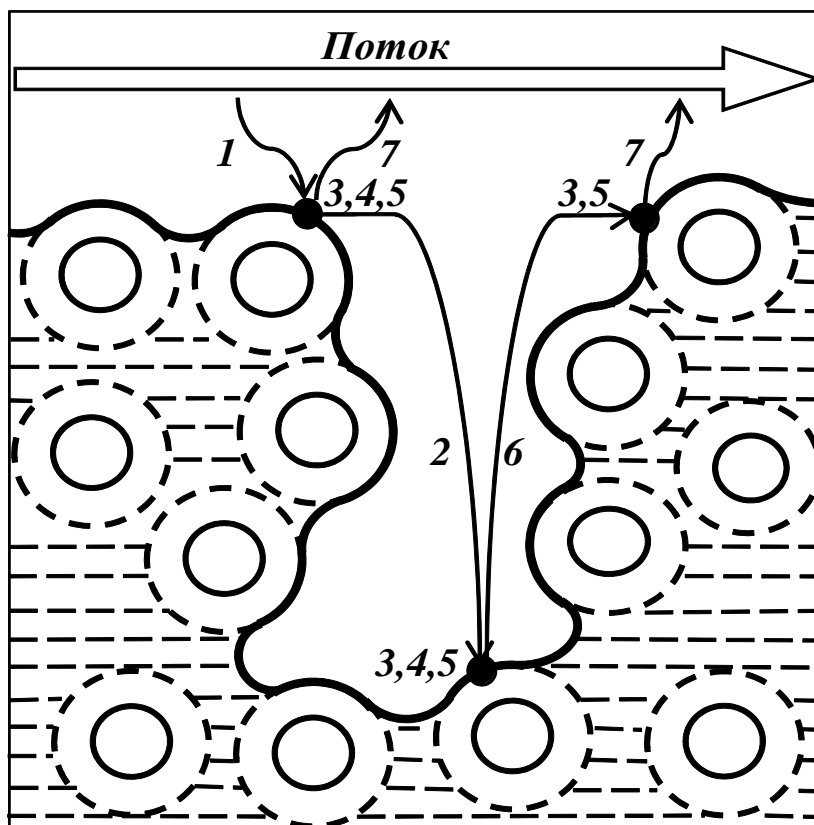


Рис. 20. Стадии гетерогенно-каталитического процесса

4. **Внутрикинетическая** – скорость процесса определяется скоростью химической реакции, причем последняя протекает и на внутренней поверхности зерна катализатора, что возможно, когда химическая реакция идет значительно медленнее и внешней и внутренней диффузии.

5. **Сорбционная** – скорость определяется адсорбцией реагента или десорбцией продукта (стадии 3 или 5).

Строгие границы между этими областями отсутствуют, они перекрываются так называемыми **переходными областями**, в которых сочетаются закономерности разных областей.

Кинетическая область гетерогенного катализа

В соответствии с законом действующих поверхностей скорость реакции пропорциональна двумерной (поверхностной) концентрации реагентов (η моль/м²). Если на единице поверхности имеется n активных центров, каждый из которых способен сорбировать одну молекулу или частицу, то делением на число Авогадро N получим максимальную сорбционную способность единицы поверхности n/N .

Однако адсорбированным веществом занята лишь часть поверхности (или ее активных центров) θ_i , откуда поверхностная концентрация вещества равна $n_i = \theta_i (n/N)$.

Для мономолекулярной реакции получим

$$r_s = k_s(n/N)\theta_i , \quad 4.44$$

где r_s и k_s – скорость реакции и ее константа, отнесенные к единице поверхности Кат.

Поверхность катализатора часто неизвестна, и удобнее относить скорость реакции и ее константу к единице массы катализатора:

$$r = k_s S_{уд} \theta_i n / N , \quad 4.45$$

где $S_{уд}$ – действующая при катализе удельная поверхность Кат.

При постоянном числе и равнодоступности всех активных центров и постоянной поверхности множитель $(S_{уд} n/N)$ можно ввести в константу скорости:

$$r = k\theta_i . \quad 4.46$$

В кинетической области на стадиях сорбции и десорбции достигается равновесие, и долю занятой веществом однородной поверхности θ_i можно найти из изотермы Лэнгмюра. Получаемые при этом уравнения называются кинетикой Лэнгмюра–Хиншельвуда.

Реакция с мономолекулярной лимитирующей стадией $A \rightarrow B + Z$

При лимитирующей стадии превращения на одном активном центре получим:

$$r = k\theta_A = kb_A P_A / (1 + b_A P_A + b_B P_B + b_Z P_Z) . \quad 4.47$$

где b_i – адсорбционный коэффициент i -го компонента.

При малом заполнении поверхности, т. е. при низких концентрациях или адсорбционных коэффициентах (область изотермы Генри), всеми слагаемыми в знаменателе можно пренебречь по сравнению с единицей, что дает

$$r = kb_A P_A = k_{эф} P_A . \quad 4.48$$

В этой области наблюдаемый порядок совпадает с молекулярностью реакции, описываемой простым кинетическим уравнением.

Для начальных скоростей или при слабой адсорбции продуктов можно пренебречь слагаемыми знаменателя для В и Z:

$$r = k b_A P_A / (1 + b_A P_A) . \quad 4.49$$

Это уравнение дает переменный и дробный наблюдаемый порядок реакции по веществу А.

Однако для мономолекулярных реакций более типичен случай, когда ввиду большей основности или ненасыщенности один из продуктов реакции адсорбируется сильнее:

$$r = k b_A P_A / (1 + b_A P_A + b_B P_B) . \quad 4.50$$

В пределе слагаемое $b_A P_A$ может вообще выпасть из знаменателя уравнения, а при сильной адсорбции продукта В и высокой его концентрации можно пренебречь и единицей. Для этих вариантов уравнения типично характерное для многих реакций гетерогенного катализа самоторможение процесса образующимися продуктами, ведущее к прогрессивному снижению скорости не только из-за уменьшения концентрации реагента, но и из-за увеличения концентрации продуктов.

При лимитирующей стадии взаимодействия сорбированного вещества со свободными активными центрами их долю можно определить по уравнению:

$$\theta_0 = 1 - \frac{\sum(b_i P_i)}{1 + \sum(b_i P_i)} = \frac{1}{1 + \sum(b_i P_i)} . \quad 4.51$$

Тогда скорость реакции составит

$$r = k \theta_A \theta_0 = \frac{k b_A P_A}{[1 + \sum(b_i P_i)]^2} . \quad 4.52$$

В кинетическом уравнении появляется квадрат знаменателя, причем снова возможен ряд частных случаев, подобных рассмотренным выше.

Реакция с бимолекулярной лимитирующей стадией $A+Y \rightarrow B$

Для нее при лимитирующей стадии превращения на одном активном центре получим

$$r = k \theta_A = k b_A P_A / (1 + b_A P_A + b_B P_B + b_Z P_Z) . \quad 4.53$$

При малом заполнении поверхности, т. е. при низких концентрациях или адсорбционных коэффициентах (область изотермы Генри), всеми слагаемыми в знаменателе можно пренебречь по сравнению с единицей:

$$r = k b_A P_A = k_{\text{эф}} P_A . \quad 4.54$$

В этой области наблюдаемый порядок совпадает с молекулярностью реакции, описываемой простым кинетическим уравнением.

Если же один из реагентов не сорбируется, а «налетает» из объема, то

$$r = k\theta_A\theta_Y = \frac{kb_AP_AP_Y}{1 + b_AP_A + b_BP_B} . \quad 4.55$$

При заметной адсорбции продукта здесь также наблюдается самоторможение реакции, при сорбции реагентов – переменная и дробная зависимость скорости от их концентраций. В области изотермы Генри пренебрежение всеми слагаемыми знаменателя по сравнению с единицей дает выражение:

$$r = k_{эф}P_AP_Y . \quad 4.56$$

В некоторых случаях адсорбция реагентов может происходить на разных активных центрах, и тогда конкуренция за них возникает лишь между веществами, способными адсорбироваться на этих центрах. Например, если для реакции $A+Y \rightarrow B+Z$ А и В адсорбируются на центрах одного, а Y и Z – на центрах другого типа, получим

$$r = \frac{kb_Ab_YP_AP_Y}{(1 + b_AP_A + b_BP_B)(1 + b_YP_Y + b_ZP_Z)} . \quad 4.57$$

В знаменателе появляется произведение адсорбционных многочленов для двух типов центров, причем кинетическое уравнение может иметь ряд частных случаев.

Адсорбционные коэффициенты зависят от температуры и энтальпии адсорбции

$$b_{i,T} = b_{i,0}e^{-\frac{\Delta H_{адс}}{RT}} . \quad 4.58$$

Зависимость эффективной константы скорости от температуры является сложной, и для случая, когда $k_{эф} = k \cdot b_A$,

$$k_{эф} = k_{эф,0}e^{-\frac{E_{эф}}{RT}} = k_0e^{-\frac{E}{RT}}b_{A,0}e^{-\frac{\Delta H_{адс}}{RT}} . \quad 4.59$$

Отсюда $E_{эф} = E + \Delta H_{адс}$, где $\Delta H_{адс}$ имеет отрицательное значение, поскольку процесс адсорбции экзотермичен. Энтальпия адсорбции может быть

очень большой, причем иногда $E_{эф}$ становится отрицательной – скорость реакции падает с повышением температуры.

Кинетика реакций на неоднородной поверхности

В действительности поверхность Кат неоднородна, что особенно заметно при средних ее заполнениях. Поэтому приведенные уравнения справедливы лишь при малых и больших заполнениях поверхностей. Применение их в других случаях может привести к неудовлетворительным результатам.

Для построения кинетических уравнений для неоднородной поверхности развиты специальные формализованные приемы. Так, для реакции $A+Y \rightarrow B+Z$, имеющей одну лимитирующую стадию, получено уравнение:

$$r = k \frac{P_A P_i}{[\sum b_{i,0} P_i]^\alpha}, \quad 4.60$$

где $b_{i,0}$ – коэффициенты адсорбции каждого из веществ при нулевом заполнении поверхности; α – коэффициент заполнения поверхности.

Особенности внутрикинетической области гетерогенного катализа

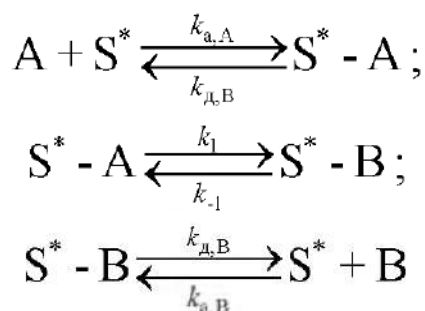
В этой области работают все поры катализатора, и так как их поверхность преобладает по сравнению с внешней, скорость процесса не зависит от размера зерен катализатора, но сильно увеличивается при росте его удельной поверхности. Следовательно, для протекания реакции во внутрикинетической области наиболее подходят катализаторы со сравнительно крупными зернами (что снижает сопротивление слоя катализатора) и развитой поверхностью микропор.

Внутрикинетическая область характеризуется самой высокой производительностью катализатора. Последний при этом работает в умеренном температурном режиме, без перегрева поверхности зерен, так как теплопередача, имеющая диффузионный механизм, происходит быстрее химической реакции.

Таким образом, внутрикинетическая область со всех точек зрения предпочтительна при гетерогенном катализе.

Сорбционная и переходная с ней области

При рассмотрении кинетической области катализа предполагалось, что диффузия и сорбция реагентов и продуктов протекают очень быстро. Катализ складывается из трех стадий – сорбции реагентов, химической реакции на поверхности и десорбции продуктов:



где $k_{а,А}$ и $k_{а,В}$ – константы скорости адсорбции веществ А и В;
 $k_{д,А}$ и $k_{д,В}$ – константы скорости их десорбции с поверхности;
 k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакций на поверхности, а их отношение равно константе равновесия поверхностной реакции.

$$K_S = [S^* - B]/[S^* - A] = k_1/k_{-1} . \quad 4.61$$

Если лимитирующей является скорость адсорбции реагента А, то общая скорость реакции будет равна:

$$r = r_{а,А} - r_{д,А} = k_{а,А}P_A\theta_0 - k_{д,А}\theta_A . \quad 4.62$$

При этом поверхностные концентрации всех других веществ будут определяться сорбционными равновесиями, что позволяет найти неизвестную величину θ_0 . Так, для рассматриваемого случая соотношение между константами равновесия реакции на поверхности и в объеме будет таким:

$$K_S = \frac{\theta_B}{\theta_A} = \frac{b_BP_B}{b_AP_A} = \frac{b_B}{b_A}K_p = K_p \prod b_i^{v_i} . \quad 4.63$$

Сорбционное равновесие для вещества В приводит к

$$\theta_B = b_BP_B\theta_0 . \quad 4.64$$

Отсюда имеем

$$\theta_A = \frac{\theta_B}{K_S} = \frac{b_A b_B P_B}{b_B K_p} \theta_0 = \frac{b_A P_B}{K_p} \theta_0 , \quad 4.65$$

$$\theta_0 = 1 - \sum \theta_i = 1 - \theta_0 \left(\frac{b_A P_B}{K_p} + b_B P_B \right) , \quad 4.66$$

$$\theta_0 = \frac{1}{\left(1 + \frac{b_A P_B}{K_p} + b_B P_B \right)} . \quad 4.67$$

Подставляя эти выражения в уравнение скорости, получим:

$$r = k_{a,A} P_A \theta_0 k_{d,A} \theta_A = \frac{k_{a,A} \left(P_A - \frac{P_B}{K_p} \right)}{\left(1 + \frac{b_A P_B}{K_p} + b_B P_B \right)} . \quad 4.68$$

При другой стехиометрии реакции член P_B/K_p , находящийся и в числителе и в знаменателе, приобретает вид:

$P_B \cdot P_Z / K_p$	для реакции	$A \rightleftharpoons B + Z ,$
$P_B / (P_Y \cdot K_p)$	для реакции	$A + Y \rightleftharpoons B ,$
$P_B \cdot P_Z / (P_Y \cdot K_p)$	для реакции	$A + Y \rightleftharpoons B + Z$

Соответственно знаменатель дополняется адсорбционными членами для вещества Y или Z (т. е. $b_Y P_Y$, $b_Z P_Z$ или $b_Y P_Y + b_Z P_Z$).

Аналогичным образом выводится кинетическое уравнение для лимитирующей стадии десорбции одного из продуктов реакции. Так, для обратимого превращения $A \leftrightarrow B$ имеем

$$r = \frac{k_{d,B} (K_p P_A - P_B)}{1 + b_A P_A + K_p b_B P_A} . \quad 4.69$$

Часто встречаются случаи, когда скорости адсорбции или десорбции сравнимы со скоростью химической реакции на поверхности. Тогда

$$r_{a,A} = k_{a,A} P_A \theta_0 - k_{d,A} \theta_A , \quad 4.70$$

$$r_1 = k_1 \theta_A - k_{-1} \theta_B , \quad 4.71$$

$$r_{d,B} = k_{d,B} \theta_B - k_{a,B} P_B \theta_0 . \quad 4.72$$

Из условия стационарности $\Gamma_{a,A} = \Gamma_1 = \Gamma_{д,В}$ можно определить неизвестные θ_0 , θ_A и θ_B и получить кинетические уравнения.

В сорбционных областях гетерогенного катализа энергия активации близка к теплоте хемосорбции и составляет более 80 кДж/моль, что близко к значениям в кинетической области катализа. Она неотличима от последней и по отсутствию влияния на скорость размера зерна катализатора (если в сорбции принимает участие вся поверхность), а различие проявляется в форме кинетических уравнений.

С точки зрения практической работы катализатора сорбционная и кинетическая области также близки друг к другу.

Внешнедиффузионная и переходные с ней области

Наблюдается тогда, когда самой медленной стадией, определяющей общую скорость катализа, является стадия переноса вещества из потока к внешней поверхности зерна катализатора (или переноса продуктов от него в поток). Кинетика процесса в таком случае будет определяться не столько скоростью химической реакции, сколько массопередачей. Последняя, как известно, описывается в стационарных условиях потока уравнением:

$$r_D = \beta(C - C_n), \quad 4.73$$

где $\beta = D/\delta$ – коэффициент массопередачи; δ – толщина пограничного диффузионного слоя; D – коэффициент диффузии; C и C_n – концентрации в потоке и у поверхности твердого тела (рис. 21).

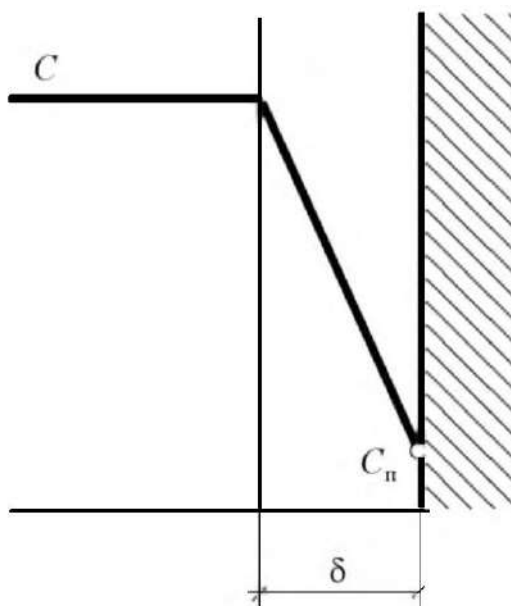


Рис. 21. Изменение концентраций реагента у поверхности катализатора при совместном влиянии химической кинетики и диффузии

При совместном влиянии внешней диффузии и химической кинетики общее уравнение скорости может быть получено исходя из непрерывности потока в стационарных условиях: на поверхности катализатора может прореагировать только то количество вещества, которое будет к ней подведено в результате массопередачи из потока, т.е. $r_D = r_S$. Для реакции первого порядка $A \rightarrow B$ в области небольших заполнений поверхности (область Генри) будем иметь

$$\beta(C - C_{\Pi}) = kC_{\Pi}, \quad 4.74$$

откуда вычисляем экспериментально неопределимую приповерхностную концентрацию

$$C_{\Pi} = \frac{\beta}{k + \beta} C. \quad 4.75$$

Подставляя ее в уравнение скорости химической реакции, получим

$$r_S = \frac{k\beta}{k + \beta} C = \frac{1}{1/\beta + 1/k} C = k_{\text{эф}} C, \quad 4.76$$

где наблюдаемая константа скорости определяется из суммы диффузионного и химического сопротивлений по уравнению:

$$1/k_{\text{эф}} = 1/\beta + 1/k. \quad 4.77$$

Отсюда следует два частных случая.

1. $\beta \gg k$, что ведет к $k_{\text{эф}} = k$ и $r = kC$.

Скорость процесса определяется скоростью химической реакции на поверхности катализатора. Процесс идет во внешнекинетической области.

$$C_{\Pi} = \frac{\beta}{k + \beta} C = C. \quad 4.78$$

2. $k \gg \beta$, что дает $k_{\text{эф}} = \beta$ и $r_S = \beta C$.

Общая скорость процесса определяется массопередачей реагента из потока к внешней поверхности катализатора. Это и есть внешнедиффузионная область, для которой:

$$C_{\Pi} = \frac{\beta}{k + \beta} C = 0. \quad 4.79$$

Когда взаимодействуют два реагента, уравнение обычно остается верным, так как массопередача лимитируется подводом одного из них, имеющего наименьший коэффициент диффузии или концентрацию. Следовательно, наблюдаемый порядок химической реакции всегда остается первым независимо от ее стехиометрии и молекулярности.

Теоретический расчет коэффициента массопередачи, зависящего от гидродинамического состояния системы, возможен лишь для простейших случаев. Поэтому на практике используют различные полуэмпирические соотношения, полученные с помощью теории размерностей и теории подобия.

Для внешнедиффузионной области наиболее характерна (в отличие от кинетических) зависимость скорости процесса от линейной скорости газового потока, омывающего катализатор. Из других отличительных черт нужно отметить низкую энергию активации, характерную для диффузионного течения (4–20 кДж/моль), и независимость наблюдаемой скорости процесса от активности катализатора и его пористости. Все эти признаки используют для того, чтобы отличить внешнедиффузионную область от других.

Для внешнедиффузионной области характерно также сильное влияние теплопередачи, имеющей тот же диффузионный механизм и почти такую же скорость, как массопередача. Вследствие этого, при быстрой химической реакции тепло не успевает отводиться в объем потока и поверхность катализатора при экзотермических или эндотермических реакциях имеет соответственно более высокую или низкую температуру, чем поток реакционной массы.

С практической точки зрения внешнедиффузионная область – самая невыгодная для гетерогенной реакции. Здесь работает только внешняя поверхность и не достигаются те скорости и производительность катализатора, которые следуют из химической кинетики; кроме того, возможно спекание и рекристаллизация контакта из-за его высокой температуры при экзотермическом процессе и т. д. Наиболее вероятна внешнедиффузионная область при малой линейной скорости газа и высокой температуре реакции, когда увеличивается различие в константах скоростей химической реакции и массообмена и начинает выполняться неравенство $k \gg \beta$, справедливое для внешнедиффузионной области.

Снижение температуры и увеличение линейной скорости газа ведет к переводу процесса во внешнекинетическую или переходную область. Катализаторы, работающие во внешнедиффузионной или в близкой к ней области, могут быть непористыми, но их внешняя поверхность должна быть достаточно большой. Наиболее типично применение плавленных катализаторов, контактов в виде проволочных сеток, стружек и т. д.

Внутридиффузионная и переходные с ней области

При постепенном переходе от внешнедиффузионной к внешнекинетической области приповерхностные концентрации реагентов увеличиваются, что создает возможность для их диффузии через устья пор к внутренней поверхности катализатора. Вследствие этого внешнекинетической области в чистом виде не существует, так как на нее накладывается реакция хотя бы в небольшой приповерхностной части пор. Во внутридиффузионной кинетике предполагается, что на внешней поверхности катализатора устанавливается кинетическая область катализа, а следовательно, концентрации реагентов у внешней поверхности и в устье пор равны концентрациям в объеме. Под влиянием разности концентраций в устье и в порах реагенты проникают в поры, взаимодействуют там и продукты выходят из пор в объем реакционной массы.

Массоперенос внутри узких каналов (пор) имеет ряд особенностей по сравнению с молекулярной диффузией, описываемой законами Фика, и может протекать с разными скоростями в зависимости от природы диффундирующего вещества, свойств твердого пористого тела, стехиометрии и энергетики химической реакции.

Передвижение вещества в порах, которое принято называть «течением», протекает по-разному, прежде всего, в силу различного соотношения между длиной свободного пробега молекул X и диаметром поры d . В очень узких порах, когда $X > d$, велика вероятность удара молекул о стенки поры, при этом оказывается, что коэффициент диффузии пропорционален диаметру поры. В достаточно широких порах, когда $d > X$, перенос вещества практически не зависит от ударов молекул о стенки и описывается известными законами Фика для молекулярной диффузии. Напомним, что в таком случае коэффициент диффузии пропорционален длине свободного пробега молекул X .

В реальном образце катализатора, имеющем определенное распределение пор по диаметрам, в зависимости от протекающей реакции устанавливается усредненное течение вещества в порах, которое можно охарактеризовать эффективным коэффициентом диффузии D^* , в большей или меньшей степени зависящим от указанных выше факторов. Очевидно, однако, что при использовании носителей с очень малым средним диаметром пор (например, оксида алюминия) эффективный коэффициент диффузии в заметной степени зависит от радиуса пор, тогда как для других носителей более выражено влияние иных факторов.

Диффузия вещества A внутрь поры вызывается разностью концентраций в устье и внутри поры и описывается уравнением, аналогичным закону Фика, с эффективным коэффициентом диффузии:

$$r_D = -D^* dC_A/dx , \quad 4.80$$

где r_D – скорость диффузии на единицу площади сечения поры; x – расстояние от устья поры.

Химическое превращение вещества А в поре происходит вследствие каталитических свойств ее внутренней поверхности и протекает тем быстрее, чем выше концентрация C_A у поверхности.

Диффузионный поток вещества А внутри поры будет поэтому постоянно убывать при движении от устья внутрь поры, поскольку часть вещества адсорбируется на поверхности поры и превращается в продукты. Это означает, что уменьшение диффузионного потока между любыми двумя сечениями поры должно равняться скорости химической реакции на поверхности поры, заключенной между этими сечениями.

Собственно внутридиффузионной называют область, в которой концентрация вещества в середине сквозной поры равна нулю. В этом случае скорость процесса для реакций любого порядка описывается уравнением:

$$r = \frac{2V_{уд}}{L} \sqrt{\frac{k_S D^*}{(n+1)R}} C_0^{0,5(n+1)} = k_{эф} C_0^{0,5(n+1)}. \quad 4.81$$

Подставляя вместо радиуса величину $2V_{уд}/S_{уд}$, получим

$$r = \frac{2V_{уд}}{L} \sqrt{\frac{S_{уд} k_S D^*}{2(n+1)V_{уд}}} C_0^{0,5(n+1)} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{2k D^*}{n+1}} V_{уд} C_0^{0,5(n+1)}. \quad 4.82$$

В этих уравнениях k_S – константа скорости на единицу поверхности поры; k – константа скорости, отнесённая к единице массы катализатора; $V_{уд}$ – удельный объем пор; $S_{уд}$ – удельная поверхность катализатора; R – средний радиус пор; L – полудлина поры; n – порядок реакции по диффундирующему в поре реагенту; C_0 – концентрация реагента в потоке и в устьях поры.

Из приведённых уравнений видно, что наблюдаемый порядок реакции по реагенту, лимитирующему внутреннюю диффузию, становится средним арифметическим между истинным и первым, т. е. 0,5 – для нулевого, 1,0 – для первого и 1,5 – для второго порядка реакций (при наличии других реагентов порядок по ним равен половине истинного). Наблюдаемая константа скорости оказывается пропорциональной среднему геометрическому между константами скорости химической реакции и внутренней диффузии. Поскольку последняя мало зависит от температуры, то эффективная энергия активации в собственно внутридиффузионной области равна примерно половине энергии активации химической реакции.

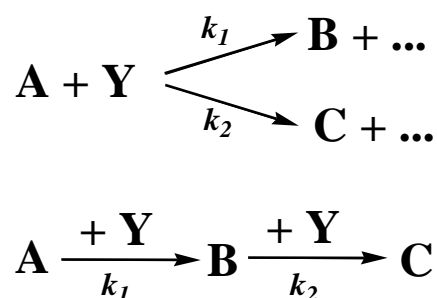
В отличие от внутрикинетической области скорость реакции во внутридиффузионной области обратно пропорциональна гидравлическому радиусу зерна катализатора, на чем основана экспериментальная проверка наличия или отсутствия диффузионного торможения. При постоянстве гидравлического радиуса зерен скорость реакции пропорциональна квадратному корню из удельного объема пор.

При уменьшении размера зерен катализатора, увеличении радиуса пор или снижении константы скорости по сравнению с коэффициентом диффузии концентрация вещества в глубине зерна становится не равной нулю и реакция переходит в область, промежуточную между внутридиффузионной и внутрикинетической. В такой области работают многие промышленные катализаторы. Таким образом, переходу реакции из внутридиффузионной области во внутрикинетическую способствуют уменьшение размера зерна катализатора и повышение радиуса пор.

При снижении радиуса пор и увеличении размера зерна катализатора все более вероятен переход процесса во внешнекинетическую область, которая (при $k_s \approx \beta$) переходит в промежуточную между внешнекинетической и внешнедиффузионной и затем во внешнедиффузионную область.

Селективность при гетерогенно-каталитических реакциях

Селективность сложных реакций при гетерогенном катализе определяется очень многими факторами, и в первую очередь, природой Кат или его активных центров. В этом отношении уже найден ряд корреляций, часть которых рассматривалась выше, но более общей теории подбора оптимальных катализаторов пока не существует. Здесь мы ограничимся рассмотрением влияния на селективность областей протекания гетерогенно-каталитических процессов для следующих сложных реакций:



Внешне- и внутрикинетическая области. При одинаковых знаменателях кинетических уравнений соответствующих простых реакций получим для системы параллельных реакций

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1 (b_A P_A)^{n_{A,1}} (b_Y P_Y)^{n_{Y,1}}}{k_2 (b_A P_A)^{n_{A,2}} (b_Y P_Y)^{n_{Y,2}}} . \quad 4.83$$

Следовательно, при одинаковом порядке параллельных реакций соотношение образующихся продуктов будет равно соотношению истинных констант скорости на поверхности катализатора, от которого и зависит селективность. Однако может быть такой случай, когда молекула вещества А сорбируется на поверхности по разным функциональным группам с соответствующими коэффициентами адсорбции b'_A , b''_A . Тогда при первом порядке параллельных реакций получим

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1 b'_A}{k_2 b''_A} \quad 4.84$$

Такая ситуация реализуется, например, при гидрировании ненасыщенных альдегидов, кетонов или карбоновых кислот, когда целевыми могут быть продукты их гидрирования по ненасыщенной связи или, наоборот, по С=О или СООН-группам. Очевидно, в первом случае надо выбрать катализаторы с более высокой сорбционной способностью к ненасыщенным С-С-связям (металлы), а во втором – к кислородсодержащим группам (оксиды металлов), что и делают на практике. Для последовательных реакций первого порядка по всем реагентам имеем

$$\varphi_B = \frac{-dn_B}{dn_A} = 1 - \frac{k_2 b_B P_B}{k_1 b_A P_A}, \quad 4.85$$

т. е. в отличие от гомогенных реакций селективность определяется не только соотношением констант скорости и концентраций (парциальных давлений) веществ, но и соотношением адсорбционных коэффициентов промежуточного продукта и исходного реагента. Выгодно для селективности выбрать Кат, обладающий малой сорбционной способностью по отношению к целевому продукту по сравнению с исходным реагентом. Такое положение обычно для реакций гидрирования, когда более насыщенный продукт легко десорбируется с поверхности. При дегидрировании и окислении ситуация обратная: для лучшей десорбции целевого продукта и повышения селективности в реакционную смесь часто добавляют вещества, способствующие десорбции, например водяной пар.

Внешидиффузионная область. В этой области гетерогенного катализа скорость зависит от коэффициента массопереноса v , причем приповерхностная концентрация веществ близка к нулю и реакция на поверхности идет при низких концентрациях реагентов. Тогда для параллельных реакций получим

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1 \theta_A^{n_{A,1}} \theta_Y^{n_{Y,1}}}{k_2 \theta_A^{n_{A,2}} \theta_Y^{n_{Y,2}}} \quad 4.86$$

При малых значениях θ_i селективность изменится по сравнению с кинетической областью, где θ_i достаточно велики, в пользу продукта, образующегося по реакции более низкого порядка (например, при $k_1 = k_2$, $n_Y = 0$, $n_{A1} = 1$, $n_{A2} = 2$ снижение θ_A с 0,1 до 0,01 приводит к изменению dn_B/dn_C с 10 до 100).

Для последовательных реакций удаление с поверхности целевого промежуточного продукта лимитируется его медленной диффузией в объем. Вследствие этого он может подвергнуться последующему превращению на поверхности со значительным снижением селективности. Следовательно, внешнедиффузионная область не выгодна для проведения последовательных реакций.

Переходная от внешнедиффузионной к внешнекинетической области дает результаты, промежуточные между кинетической и внешнедиффузионной.

Внутридиффузионная область. В собственно внутридиффузионной области, когда концентрация веществ снижается к середине сквозной поры до нуля, соотношение продуктов параллельных реакций будет равно

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \sqrt{\frac{k_1 D^*}{k_2 D^*} \frac{C_0^{0,5(n_1+1)}}{C_0^{0,5(n_2+1)}}} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} C_0^{0,5(n_1-n_2)}. \quad 4.87$$

При разных порядках по веществу, лимитирующему внутреннюю диффузию, соотношение продуктов параллельных реакций изменится по сравнению с кинетической областью, поскольку в последней показатель степени при C_0 в аналогичном уравнении равен $(n_1 - n_2)$. Для параллельных реакций с $k_1/k_2 > 1$ селективность во внутридиффузионной области понизится, а с $k_1/k_2 < 1$ повысится по сравнению с кинетической областью.

При последовательных реакциях образовавшийся промежуточный продукт должен выйти из поры в объем, но в то же время он может вновь сорбироваться на поверхности поры и вступить в последующее превращение. Следовательно, для селективности последовательных реакций внутридиффузионная область не выгодна.

Очевидно, что области, переходные от внутридиффузионной к внутри- и внешнекинетической, по своему влиянию на селективность занимают промежуточное положение.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем отличие гомогенного и гетерофазного катализаторов?
2. Какую роль выполняет катализатор в гетерофазных процессах?
3. Что такое “катамины” и какую роль они играют в гетерофазном катализе?
4. Приведите вид кинетического уравнения гетерофазного процесса.
5. Назовите отличия между гомогенным, гетерогенным и гетерофазным катализаторами.

6. Какие катализаторы применяются в гетерогенном катализе? Охарактеризуйте их природу и области применения.
7. Каким основным требованиям должны отвечать гетерогенные катализаторы?
8. Приведите виды и способы получения промышленных катализаторов.
9. В чем различие и сходство основных закономерностей гомогенного и гетерогенно катализированных процессов?
10. Особенности адсорбции реагентов на поверхности катализатора. Хемосорбция.
11. На чем основывается кинетический закон действующих поверхностей?
12. Приведите кинетический вывод изотермы адсорбции.
13. Отличие и сходство механизмов гомогенно-каталитических и гетерогенно-каталитических реакций.
14. Назовите основные стадии и области гетерогенно-каталитического процесса.
15. Охарактеризуйте кинетические закономерности, присущие различным областям протекания гетерогенно-каталитических процессов.
16. Основные факторы, влияющие на селективность при гетерогенно-каталитических реакциях.

Библиографический список

1. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки / В.М. Потехин, В.В. Потехин. – СПб.: Химиздат, 2007. – 944 с.
2. Исляйкин, М.К. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Механизмы органических реакций: учеб. пособие / М.К. Исляйкин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – 129 с.
3. Лебедев, Н.Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев, М.Н. Манаков, В.Ф. Швец. – М.: Химия, 1984. – 376 с.
4. Данов, С.А. Примеры и задачи по теории химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие для студентов вузов специальности «ХТОВ» / С.А. Данов, Р.А. Наволокина. – Нижегород. гос. техн. ун-т, 2008. – 272 с.
5. Кудрик, Е.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Механизмы органических реакций / Е.В. Кудрик, Н.А. Колесников, А.В. Любимцев; под ред. Г.П. Шапошникова; –Иван. Гос. Хим.-технол. Ун-т, Иваново, 2004. – 156 с.
6. Эмануэль, Н.И. Курс химической кинетики. Н.И. Эмануэль, Д.Г. Кнорре М.: Высш. шк., 1984. 464 с.
7. Киперман, С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе/ С.Л. Киперман. – М.: Химия, 1979. 349 с.
8. Жоров, Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа / Ю.М. Жоров. – М.: Химия, 1985. – 464 с.
9. Жоров, Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций / Ю.М. Жоров. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
10. Бочкарев, В.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции: учеб. пособие / В.В. Бочкарев. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та. 2005. – 118 с.
11. Вопросы для самоконтроля и варианты контрольных заданий по дисциплине «Теория химико-технологических процессов в органическом синтезе» для студентов специальности 2501 очной и заочной форм обучения: методические указания для самостоятельной работы студентов / сост. Е.В. Кудрик; под.ред. Г.П. Шапошникова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2004. – 28 с. – № 918.

Учебное издание

Исляйкин Михаил Константинович

ТЕОРИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

**Материальные расчеты, термодинамика, кинетика и катализ
органических реакций**

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 21.08.2018. Формат 60х84/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 7,9. Тираж 50 экз. Заказ
ФГБОУ ВО “Ивановский государственный химико-технологический
университет”

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
редакционно–издательского центра ФГБОУ ВО “ИГХТУ”
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7