

Министерство образования и науки Российской Федерации

**Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования**

Иркутский государственный университет

Ф. К. Шмидт

ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАТАЛИЗА

Иркутск - 2004

Печатается по решению научно методического совета Иркутского государственного университета

УДК 541. 128. 13

Рецензент – доктор химических наук, профессор Ткач В. С.

Шмидт Ф. К. Физико – химические основы катализа: Учеб. пособие. - Иркутск: Иркутский ун-т, 2004, 400 с.

В учебном пособии изложены физико – химические основы гомогенного, металлокомплексного и гетерогенного катализа. Подробно изложены координационно – химические основы, элементарные стадии, механизм формирования активных комплексов и кинетика металлокомплексного катализа. Рассмотрены физическая и химическая адсорбция, адсорбционное равновесие и кинетика процессов адсорбции и десорбции на гетерогенных катализаторах. Специальные разделы посвящены вопросам теории каталитического действия в гетерогенном катализе, кинетики и макрокинетики гетерогенных каталитических процессов. Особое внимание уделено теории сложных реакций и ее применению в катализе, а также проблемам селективности каталитических процессов. Впервые изложены основы полифункционального катализа и вопросы самоорганизации, саморегулирования и критические явления в катализе.

Учебное пособие предназначено для студентов химических факультетов, а также аспирантов и научных сотрудников, занимающихся исследованиями в области физической химии и катализа.

Назв. 140. Табл. 4. Ил. 37.

© Ф. К. Шмидт, 2004

«Наконец – то я подаю руку по –
настоящему полезной науке.»

Квинт Гораций Флакк.

1. Феноменология катализа

Самопроизвольные химические превращения термодинамически разрешены только при условии уменьшения свободной энергии (потенциала Гельмгольца F при V и $T = \text{const}$ или потенциала Гиббса G при P и $T = \text{const}$) в системе. Если изменение стандартного потенциала Гиббса $\Delta G^\circ < 80$ кДж/моль, то такие химические процессы могут быть реализованы даже в промышленных масштабах. Разумеется при $\Delta G^\circ < 0$ термодинамически химический процесс весьма благоприятен, поскольку константа равновесия для него больше единицы. Отметим, что ΔG и ΔG° имеют различный физический смысл и численно совпадают, когда парциальные давления всех компонентов химической системы равны стандартному, например, 1 атм. Термодинамика определяет лишь возможность процесса и равновесный состав системы. Реальное изменение состава химической системы определяется кинетикой процесса. Химические превращения вещества протекают только в результате преодоления потенциального барьера, который называется энергией активации элементарного химического акта. Совершенно очевидно, что при отсутствии такого барьера все химические превращения протекали бы очень быстро и скорость химических процессов определялась бы частотой соударений реагирующих частиц. Протекание химических процессов в одну элементарную стадию это крайне редкое явление. Одностадийные реакции, как например синтез и разложение йодистого водорода, являются редким исключением из правил. Подавляющее большинство химических процессов относится к сложным, протекающим через несколько элементарных стадий. Сложные реакции делятся на реакции с замкнутыми циклами стадий и на цепные, для которых каждый последующий цикл

связан с предшествующим непосредственно через активный атом, радикал, катион или анион, который остался после завершения закончившегося цикла. Наличие активационного барьера является наиболее важным и общим препятствием на пути химического превращения вещества при соударениях, но не единственным. Например, образование молекул водорода при рекомбинации двух атомов водорода может произойти в присутствии третьей частицы, которая забирает часть энергии выделяющейся при образовании молекулы водорода, т. е. необходимо тройное столкновение. Именно протекание химических процессов по сложному механизму обеспечивает снижение эффективной энергии активации и саму реальность химического превращения за приемлемое время, по крайней мере, для промышленно важных процессов и для реакций, протекающих в живых организмах.

1.1. Определение катализа

Главным способом регулируемого, селективного ускорения химических реакций является каталитический. Сущность явления катализа заключается в ускорении достижения химической системой равновесного состояния. Вещества, в присутствии которых происходит увеличение скорости химического превращения, называются катализаторами. Таким образом, каталитические реакции отличаются от обычных реакций тем, что в этих реакциях всегда участвует, как минимум, одно дополнительное вещество-катализатор.

Основу жизни на Земле составляют каталитические реакции, а многие процессы, используемые людьми, известны с античных времен. Производство вина, спирта, уксуса брожением осуществляются с незапамятных времен. Еще в средние века диэтиловый эфир получали при действии на спирт серной кислотой. Однако только в начале XIX века было установлено, что вещество, без введения которого нельзя осуществить химический процесс, остается после завершения реакции химиче-

ски неизмененным и почти в таком же количестве, в каком было взято до начала процесса.

К числу наиболее важных открытий, способствовавших выделению явления катализа в самостоятельную ветвь химической науки в 19 веке, следует отнести следующие. Открытое французскими учеными Клеманом и Дезорном в 1806г. ускоряющее влияние оксидов азота на окисление оксидов серы в производстве серной кислоты. Немецким ученым Кирхгофом (1811-1814) было впервые установлено каталитическое действие разбавленных минеральных кислот в превращениях крахмала в глюкозу и декстрин. Французский химик Тенар, открывший перекись водорода показал, что в присутствии щелочей, двуокиси марганца, платины и ряда других металлов происходит разложение перекиси водорода (1818). Окисление этилового спирта до уксусной кислоты было описано английским ученым Дэви (1820). Немецкий химик Деберейнер обнаружил способность губчатой платины (1822) с высокой скоростью окислять водород кислородом и сконструировал специальное устройство названное «водородным огнем».

Митчерлих в 1834г. все эти факты, наблюдения и открытия объединил общим термином «контактные реакции». Немного позже в 1835г. выдающийся шведский химик Берцелиус предложил назвать явления ускорения химических реакций новым термином-катализ, что в переводе с греческого означает разрушение, разложение. В определении явления катализа предложенного Берцелиусом содержалось, указание о существовании каталитической силы непонятной физической или химической природы, и утверждение об иницилирующей функции катализатора. По мнению Берцелиуса без катализатора химические реакции вообще не могут протекать. В 1850г. Вильгельми показал, что на примере гидролиза сахара в присутствии минеральных кислот функция катализатора сводится к увеличению скорости уже идущей реакции. В работах Остваль-