Физикалық химия

Дәріс № 14
Тақырып: Катализдік процестер

МАҚСАТЫ: Каталитикалық процестермен таныстыру.

ЖОСПАР:

1. Катализ туралы негізгі түсініктер
2. Гомогенді катализ
3. Автокатализ
4. Гетерогенді катализ
5. Ферменттік катализ

ӘДЕБИЕТТЕР:

Негізгі әдебиеттер

1. Akhmetova S.O., Abilkasova S. O. Physical and colloid chemistry [Текст/Электронный ресурс]. - Almaty : ATU, 2019. - 138 p. - ISBN 978-601-263-500-3

2. Құлажанов Қ.С., Таусарова Б.Р., Сүлейменова М.Ш., Абилкасова С.О. Физикалық химия: оқу құралы. - Алматы: АТУ, 2014. - 264 с. ISBN 978-601-263-285-9

3. Кулажанов К.С., Таусарова Б.Р., Сулейменова М.Ш. Физическая химия [текст] : учебное пособие. - Алматы : АТУ, 2016. - 353 с. - ISBN 978-601-263-341-2

4. Зарубин, Д.П. Физическая химия [Текст] : учебное пособие. - М : ИНФРА-М, 2019. - 474 с. - ISBN 978-5-16-010067-8.

5. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия [текст] . - 7-е изд.,испр. и доп. - М : Юрайт, 2016. - 444 с. - ISBN 978-5-9916-6948-1

6. Физикалық химия [Текст/Электронный ресурс] : оқулық / Х. Қ. Оспанов, Д. Х. Қамысбаев, Е. Х. Абланова, Г. Х. Шәбікова. - Өнд., толық., 3-бас. - Алматы : Полиграфкомбинат, 2014. - 544 б. - ISBN 978-601-7427-45-0

7. Кудряшева, Н.С. Физическая и коллоидная химия [Текст/Электронный ресурс]: учебник / Н. С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева. - 2-е изд.,перераб. и доп. - М : Юрайт, 2016. - 379 с. - (Серия: Бакалавр.Прикладной курс). - ISBN 978-5-9916-7159-0

8. Құлажанов Қ.С., Таусарова Б.Р.,Әбілқасова С.О. Коллоидтық химия [текст]: Оқу құралы. - Алматы : АТУ, 2017. - 285 б. - ISBN 978-601-263-383-2

Қосымша әдебиеттер:

1. Эткинс П.,де Паула Дж. Физикалық химия [Текст/Электронный ресурс] : Оқулық. 3-бөлім. Жылдамдықтар өзгеруінің механизмдері / Эткинс П.,де Паула Дж. ; Ауд. Е.Х. Абланова. - Алматы : Дәуір, 2014. - 512. - ISBN 978-601-217-498-4

2. Белик, В.В. Физическая и коллоидная химия [текст] : учебник. - 9-е изд., стер. - М : Академия, 2015. - 288 с. ISBN 978-5-4468-2311-6

3. Murzagaliyeva, M.G. Physical chemistry for mathematicians in tasks and questions [Текст] : educational manual / M. G. Murzagaliyeva, A. K. Zhusupova, A. S. Tusupbekova. - Almaty : Qazaq university, 2015. - 100 p. - ISBN 978-601-04-1570-6

4. Ospanova, Zh.B. Physical chemistry of foams and aerosols [Текст] : educational manual Ospanova Zh.B., K. B. Musabekov. - Almaty : Qazaq university, 2016. - 72 p. - SBN 978-601-04-2100-4.

Берілген температурада химиялық реакцияның жылдамдығы белсендірілген кешеннің түзілу жылдамдығына тәуелді, ол өз кезегінде активтену энергиясының шамасына тәуелді. Белсендірілген кешеннің көптеген химиялық реакцияларының құрылымына стехиометриялық реагент болып саналмайтын заттар кіруі мүмкін; бұл жағыдайда процестің активтену энергиясының шамасы да өзгереді. Реакция бірнеше ауыспалы жағыдайы бар кезде негізінен аз белсенділік кедергісі жолымен жүреді.

Катализ – жағыдайы мен саны реакциядан кейін өзгеріссіз қалатын заттар қатысында химиялық реакциялар жылдамдығының өзгеру құбылысы.

Оң және теріс катализді ажыратады (сәйкес реакция жылдамдығының көбеюі мен азаюы), дегенмен "катализ" терминін тек оң катализ; теріс катализді ингибирлеу деп атайды. Белсенді кешеннің құрылымына кіретін, бірақ реагент болып табылмайтын заттарды катализатор деп атайды. Барлық катализаторлар үшін арнайылылық пен таңдамалылық сияқты жалпы қасиеттер тән.

Катализатордың **арнайылылығы** тек бір ғана реакцияны немесе бір типті реакциялардың топтарын жеделдету қабілетімен тұжырымдалады. Мысалы, көптеген ауыспалы металлдар (платина, мыс, никель, темір және т.б.) гидрлену реакциясы үшін катализаторлар болып табылады, алюминий оксиді гидратациялану реакциясын катализдейдіжәне т.б.

Катализатордың **таңдамалылығы** – берілген жағыдайдағы параллель реакцияларда мүмкін болатын біреуін жылдамдату қабілеттілігі. Осыған байланысты, әртүрлі катализаторлар пайдалан отырып, сол бастапқы заттан әр түрлі өнімдер алуға болады.

Оң катализ кезінде реакция жылдамдығының артуының себебі катализатор қатысында белсенді кешен арқылы реакция жүру кезінде белсенділік энергиясының азаюы болып табылады.

Аррениус теңдеуіне сай химиялық реакция жылдамдығының константасы белсенділік энергиясы шамасынан экспоненциалды тәуелділікте тұрғандықтан, соңғысының азаюы жылдамдық константасының көбеюін тудырады. Шындығында, егер каталиттік және каталиттік емес реакциялардағы Аррениус теңдеуіндегі (7.8) экспоненциал алды көбейткіштер жақын болса, жылдамдық костантасының қатынасы үшін келесіні жазуға болады:

$$\frac{k_К}{k} = \frac{A_К}{A}\exp\left(\frac{E_д - E_{д,К}}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{-\Delta E_д}{RT}\right) \qquad (8.1)$$

Егер $\Delta E_А = -50$ кДж/моль болса, онда жылдамдықтар константасының қатынасы $2{,}7\cdot10^6$есені құрайды (шындығында, тәжірибеде $E_А$бұлай азаюы реакция жылдамдығын шамамен 10^5есеге көбейтеді).

Катализатордың болуы, процесс нәтижесінде термодинамикалық потенциалдың өзгерісінің шамасына әсер етпейтіндігін атап көрсетуге болады, соған сай, ешқандай катализатор термодинамикалық мүмкін болмайтын процестің өздігінен жүруін болдыра алмайды (ΔG (ΔF) нөлден жоғары процесстің). Катализатор қайтымды реакция үшін тепе-теңдік константасының шамасын өзгерте алмайды; катализатордың әсері мұндай жағыдайда тек тепе-теңдік жағыдайға жетуді тездету болып саналады.

Реагенттер мен катализатордың фазалық жағыдайына байланысты гомогенді және гетерогенді катализ деп ажыратады.

Гомогенді катализ.

Гомогенді катализ – реагенттер мен катализатор бір фазада болатын каталитикалық реакциялар. Гомогенді-каталитикалық процесстер жағыдайында катализатор реагенттермен бірге аралық реакцияға қабілетті өнімдер түзеді. Кейбір реакцияны қарастырайық

A + B —> C

Катализатор қатысында екі тез өтетін стадия жүзеге асады, нәтижесінде АК аралық қосылыстардың бөлшектері және сосын (АВК$^{\#}$ белсендірілген кешені арқылы) катализатордың регенарациясымен реакцияның соңғы өнімі түзіледі:

A + К —> АК

АК + B —> C + К

Мұндай процесстің мысалы ретінде активтену энергиясы E_A = 190 кДж/моль болатын ацетальдегидтің ыдырау реакциясын қарастыруға болады:

$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$

Йод буы қатысында бұл процесс екі стадияда жүреді:

$CH_3CHO + I_2 \longrightarrow CH_3I + HI + CO$

$CH_3I + HI \longrightarrow CH_4 + I_2$

Бұл реакцияның активтену энергиясың азаюы катализатор қатысында 54 кДж/моль құрайды; реакцияның жылдамдық константасы бұл кезде 105 есеге көбейеді. Гомогенді катализдің ең кең тараған типі қышқылдық катализ болып табылады, мұнда катализатор ролін сутек ионы H^+ атқарады.

Автокатализ.

Автокатализ – химиялық реакцияның бір өнімімен каталитикалық жеделдету процессі. Мысал ретінде сутек ионымен катализденетін күрделі эфирлердің гидролиздену реакциясын қарастыруға болады. Гидролиз кезінде түзілетін қышқыл гидролиз реакциясын тездететін протон түзілуімен диссоциацияланады. Автокаталитикалық реакцияның ерекшелігі: берілген реакция катализатор концентрациясының тұрақты жоғарылауымен
жүреді. Сондықтан реакцияның бастапқы периодында жылдамдығы жоғарылайды, ал содан кейінгі стадияларында нәтижесінде реагент концентрациясының азаюына байланысты жылдамдық та азая бастайды; автокаталитикалық реакцияның өнімінің кинетикалық қисығы S-пішіндегі түрде болады.

Гетерогенді катализ

Гетерогенді катализ – катализатор мен әрекеттесетін заттардан түзілген фазалар бөлімі бетінде жүретін каталитикалық реакция. Гетерогенді-каталитикалық процесстердің механизмі гомогенді катализге қарағанда күрделі болып келеді. Әр гетерогенді-каталитикалық реакцияда аз дегенде алты стадияны бөліп қарауға болады:

1. Катализатор бетіне бастапқы заттардың диффузиясы.
2. Кейбір аралық қосылыстар түзілумен бетте бастапқы заттардың адсорбциялануы:

$A + B + K \longrightarrow ABK$

3. Адсорбцияланған жағыдайдың активациясы (осыған қажетті энергия процесстің активтенуінің шын энергиясы болып табылады):

$ABK \rightarrow ABK^*$

4. Адсорбцияланған реакция өнімдерінің түзілуімен белсендірілген кешеннің ыдырауы:

$ABK^* \rightarrow CDK$

5. Катализатор бетінен реакция өнімдерінің десорбциясы.

$CDK \longrightarrow C + D + K$

6. Катализатор бетіне реакция өнімдерінің диффузиясы.

Гетерокаталитикалық процесстің арнайы ерекшелігі катализатордың промоторлануға және улануға қабілеттілігі болып саналады.

Промоторлану – өзі берілген процесстің катализаторы болып саналмайтын заттардың қатысында катализатор белсенділігінің артуы. (промоторлар). Мысалы, металл никель катализдейтін реакция үшін

$CO + H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$

Никельді катализаторға аз ғана церий қоспасын енгізсе, катализатор белсенділігінің кенеттен жоғарылауына әкеледі.

Улану, улау– кейбір заттардың (соның ішінде, каталитикалық удың) қатысында катализатор белсенділігінің күрт төмендеуі. Мысалы, аммиак синтезі реакциясы үшін (катализатор – кеуекті темір) оттегі және күкірт реакциялық қоспасының қатысуы темір катализаторының белсенділігін күрт төмендетуге әкеледі; сөйтсе де катализатордың бастапқы заттарды адсорбциялайтын қабілеті аз ғана төмендейді.

Гетрогенді-каталитикалық процесстердің бұл ерекшеліктерін түсіндіру үшін Г.Тэйлор келесі болжамдарын айтты: каталитикалық белсенді болып катализатордың барлық беті емес, тек оның кейбір бөлігі ғана – катализатордың кристаллдық құрылымының әртүрлі ақауларыбар белсенді орталықта р болуы мүмкін (мысалы, катализатор бетіндегі шығыңқы немесе ойыңқы

жерлері). Қазіргі кезде гетерогенді катализдің бірегей теориясы жоқ. Металл катализаторлар үшін мультиплеттер теориясы жасалған. Мультиплетті теорияның негізгі қағидалары келесілерден құралады:

1. Катализатордың белсенді орталығы өзгеруге ұшырайтын молекула құрылымымен геометриялық сай келетін катализатор бетінде орналасқан адсорбциялық орталықтардың белгілі бір санының жиынтығы болып табылады.

2. Белсенді орталықта әрекеттесетін заттардың адсорбциясы кезінде мультиплетті кешен түзіледі, нәтижесінде реакция өнімдері түзілуіне әкелетін байланыстардың қайта орналасуы болады.

Мультиплеттер теориясын кейде белсенді орталық пен әрекеттесетін молекулалардың геометриялық ұқсастық теориясы деп те атайды. Әр түрлі

реакциялар үшін белсенді орталықта адсорбциялық орталықтардың саны (әрқайсысы металл атомымен теңескен) әртүрлі – 2, 3, 4 және т.б. Мұндай белсенді орталықтар сәйкес дублет, триплет, квадруплет және т.б. (жалпы алғанда мультиплет, теорияның атауына сай) деп аталады.

Мысалы, мультиплеттер теориясына сай, қаныққан бір атомды спирттердің дегидрленуі дублетте болады, циклогексанның дегидрленуі – секстетте; мультиплеттер теориясы металлдардың каталитикалық белсенділігін олардың атомдық радиустары шамасымен байланыстыруға мүмкіндік береді.

Ферменттік катализ.

Ферменттік катализ – ферменттер – белоктық табиғаттың биологиялық катализаторлары қатысында жүретін каталиттік реакциялар. Ферменттік катализге тән екі ерекшелігі бар:

1. Жоғары белсенділігі, бейорганикалық катализаторлардың белсенділігін біршама ретке арттырады, бұл ферменттермен активтену энергиясының төмендеуімен түсіндіріледі. Fe^{2+} иондарымен катализденетін сутегі асқын тотығының ыдырау реакциясының жылдамдық константасы 56 c^{-1} құрайды; каталаза ферментімен катализденетін осы реакцияның жылдамдық константасы $3{,}5\cdot10^{7}c^{-1}$ құрайды, яғни фермент қатысуындағы реакция миллион есе тез жүреді (активтену энергиялары сәйкес 42 және 7.1 кДж/моль құрайды). Қышқыл және уреаза қатысында жүретін мочевина гидролизінің жылдамдық константасын $7.4\cdot10^{-7}$ және $5\cdot10^{6}$ c^{-1}құрай отырып (активтену энергияларының шамасы сәйкес 103 және 28 кДж/моль құрайды), он үш реттікке бөледі,

2. Жоғары арнайылығы. Мысалы, бірдей глюкоза тізбегін көрсететін амилаза крахмалдың ыдырау процесін катализдейді, бірақ молекуласы глюкозалық және фруктозалық фрагменттерден тұратын сахарозаның гидролизін катализдемейді.

Ферментативтік катализ механизмі туралы жалпыға ортақ түсінікке сәйкес, бос фермент бөлінуімен P реакциясының өніміне салыстырмалы жай ыдырайтын, өте тез түзілетін FS фермент-субстратты кешенімен S субстраты және F ферменті тепе-теңдікте болады, яғни, фермент-субстратты кешеннің реакция өнімдеріне ыдырау стадиясы анықталатын жылдамдық (лимиттелетін) болып табылады.

$F + S \;<\!\!-\!\!> \; FS \;-\!\!> \; F + P$

Ферменттің өзгермейтін концентрациясы кезінде ферментативтік реакция жылдамдығының субстрат концентрациясынан тәуелділігін зерттеу субстарт концентрациясының көбеюімен реакция жылдамдығы алдымен жоғарылап, сосын өзгермейтінін (5 сур.) көрсетеді және реакция жылдамдығының концентрациядан тәуелділігі келесі теңдеумен өрнектеледі:

$$V = V_{max}\left(1+\frac{K_m}{C_s}\right)^{-1}$$

мұнда K_m –Михаэлисконстантасы, $V = ½V_{max}$ кезінде субстрат концентрациясына сан жағынан тең. Михаэлис константасы субстрат пен фермент арасындағы ұқсастық өлшемі қызметін атқарады: K_mаз болса, фермент-субстраттық кешен түзілуіне олардың қабілеттілігі көп болады.

Ферменттердің әсеріне тән ерекшелігі сыртқы жағыдайларға ортаның pH мен температураға ферменттердің белсенділігінің жоғары сезімталдығы болып табылады. Ферменттер pH пен температураның тек жеткілікті тар аралығында белсенді, ферменттер үшін pH пен температураның кейбір тиімді мәнінде осы аралықта белсенділіктің максимумы болады; бұл мәннен екі жақта ферменттердің белсенділігі тез төмендейді.