

Лекція №6

**Кислотність твердих тіл.
Основні методи дослідження
Суперкислотність**



Гілберт Ньютон Льюїс

(23.10.1875(23.10.1875 — 23.03.(23.10.1875 —
23.03.1946) —

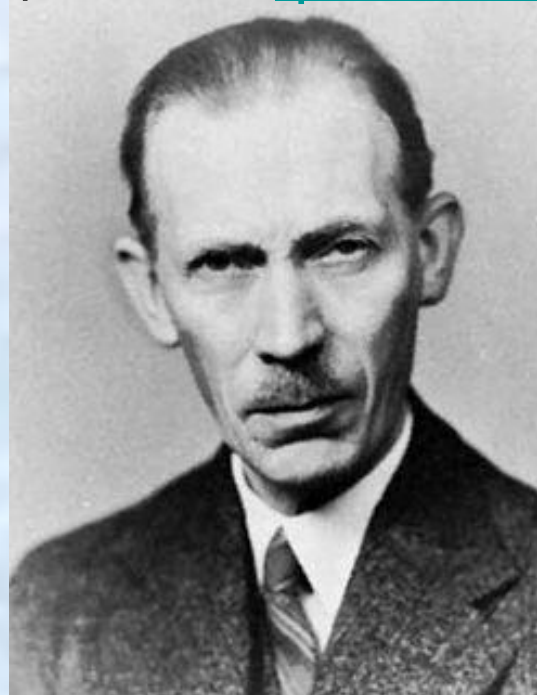
видатний американський фізикохімік



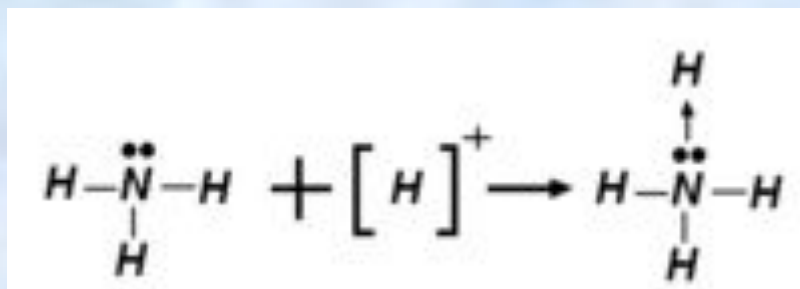
Йоханнес-Ніколаус Бренстед

(22.02 (22.02.1879 (22.02.1879 —
17.12. (22.02.1879 — 17.12.1947
(22.02.1879 — 17.12.1947) —

датський фізикохімік



Кислоти та основи Льюїса

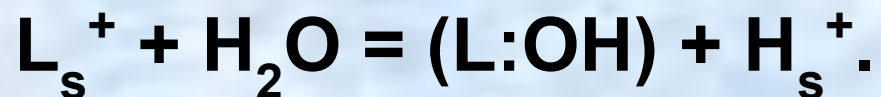


Кислотний поверхневий центр Льюїса (L_s^+) – це такий центр на поверхні, який має вільну орбіталь з високою енергією спорідненості до пари електронів, тобто є акцептором електронної пари.

Основні центри Льюїса (L-OH). Ці центри мають електронні пари на орбіталях з високою енергією, тобто є донорами електронної пари.

Кислотні центри Бренстеда (Hs⁺) мають здатність віддавати протон, а ***основні центри Бренстеда*** виступають в ролі акцепторів протона.

Взаємний перехід Льюїсових та Бренстедових центрів



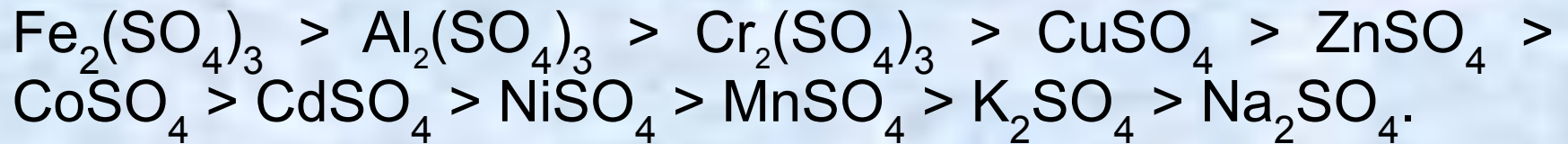
Міра кислотності твердих речовин

Сила кислотних центрів

Число кислотних центрів

Сила кислотних центрів поверхні твердого тіла визначається здатністю переводити адсорбовані молекули основи із нейтральної у сполучену (спряжену) кислотну форму.

Кислотність поверхні каталізаторів для реакції гідратації пропілену



Попередня оцінка кислотності поверхні

$$a = (r_a/r_c)/Z^2,$$

де a – кислотна функція, r_a - радіус аніона, r_c - радіус катіона, Z - формальний заряд катіона.

Кислотність Бренстеда за Гамметом

До поняття твердої кислоти Бренстеда (H^+) та певної основи (B) додано поняття відповідної цій основі (спряженої до цієї основи) кислоти BH^+



Індикатори Гаммета -

спеціальний набір основ В, які розташовуються у певній послідовності і здатні змінювати забарвлення при переході до спряжених кислот ВН⁺

$$K = \frac{[BH^+]}{[H^+][B]} = \frac{1}{[H^+]} \frac{[BH^+]}{[B]}$$
$$\lg K = \lg \frac{1}{[H^+]} + \lg \frac{[BH^+]}{[B]}$$

При $[BH^+] = [B]$ - перехід забарвлення індикатора Гаммета.

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

Індикатори Гаммета

Гамметом було введено функцію H_0 :

$$\begin{aligned} -H_0 &= \lg K = -\lg [H^+] \\ -\lg [H^+] &= pK_a, \end{aligned}$$

де K_a - константа рівноваги дисоціації кислоти.

В момент зміни забарвлення індикатора Гаммета функція

$$-H_0 = pK_a,$$

Для кожної ж основи згаданого набору відома величина $-pK_a$.

Індикатори, що використовують для визначення кислотної сили цеолітів

Тип індикатора	Склад індикатора	pK _a	Концентрація H ₂ SO ₄ , %	Забарвлення	
				Кислотна форма	Основна форма
H ₀	Диметиламіноазобензол	+3,3	3·10 ⁻⁴	Червона	Жовта
H ₀	2-Аміно-5-азотолуол	+2,0	5·10 ⁻³	Червона	Жовта
H ₀	Діциннамліден	-3,0	48	Червона	Жовта
No	Бензальацетофенол	-5,6	71	Жовта	Безбарвна
H ₀	Антрахінон	-8,2	90	Жовта	Безбарвна

Кислотність Льюїса за Гамметом



L – Льюїсовий кислотний центр, B – основа, L:B – форма основи, при якій електронна пара узагальнена

За аналогічною до розглянутої вище схемою доходимо до рівняння

$$-H_0 = p K_a + \lg \frac{[L : B]}{[: B]}$$

За допомогою індикаторів Гаммета можна встановити:

1. Перехід забарвлення індикатора Гаммета з певною величиною pK_a означає, що дана тверда кислота вміщує центри із силою pK_a або сильніші.
2. Чим більша за абсолютним значенням величина pK_a , тим вища сила кислотних центрів.
3. Індикаторний метод Гаммета дає суму кислотності Бренстеда та Льюїса даної сили.

Кислотність за Гамметом різних твердих речовин

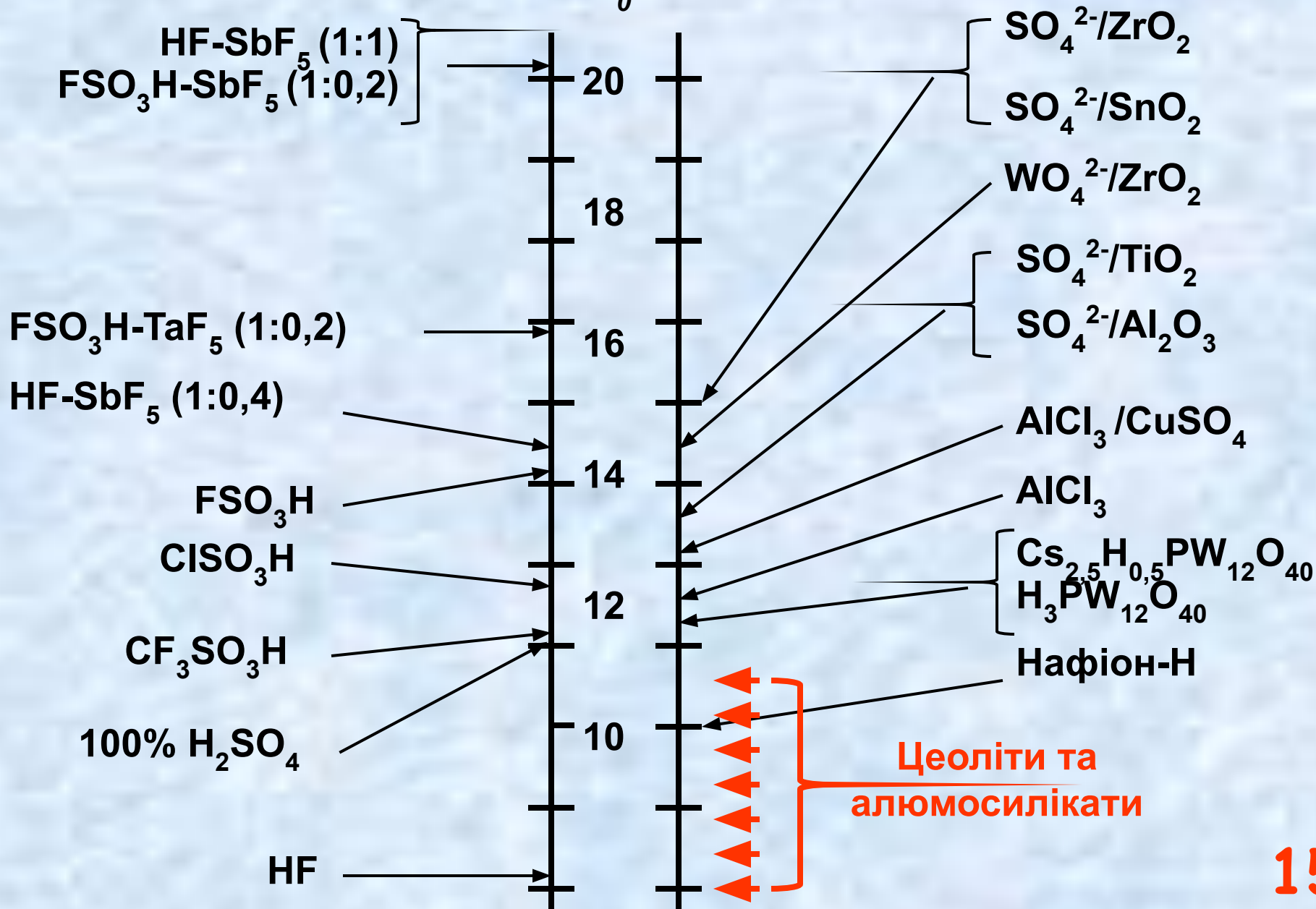
Каталізатори	H_0
Вихідний каолініт	від -3,0 до -5,6
Водневий каолініт	від -5,6 до -8,2
Вихідний монтморілоніт	від +1,5 до -3,0
Водневий монтморілоніт	від -5,6 до -8,2
Алюмосилікат	<-8,2
$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$	<-8,2
$SiO_2 \cdot MgO$	від +1,5 до -3,0
H_3BO_3/SiO_2 , 1,0ммоль/г	від +1,5 до -3,0
H_3PO_4/SiO_2 , 1,0ммоль/г	від -5,6 до -8,2
H_2SO_4/SiO_2 , 1,0ммоль/г	<-8,2
$NiSO_4 \cdot xHO_2$, прожарений при 350 °C	від +6,8 до -3,0
$NiSO_4 \cdot xHO_2$, прожарений при 460 °C	від +6,8 до +1,5
ZnS, прожарений при 300 °C	від +6,8 до +4,0
ZnS, прожарений при 500 °C	від +6,8 до +3,3
ZnO, прожарений при 300 °C	від +6,8 до +3,3
TiO_2 , прожарений при 400 °C	від +6,8 до +1,5

Загальна шкала кислотності

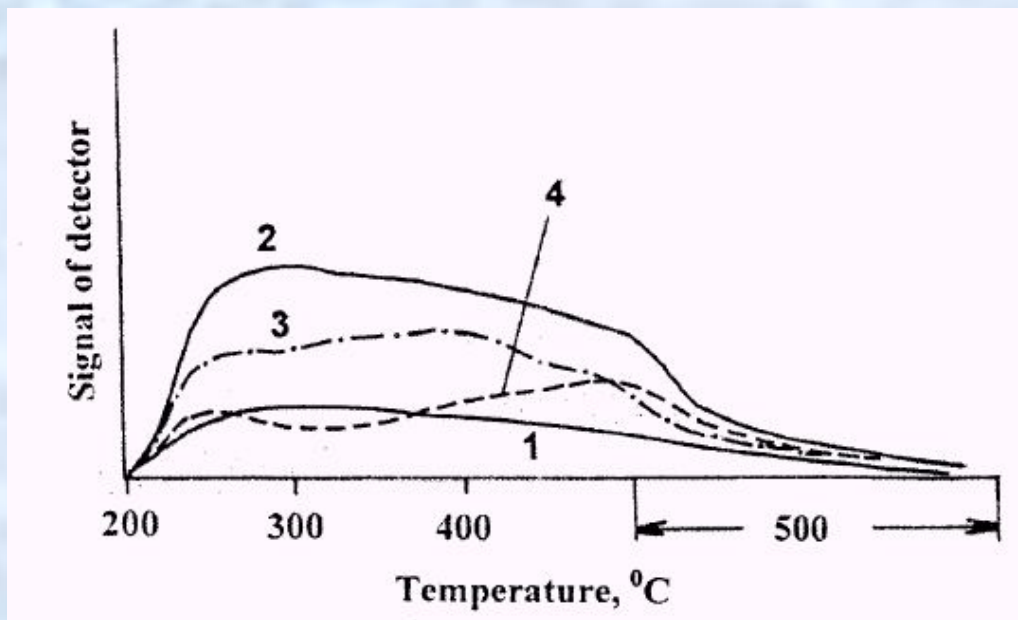
Рідкі кислоти

Тверді кислоти

$-H_0$

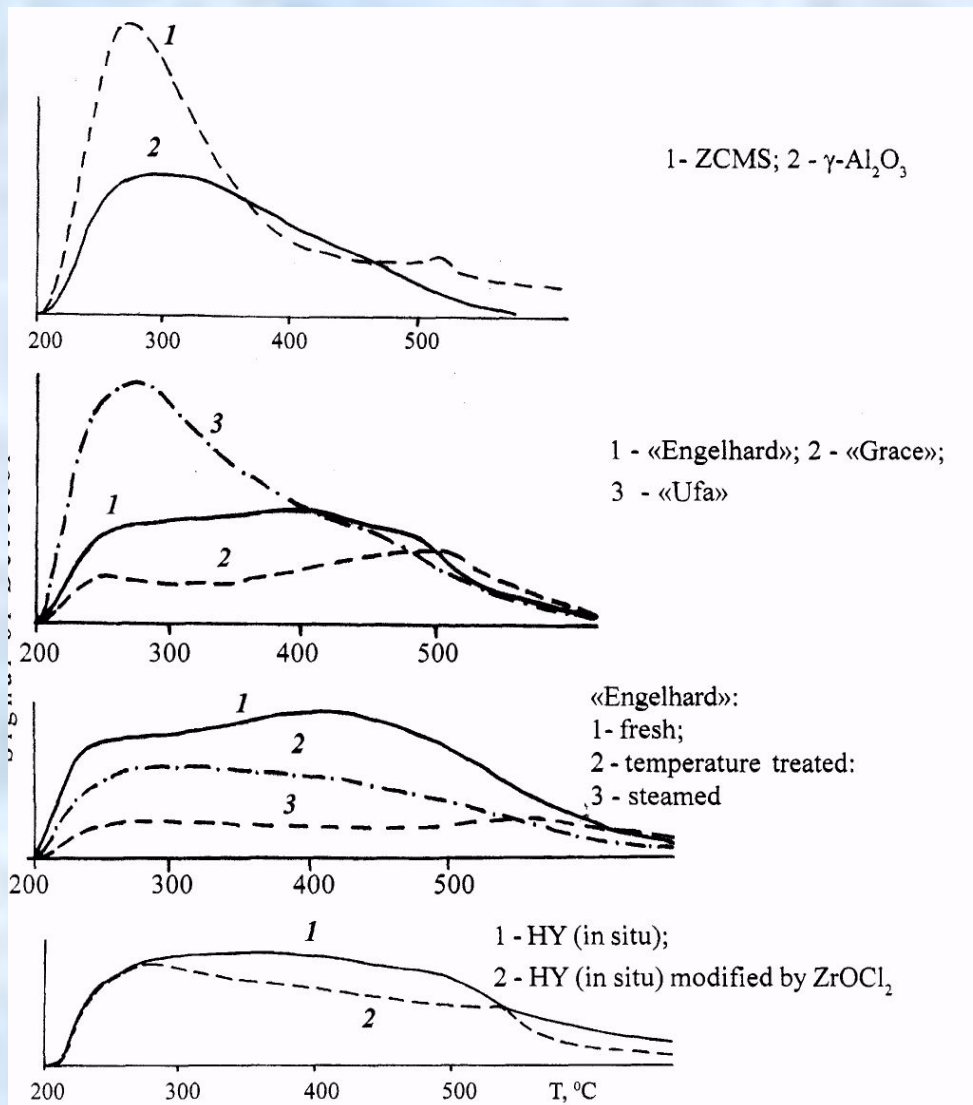


Спектри ТПД аміаку каталізаторів різного приготування

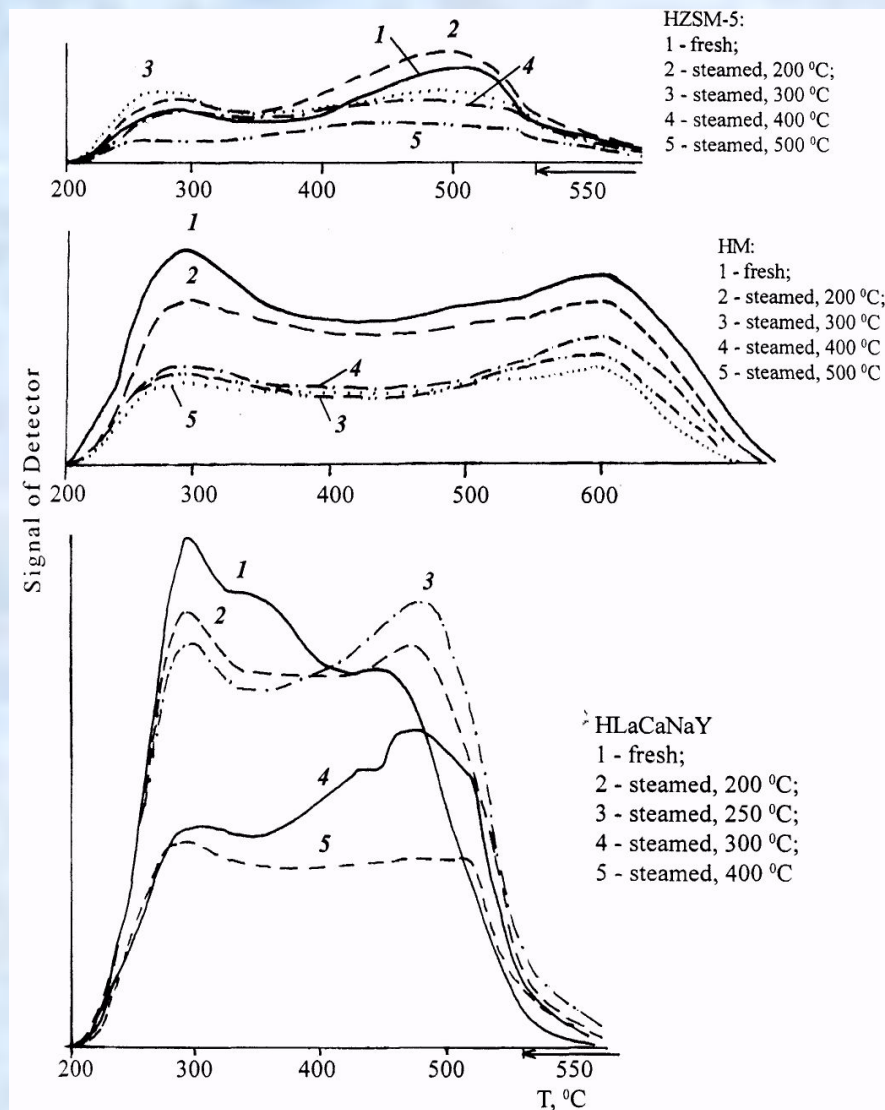


№ зразку	Характеристика
1	Порошкоподібний каталізатор на основі чистого цеоліту NaY
2	Зразок на основі цеолітвмісної мікросфери
3	Каталізатор FCC виробництва Engelhard (метод "in situ")
4	Каталізатор FCC виробництва Grace Davison (метод "змішування")

Спектри ТПД аміаку деяких матриць та каталізаторів



Спектри ТПД аміаку цеолітних каталізаторів різної структури



Кількість кислотних центрів у зразках, визначена за ТПД аміаку

Зразок	Кількість кислотних центрів в 0,1 г зразка, п.10 ⁻¹⁹			
	Слабкі кислотні центри (200-350 °С)	Кислотні центри середньої сили (350-450 °С)	Сильні кислотні центри (450-550 °С)	Загальна кількість
КК-74-4УС	0,34	0,33	0,82	1,49
КК-74-4УС ТПО-200	0,39	0,42	1,01	1,82
КК-74-4УС ТПО-300	0,50	0,36	0,75	1,61
КК-74-4УС ТПО-400	0,32	0,32	0,64	1,29
КК-74-4УС ТПО-500	0,14	0,21	0,46	0,81

Метод термопрограмованої десорбції

Рівняння Анемонія-Цвєтановича

$$\ln(\beta/T_p^2) = A - (E/RT_p),$$

де E – енергія активації десорбції, A – константа.

Або в іншому вигляді

$$2\ln T - \ln \beta = E_d/RT + \ln E_d V_m / R k_0,$$

де T – температура максимуму піка, К;

β – швидкість нагріву, град/хв;

E_d – енергія активації десорбції, Дж/моль;

V_m – кількість десорбованого аміаку;

R – універсальна газова постійна, Дж/град.моль;

k_0 – константа.

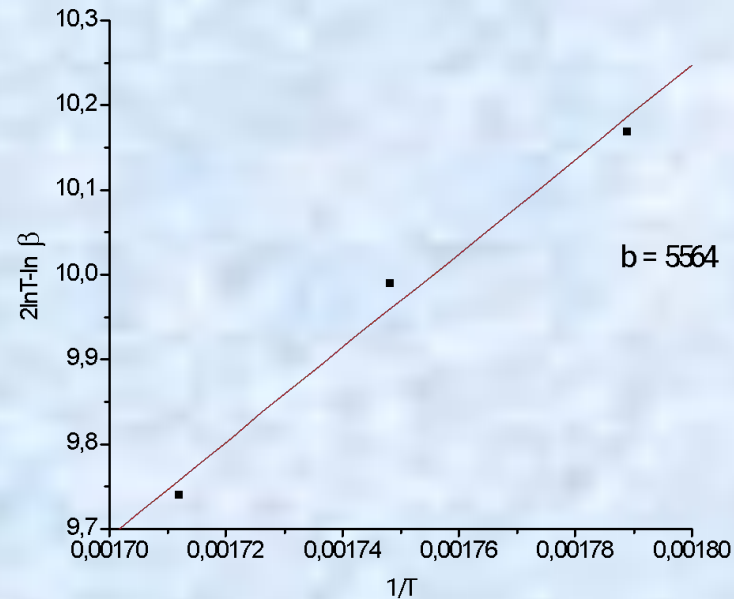
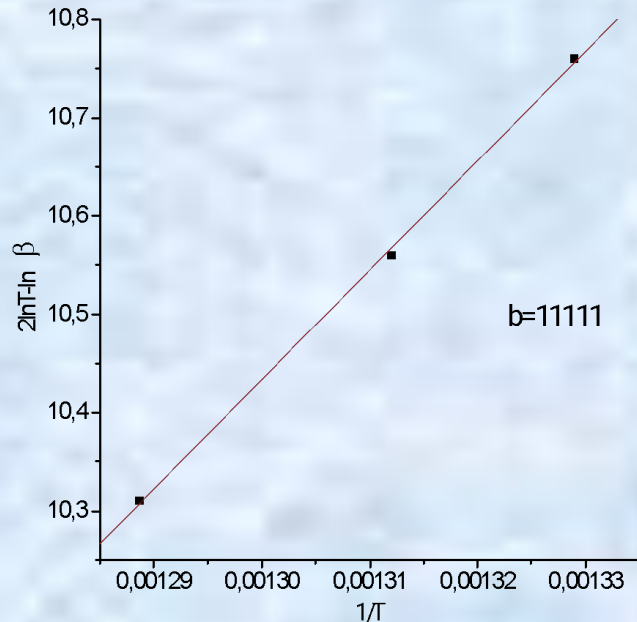
$$y = a + bx,$$

де $y = 2\ln T - \ln \beta$; $a = \ln E_d V_m / R k_0$; $b = E_d / R$; $x = 1/T$.

Значення температурних максимумів T_1 та T_2 в залежності від швидкості підйому температури десорбції β для зразка каталізатора крекінгу

β	T_1		T_2	
	$^{\circ}\text{C}$	К	$^{\circ}\text{C}$	К
12	286	559	479	752
15	299	572	489	762
20	311	584	503	776

Розрахунок енергії активації десорбції для різних типів кислотних центрів



Енергія активації десорбції для кислотних центрів, що відбиваються першим та другим максимумами, становить:

$$E_{d1} = bR/1000 = 5564.8,31/1000 = 46 \text{ кДж/моль,}$$

та

$$E_{d2} = 11111.8,31/1000 = 92 \text{ кДж/моль, відповідно.}$$

Інфрачервоний спектр адсорбції піридину на: NaY (1), HNaY (2) та LaNaY (3)

1540 cm^{-1} – іон піридинію
(Бренстедовий кислотний центр)

1450 cm^{-1} – координаційно-
зв'язаний піридин
(Льюїсовий кислотний Центр)

