

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ

Захарова Екатерина
Константиновна,
кандидат химических наук,
доцент кафедры химии

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

- *Скорость гомогенной химической реакции (в газовой фазе или в растворе) –*

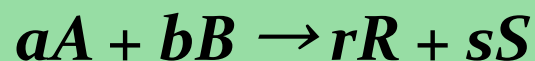
$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau}$$

- Знак (+) используют, если скорость определяют по продукту, а (-) – если по исходному веществу

- Если реакция протекает при постоянном объёме, скорость определяют как изменение молярной концентрации c_i в единицу времени:

$$v = \pm \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{d\tau} = \pm \frac{dc_i}{d\tau}$$

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ



$$\frac{\Delta n_A}{a} = \frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_R}{r} = \frac{\Delta n_S}{s}$$

$$v = \pm \frac{1}{i} \cdot \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \pm \frac{1}{i} \cdot \frac{dc_i}{d\tau}$$

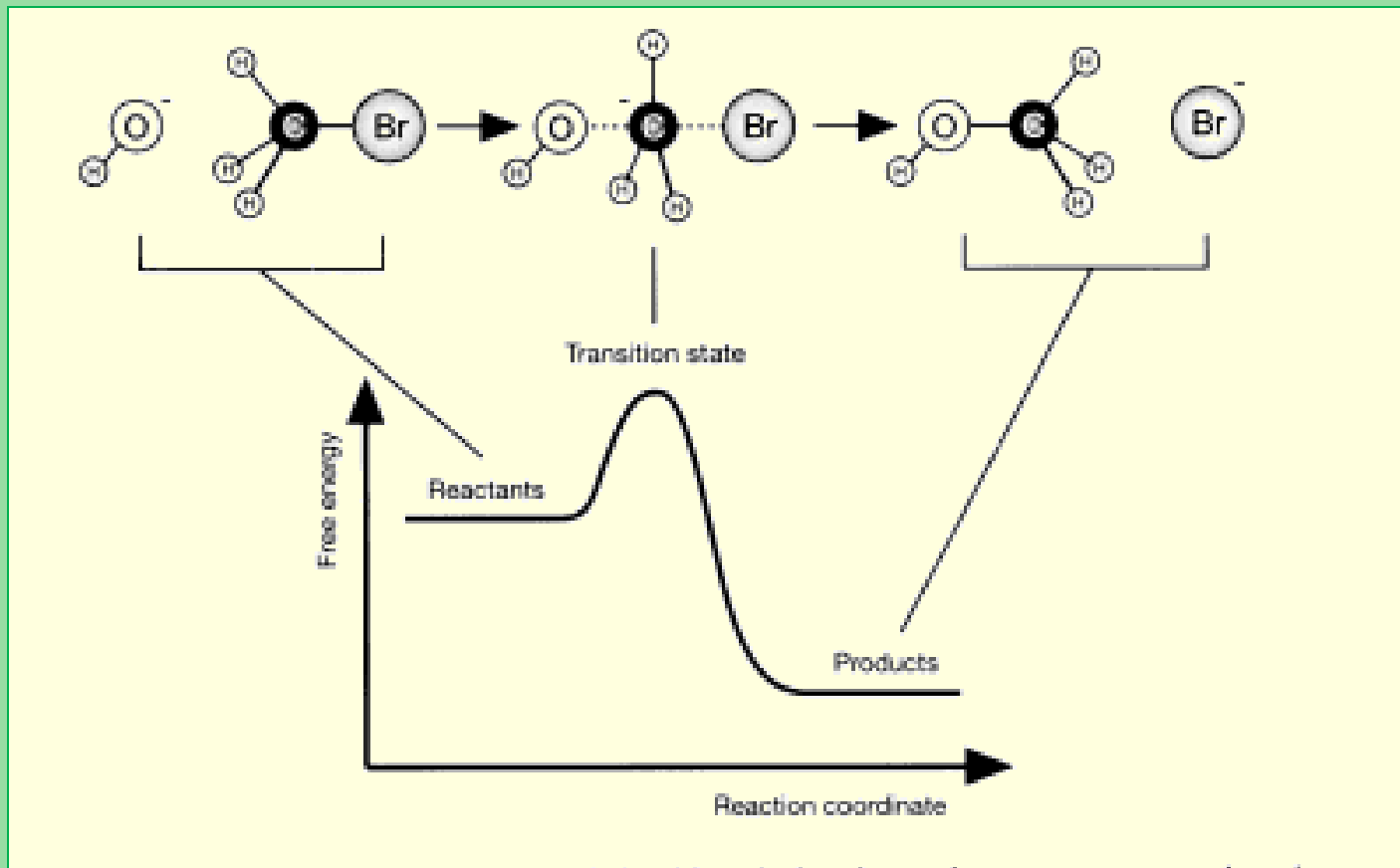
где i – стехиометрический коэффициент у вещества, по которому рассчитывают скорость реакции

- Тогда скорость:

$$v_A = v_B = v_R = v_S$$

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ РЕАКЦИИ

- *Элементарная (простая) реакция* –
- Переходный или активированный комплекс –



МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ РЕАКЦИИ

- *Молекулярность реакции –*

Мономолекулярные реакции

- Элементарные реакции, в которых участвует только одна молекула реагента
- Реакции разложения
- Реакции изомеризации

Бимолекулярные реакции

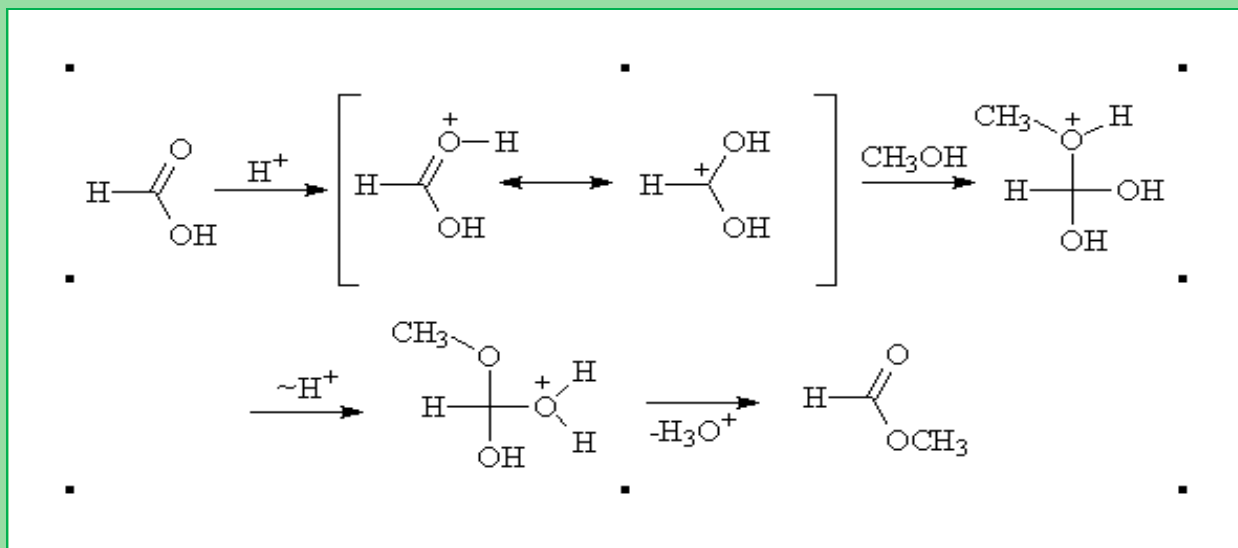
- Элементарные реакции, в которых участвуют две частицы реагентов
- Наиболее распространены
- Реакции соединения
- Реакции обмена

Тримолекулярные реакции

- Элементарные реакции, в которых одновременно участвуют три частицы реагента
- Встречаются редко

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

- *Механизм реакции –*
- Лимитирующая стадия –



ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

- Природа реагирующих веществ (тип химических связей в молекулах реагентов, прочность связей, строение кристаллической решётки, строение электронной оболочки атома, прочность связывания внешних электронов и др.
- Концентрация реагентов
- Температура
- Давление
- Катализатор
- Степень перемешивания веществ

ПОСТУЛАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

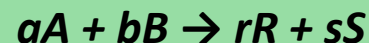
- Законы химической кинетики основаны на двух принципах (постулатах):
- *скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагентов*
- *суммарная скорость нескольких последовательных превращений, широко различающихся по скорости, определяется скоростью наиболее медленной стадии*

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

- Кинетическое уравнение реакции –

$$v = f(c_A, c_B, \dots c_i)$$

- Основной постулат химической кинетики или закон действующих масс:
скорость химической реакции при постоянной температуре в каждый момент времени пропорциональна текущим концентрациям реагирующих веществ, возведённым в некоторые степени
- Для необратимой элементарной химической реакции



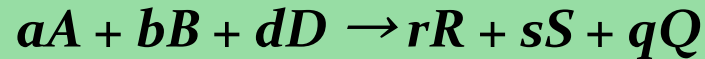
скорость равна

$$v = k c_A^a c_B^b$$

- где k – константа скорости химической реакции; зависит только от температуры
 a и b – порядки реакции по реагентам (частные порядки) соответственно A и B , совпадают со стехиометрическим коэффициентом
Их сумма $a + b = n$ называется **общим порядком реакции**

ПОРЯДОК СЛОЖНОЙ РЕАКЦИИ

- Для реакции



кинетическое уравнение

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta c_D^\delta$$

где частные порядки α , β и δ находят экспериментально

- В общем случае $\alpha \neq a$, $\beta \neq b$ и $\delta \neq d$, т.е. молекулярность и порядок реакции не совпадают
- Общий порядок реакции равен сумме показателей степеней в уравнении скорости реакции: $n = \alpha + \beta + \delta$
- Порядок реакции может быть положительным и отрицательным, целым и дробным

РЕАКЦИИ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА

- Реакциями нулевого порядка по данному веществу являются реакции в закрытой системе при постоянном подводе одного из веществ, обеспечивающем его концентрацию постоянной, или при содержании малорастворимой твёрдой фазы при условии, что скорость растворения велика (т.е. $C_{A_i} = \text{const}$)
- Скорость этих реакций не зависит от концентрации реагирующих веществ и равна константе скорости: $v=k$
- Кинетическое уравнение:

$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = k$$

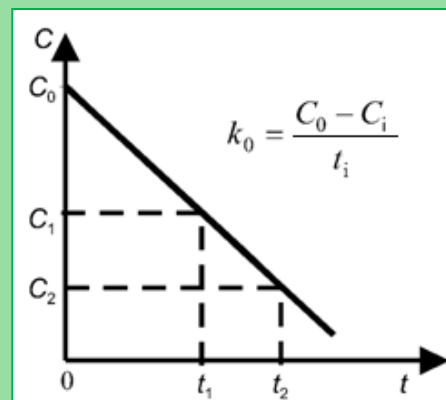
- Разделяя переменные и интегрируя, получим: $C_A = C_{A_0} - k\tau$ (или $C_i = C_0 - k\tau_i$)
- Особенности реакций нулевого порядка:

1. Концентрация исходного вещества линейно уменьшается во времени
2. Константа скорости и время, необходимое для достижения заданной концентрации

$$k = \frac{C_0 - C}{\tau} \quad \tau = \frac{C_0 - C}{k}$$

3. Время полупревращения (период полураспада) – время, за которое превращается половина вещества (т.е. $C=1/2 C_0$)

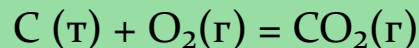
$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$$



Кинетическая кривая реакции нулевого порядка

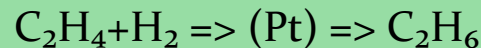
ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА

- Гетерогенная реакция горения углерода



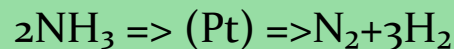
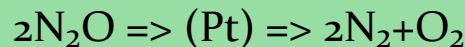
при большом парциальном давлении кислорода (например, когда применяют дутье), израсходованный кислород практически сразу восполняется; при уменьшении парциального давления кислорода до определенной величины порядок реакции становится первым

- Гидрирование этилена на платине:



Скорость реакции здесь определяется площадью поверхности катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ

- Разложение на платиновой проволоке оксида азота (I) или аммиака



- Омыление малорастворимого сложного эфира водой в разбавленном водном растворе (эфир в избытке), чтобы в системе присутствовал эфирный слой, то расход эфира будет постоянно восполняться из эфирного слоя
- Фотохимические реакции (скорость процесса лимитируется подачей энергии, необходимой для активации реагирующих молекул)

РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

- Это реакции типа $A \Rightarrow$ продукты
- Скорость реакции прямо пропорциональна концентрации, т.е. кинетическое уравнение:

$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A$$

- Разделяя переменные

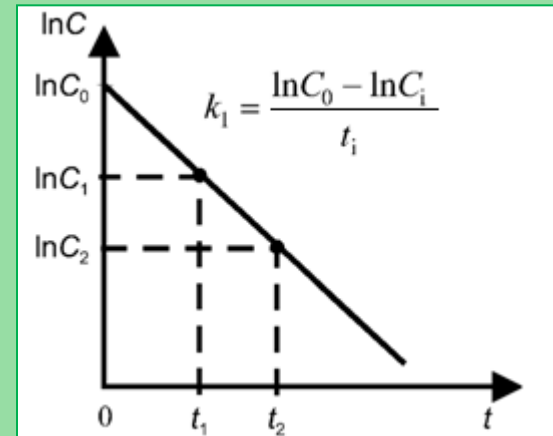
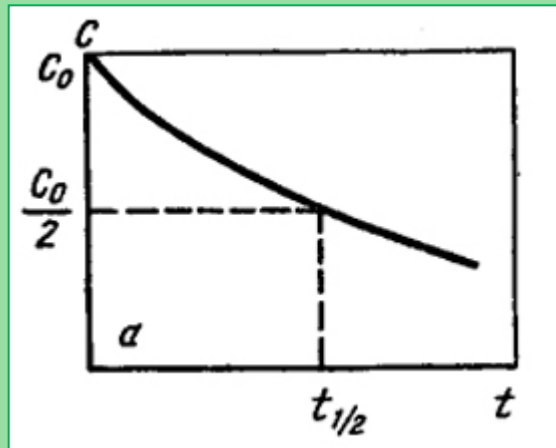
$$-\frac{dC_A}{C_A} = k d\tau$$

- и интегрируя, получим

$$\ln C_A = \ln C_{A_0} - k\tau$$

$$C_A = C_{A_0} \exp(-k\tau)$$

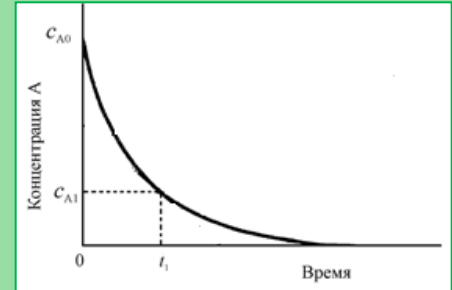
- Кинетические кривые реакций первого порядка:



РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

• Особенности реакций первого порядка:

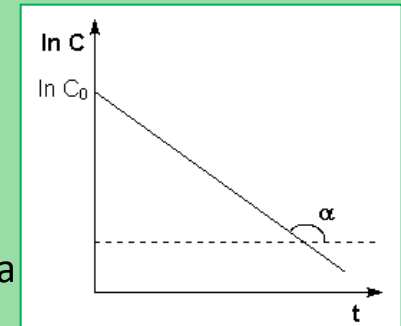
1. Скорость реакции экспоненциально зависит от концентрации
2. График зависимости $\ln C$ от времени выражается прямой линией
3. Концентрация исходного вещества стремится к нулю при $\tau \rightarrow \infty$



4. Время полупревращения при $C=C_0/2$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

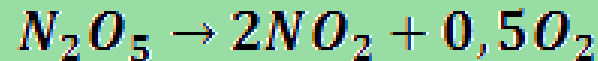
т.е. не зависит от начальной концентрации реагирующего вещества



5. Кинетическая кривая инвариантна, т.е. кинетическое уравнение остаётся неизменным при умножении концентрации на какую-либо постоянную величину; поэтому для оценки скорости реакции вместо концентрации можно использовать любую другую пропорциональную её величину, например, электропроводность, спектральную оптическую плотность, объём раствора, израсходованного на титрование.

ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

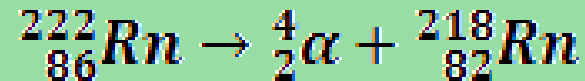
- Разложение оксида азота (V) в газовой фазе



- Разложение ацетона



- Радиоактивный распад



- Гидролиз в растворе
- Инверсия тростникового сахара в кислотной среде



- Реакции изомеризации

РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

- В реакции участвуют два реагента
- Возможны два случая

Случай 1.

$A+B \rightarrow$ продукты, начальные концентрации веществ равны, т.е. $C_{A_0} = C_{B_0}$

Кинетическое уравнение

$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{dC_B}{d\tau} = kC_A \cdot C_B = kC^2$$

Разделяя переменные и интегрируя в пределах от C_0 до C , получим

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k\tau$$

Из этого уравнения следует, что концентрация исходных веществ зависит от времени следующим образом:

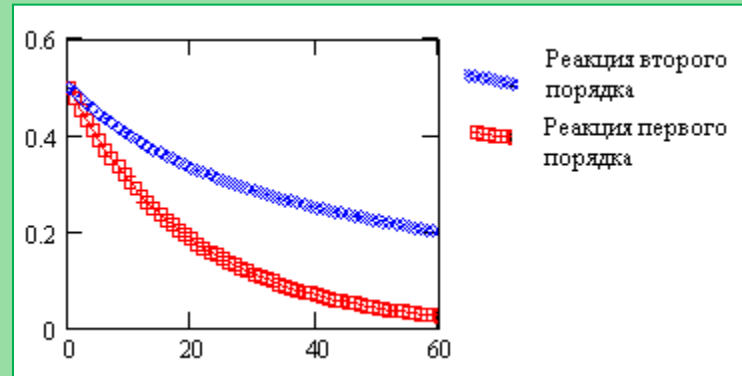
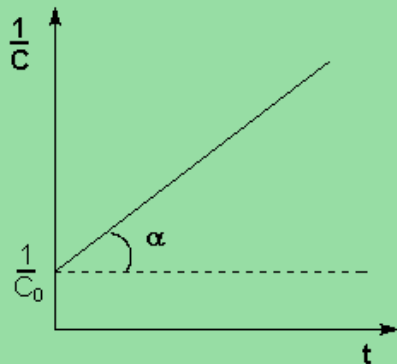
$$C = \frac{C_0}{1 + kC_0\tau}$$

РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

- Особенности реакций второго порядка:

1. Скорость реакции гиперболически зависит от концентрации
2. При равенстве начальных концентраций реагирующих веществ обратная концентрация линейно зависит от времени

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau$$



3. Константа скорости $k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C \cdot C_0}$

4. Время полупревращения при $C=C_0/2$ обратно пропорционально начальной концентрации

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$$

РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Случай 2.

A+B→продукты, начальные концентрации веществ не равны, т.е. $C_{A_0} \neq C_{B_0}$

Кинетическое уравнение

$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{dC_B}{d\tau} = kC_A \cdot C_B$$

Разделяя переменные и интегрируя, получим

$$\frac{1}{C_{B_0} - C_{A_0}} \ln \frac{C_{A_0} C_B}{C_{B_0} C_A} = k\tau$$

Время полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln \frac{2C_{B_0} - C_{A_0}}{C_{B_0}}}{k(C_{B_0} - C_{A_0})}$$

ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ ВТОРОГО ПОРЯДКА

1. Газофазное разложение иодоводорода



2. Разложение оксида азота (IV)



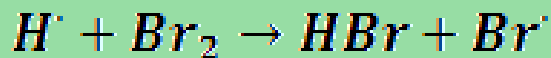
3. Разложение гипохлорит-иона в растворе



4. Газофазное образование иодоводорода



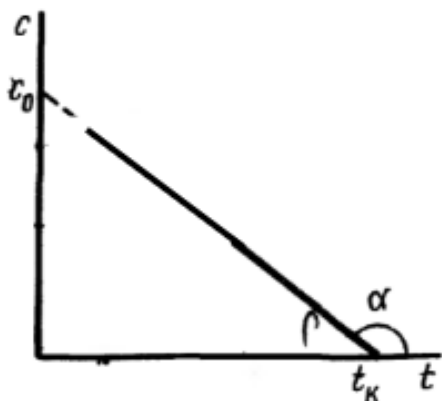
5. Радикальные реакции, например:



КИНЕТИКА ПРОСТЫХ ОДНОСТАДИЙНЫХ РЕАКЦИЙ. ШПАРГАЛКА 1

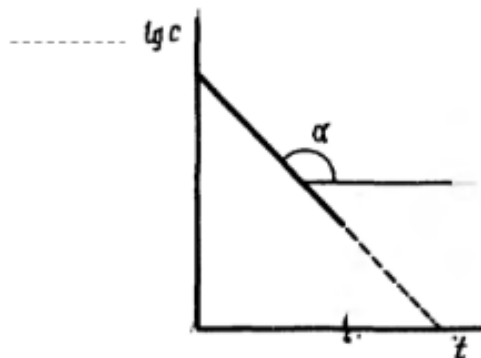
Тип реакции	Порядок	Дифференциальное уравнение	Интегральное уравнение	Период полураспада	Размерность константы скорости реакции
$A \rightarrow B$	0	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_0$	$C = C_0 - k_0 t$ $k_0 = \frac{1}{t}(C_0 - C)$	$\tau_{\frac{1}{2}}^0 = \frac{a}{2k_0}$	$\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$
$A+B \rightarrow C$ $2A \rightarrow P$	1	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A$	$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$	$\tau_{\frac{1}{2}}^1 = \frac{\ln 2}{k_1}$	с^{-1}
$A+B \rightarrow P$ $2A \rightarrow P$ $[A]=[B]$	2	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 C_A^2$	$k_2 = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C \cdot C_0}$	$\tau_{\frac{1}{2}}^2 = \frac{1}{k_2 C_0}$	$\left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}\right)^{-1}$ $= \text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$
$A+B \rightarrow P$ $[A] \neq [B]$	2	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 C_A C_B$	$k_2 = \frac{1}{t(C_{0A} - C_{0B})} \ln \frac{C_{0B} C_A}{C_{0A} C_B}$	$\tau_{\frac{1}{2}}^2 = \frac{1}{k_2 C_0}$	$\left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}\right)^{-1}$ $= \text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$
$A+B+C \rightarrow P$ $[A]=[B]=[C]$	3	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_3 C_A C_B C_C$	—————	$\tau_{\frac{1}{2}}^3 = \frac{3}{2} \frac{1}{k_3 C_0^2}$	$\left(\frac{\text{л}^3}{\text{моль}^3 \cdot \text{с}}\right)^{-1}$ $= \text{л}^{-3} \text{с}^{-2}$

ГРАФИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ. ШПАРГАЛКА 2



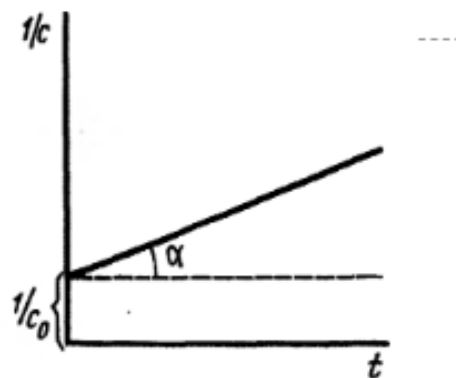
Реакция 0-го порядка

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_0$$



Реакция 1-го порядка

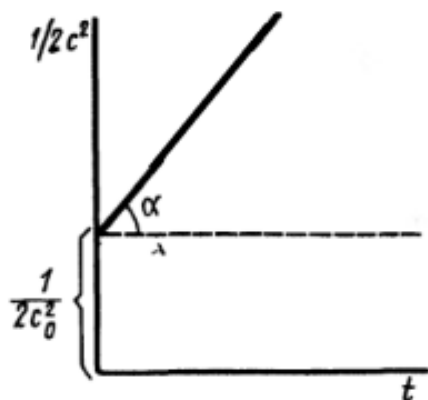
$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A$$



Реакция 2-го порядка

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 C_A^2$$

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 C_A C_B$$



Реакции 3-го порядка

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_3 C_A C_B C_C$$

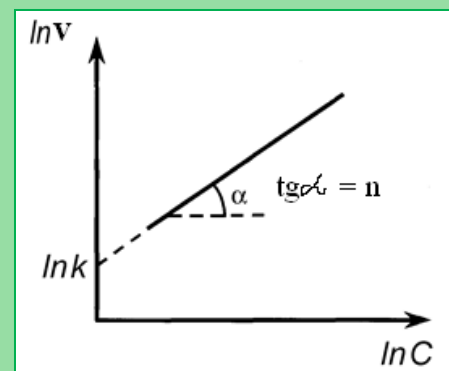
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА.

МЕТОД ВАНТ-ГОФФА

- Порядок реакции определяют по скоростям превращения
- Для реакции $A+B \rightarrow \text{продукты}$ записывают уравнение закона действующих масс:
$$v = kC_A^n \cdot C_B^m$$
- Для определения порядка реакции по веществу А проводят серию экспериментов при постоянной начальной концентрации вещества В ($C_{B_0} = \text{const}$)
- В этих условиях $\ln v_0 = \ln k + \ln C_{B_0}^m + n \ln C_{A_0} = \ln k' + n \ln C_{A_0}$

- При различных значениях C_{A_0} измеряют начальные скорости и строят график зависимости $\ln v_0$ от $\ln C_{A_0}$, который выражается прямой линией
- Тангенс угла наклона прямой равен порядку реакции по веществу А ($\text{tg} \alpha = n$)
- Аналогично по данным другой серии экспериментов определяют порядок реакции по веществу В
- Порядок реакции можно определить и расчётным путём:

$$n = \frac{\ln \frac{v_{o2}}{v_{o1}}}{\ln \frac{C_{A_01}}{C_{A_02}}}$$



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА. МЕТОД ПОДСТАНОВКИ

- Заключается в том, что экспериментальные данные последовательно подставляют в интегральные кинетические уравнения для реакций целых порядков и рассчитывают константу скорости k
- Если для выбранного порядка значения k приблизительно постоянны, то изучаемая реакция имеет данный порядок
- Если ни одно из кинетических уравнений не даёт удовлетворительного результата, то порядок реакции не является целым, т.е. реакция описывается более сложным кинетическим уравнением
- Правильность выбора уравнения проверяется графически по линейности получаемого графика в соответствующих координатах
- Способ трудоёмок и позволяет определить только целые порядки реакции

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА. МЕТОД ОСТВАЛЬДА-НОЙЕСА

- Порядок реакции определяют по времени достижения определённой доли превращения α :

$$\tau_{\alpha} = \frac{1}{kn(n-1)C_{Ao}^{n-1}} \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} \right]$$

- Отсюда порядок реакции

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{\tau_{\alpha_2}}{\tau_{\alpha_1}}}{\ln \frac{C_{Ao1}}{C_{Ao2}}}$$

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА. МЕТОД ПОЛУПРЕВРАЩЕНИЯ

- Частный случай метода Оствальда-Нойеса
- Порядок реакции определяют по периоду полупревращения ($\alpha=1/2$)

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{\tau_{0.5_2}}{\tau_{0.5_1}}}{\ln \frac{C_{A_01}}{C_{A_02}}}$$

- Метод Оствальда-Нойеса и метод полупревращения позволяют определять любые значения порядка реакции, включая дробные и отрицательные

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ. ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА

С повышением температуры на каждые 10°C скорость реакции возрастает **в 2 – 4 раза**

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

T_1 – начальная температура;

T_2 – конечная температура;

v_{T_1} , v_{T_2} – скорость реакции при T_1 и T_2 ,

γ – температурный коэффициент скорости реакции ($\gamma = 2 - 4$)

УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА

Предэкспоненциальный множитель
(частотный фактор)

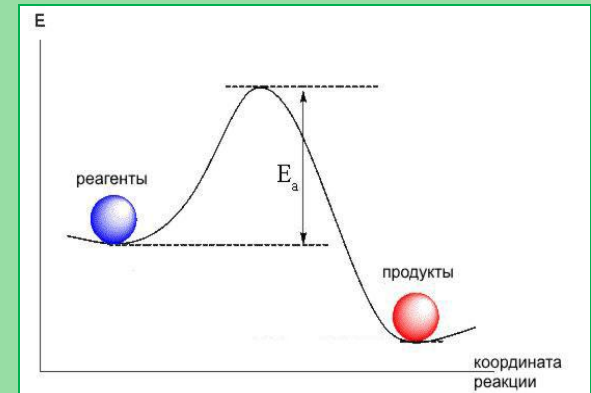
Энергия активации

Температура (К)

константа скорости реакции

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Основание натуральных логарифмов (2,71828...)



Универсальная газовая постоянная
(8,314 Дж/моль·К)

E_a – для данной реакции постоянно, если не меняется механизм!

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ

- Уравнение Аррениуса в логарифмической форме:

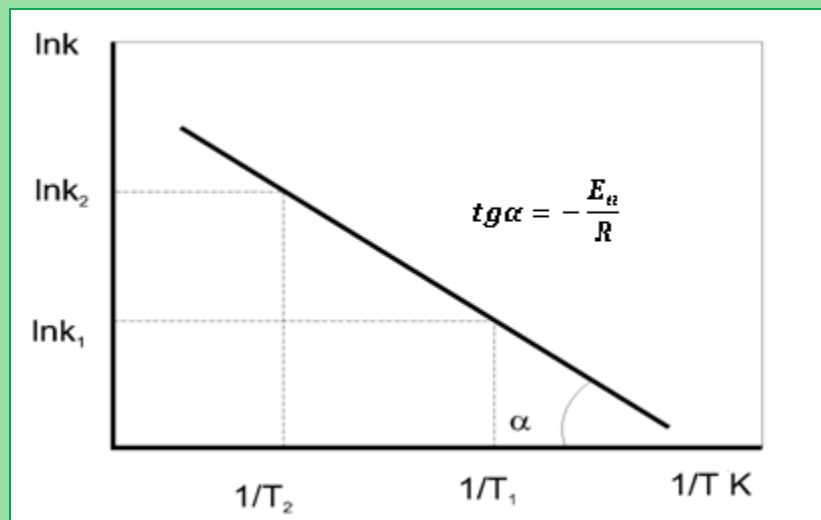
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

- и в дифференциальной форме

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

- Энергию активации вычисляют по значениям константы скорости, измеренным при нескольких разных температурах
- По экспериментальным данным строят график $\ln k$ от $1/T$
- Тангенс угла наклона равен $-\frac{E_a}{R}$
- Энергию активации можно вычислить по формуле:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)}{T_2 - T_1}$$

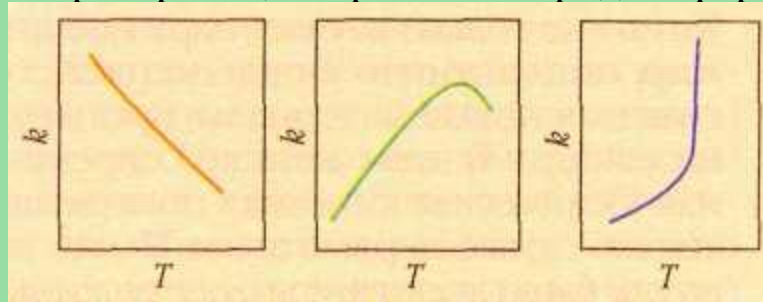


Графическое определение энергии активации

Константа скорости, а следовательно, и скорость реакции увеличивается с увеличением температуры и уменьшением энергии активации

АНОМАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

- Характерна для некоторых реакций третьего порядка, ферментативных и цепных реакций



- Существуют и реакции, скорость которых уменьшается при нагревании. Так, реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ протекает в две стадии, первая из которых обратима: $2\text{NO} \leftrightarrow (\text{NO})_2$; $(\text{NO})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$. Константа скорости второй реакции, как это обычно и бывает, увеличивается с ростом температуры. Но вот концентрация продукта первой реакции — димера $(\text{NO})_2$ — при нагревании падает. Концентрация димера уменьшается быстрее, чем константа скорости второй реакции, поэтому суммарная скорость всего процесса при нагревании уменьшается
- Скорость биохимических реакций, катализируемых ферментами, зависит от температуры следующим образом. Вплоть до некоторой критической температуры скорость ферментативной реакции увеличивается в соответствии с уравнением Аррениуса, а затем происходит денатурация фермента (нарушение его природной конфигурации), он теряет каталитические свойства, и скорость реакции уменьшается.
- В цепных экзотермических реакциях возможно явление «теплого взрыва», при котором константа скорости резко возрастает при температуре выше некоторого предела

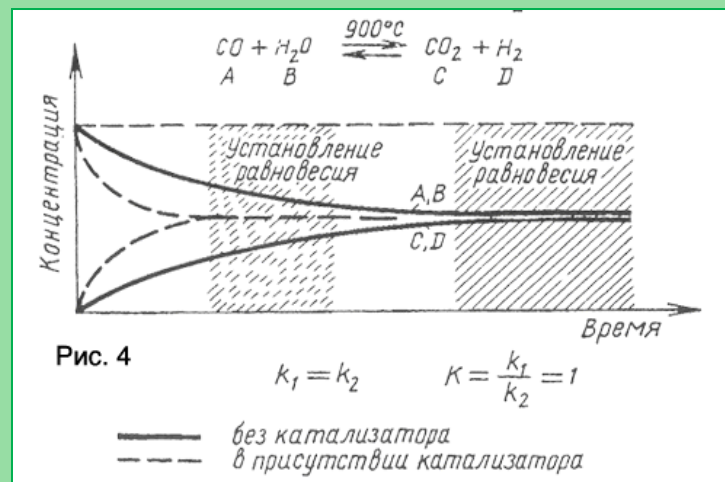
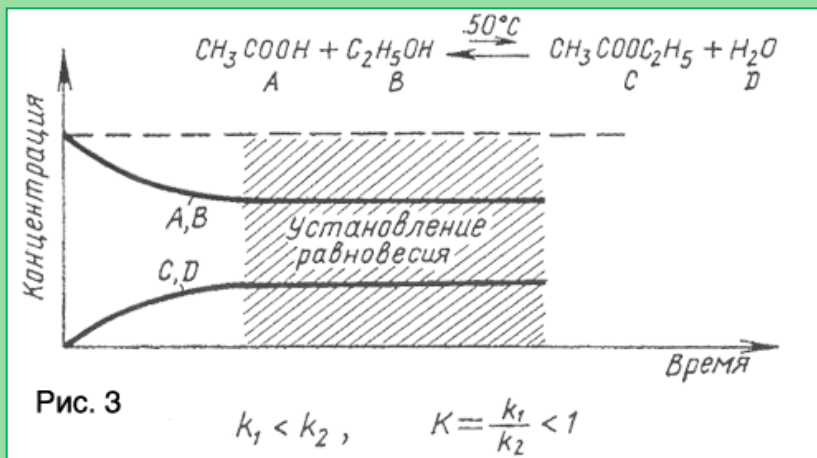
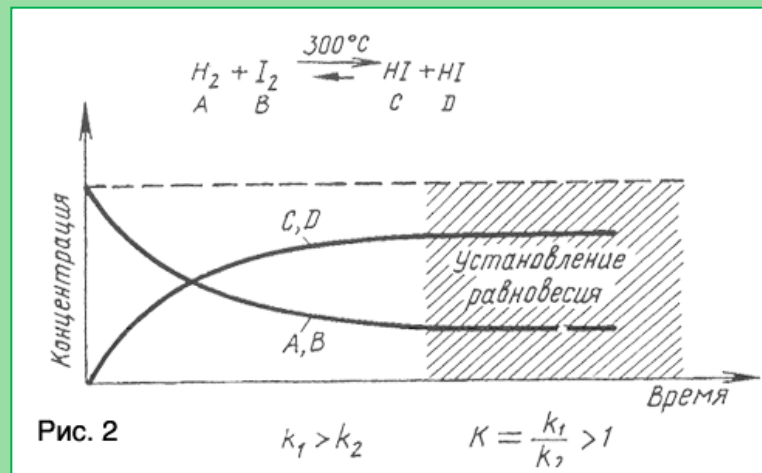
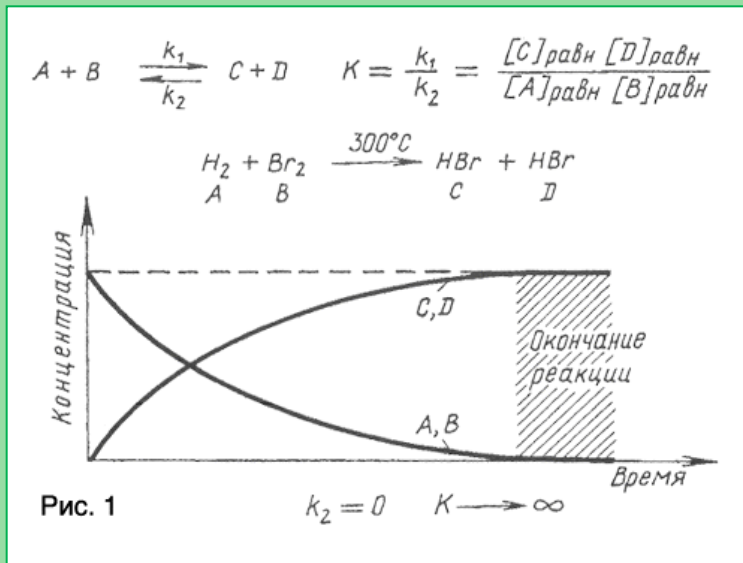
КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

- При изучении сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, используют принцип независимости химических реакций:

если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций

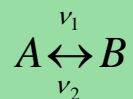
- Рассмотрим основные типы сложных реакций на примере реакций первого порядка

ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ



СЛОЖНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

1. Обратимые



$$v = v_1 - v_2$$

$$v = k_1[A] - k_2[B]$$

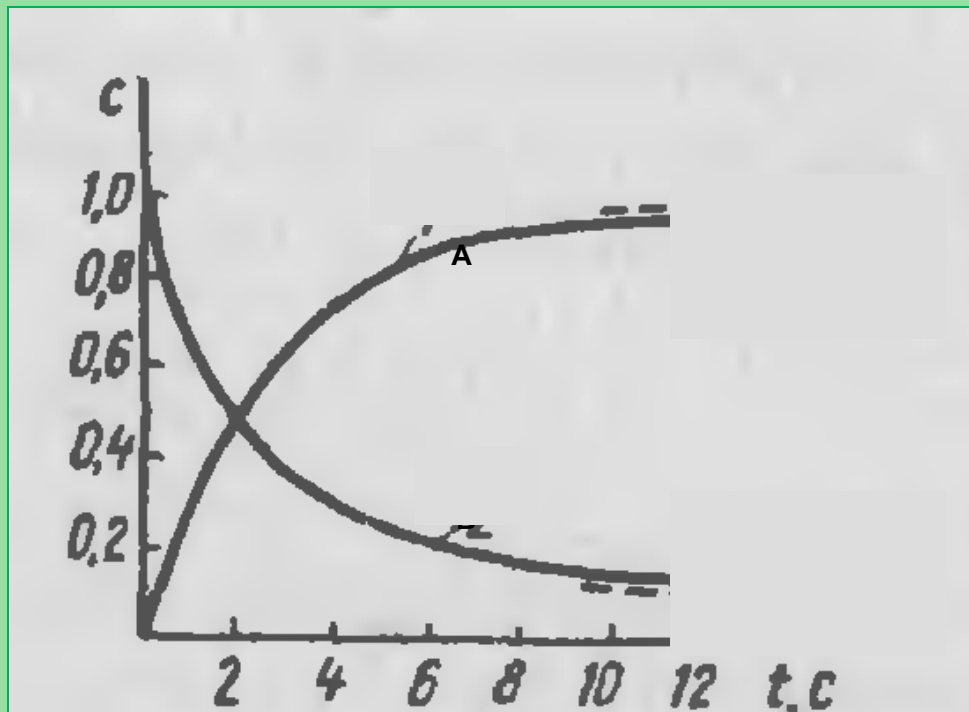
$$K_{равн} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]_{равн}}{[A]_{равн}}$$

$$K_{равн} = \frac{b + x_p}{a - x_p}$$

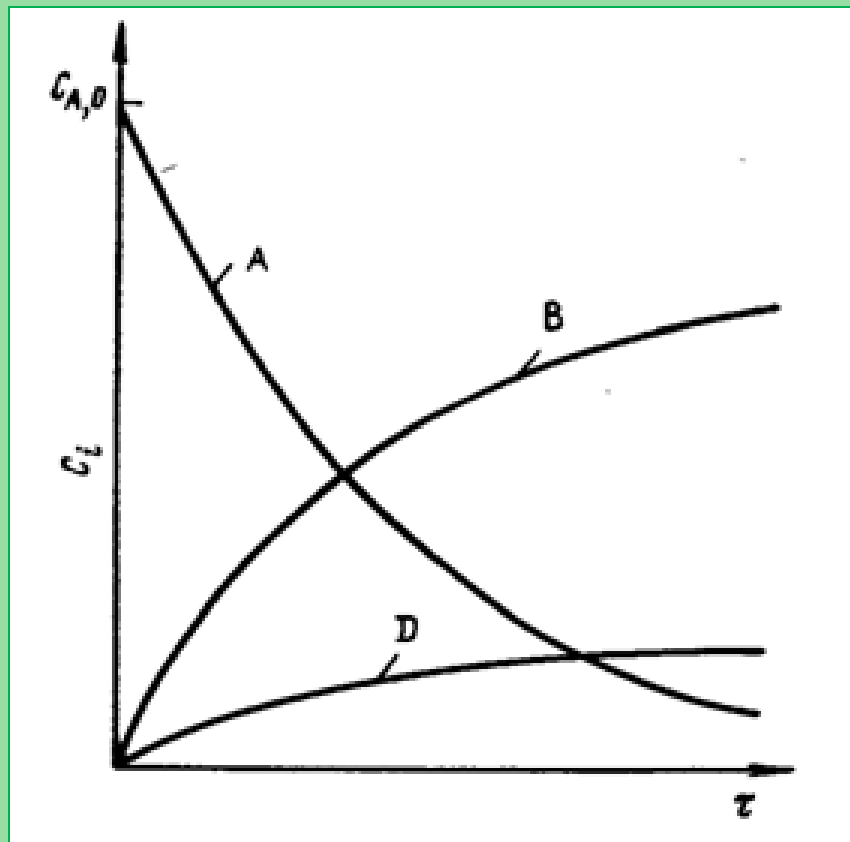
$$v = \frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x) - k_2(b + x)$$

$$k = k_1 + k_2$$

$$x = x_p(1 - e^{-k\tau})$$

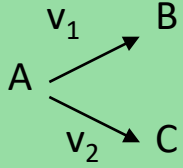


ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ



СЛОЖНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

2. Параллельные



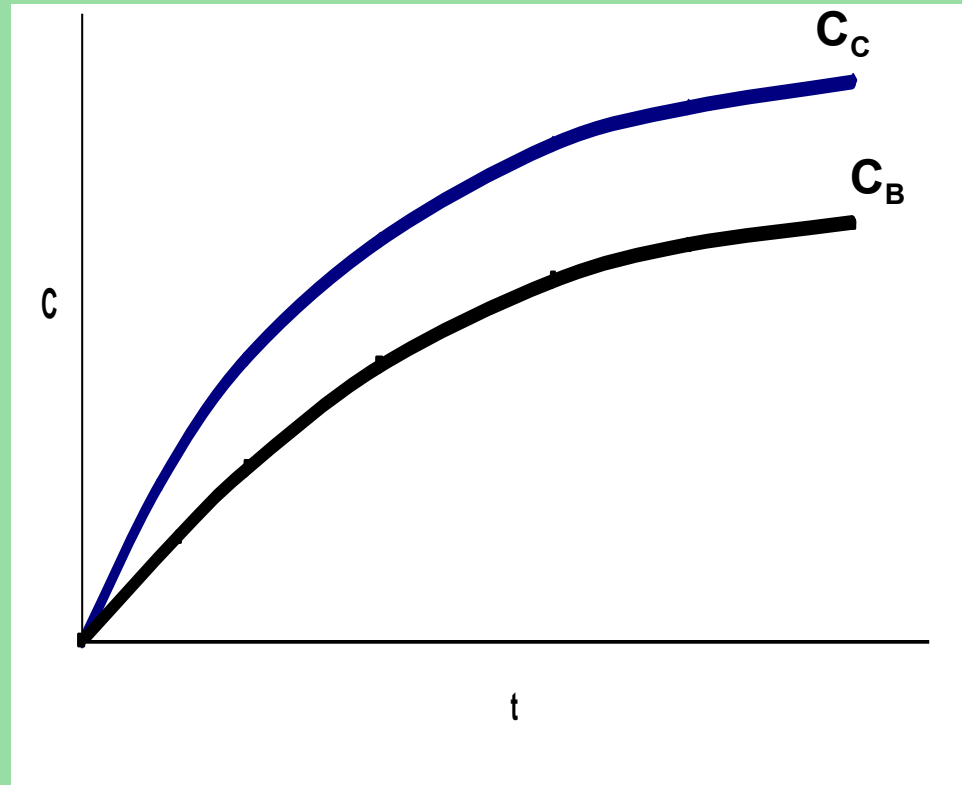
$$v = v_1 + v_2$$

$$v = \frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_2)(a - x)$$

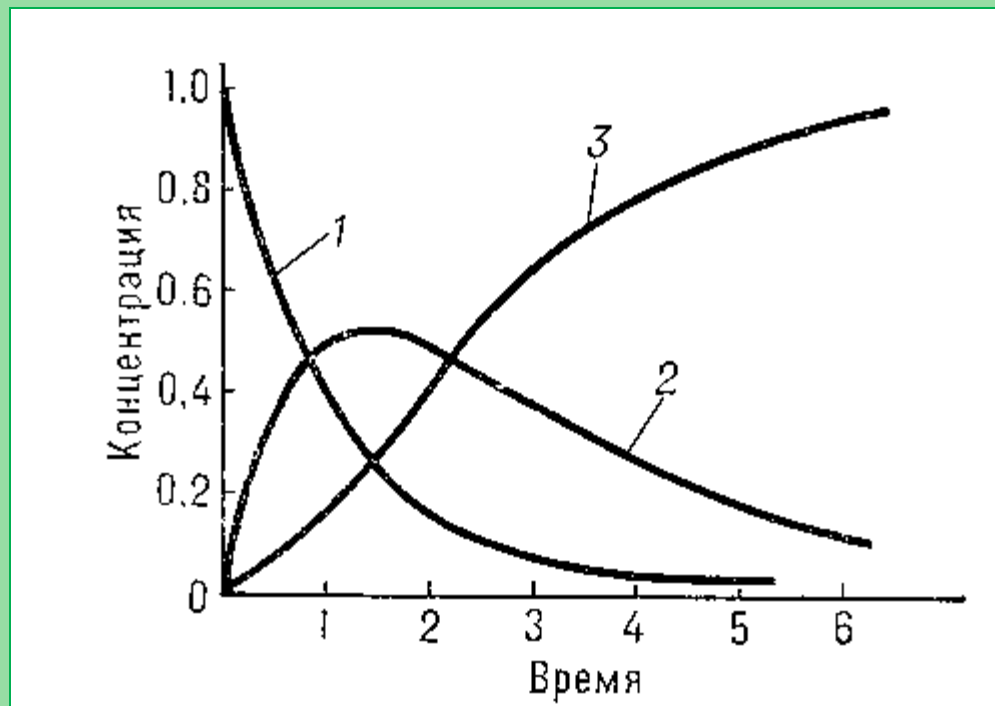
$$k = k_1 + k_2$$

$$(a - x) = ae^{-k\tau}$$

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

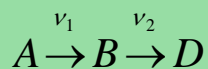


ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ



СЛОЖНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

3. Последовательные (Раковский А.В., 1907 г.)



$$(a - x) = ae^{-k_1\tau}$$

$$y = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1\tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2\tau} \right)$$

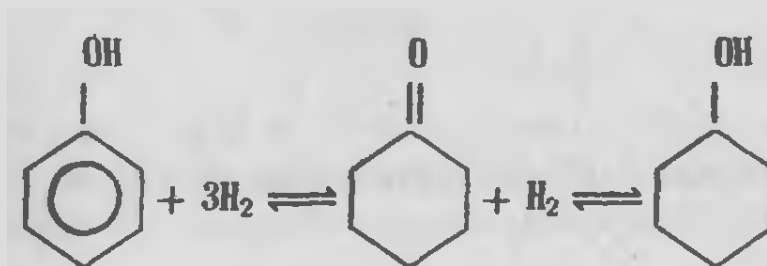
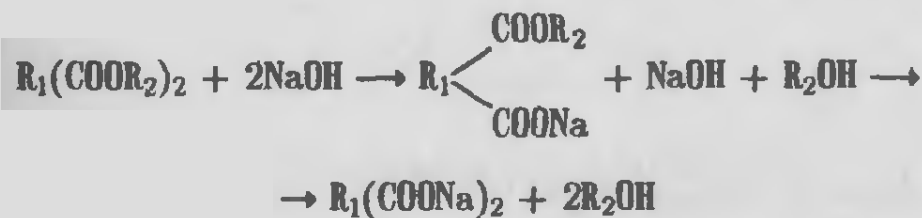
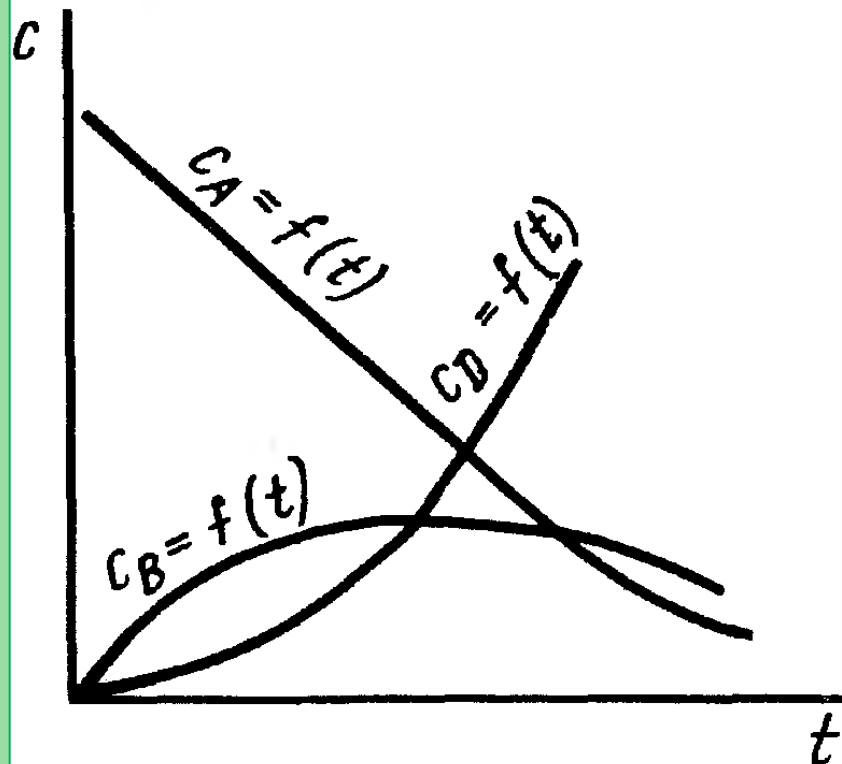
$$x - y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau})$$

x - y - текущая концентрация вещества В

y - текущая концентрация С

a - исходная концентрация вещества А

x - количество А, прореагировавшего к моменту времени τ



СЛОЖНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

4. Сопряженные реакции основаны на явлении химической индукции

$A+B \rightarrow M$ (1) протекает независимо от реакции 2

$A+C \rightarrow D$ (2) протекает только в присутствии реакции 1

A – актор

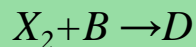
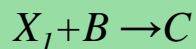
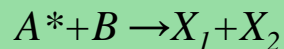
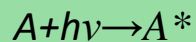
B – индуктор

C – акцептор

Сложные химические реакции

5. Фотохимические реакции – реакции, которые осуществляются под воздействием света видимого и ультрафиолетового диапазона (2000-6000 А)

Примерная схема фотохимической реакции



1. Закон Гротгуса-Дреппера. Только поглощаемое веществом световое излучение может произвести его химическое изменение.
2. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Каждый поглощенный квант света в первичном акте способен активировать только одну молекулу.

$$n=l/h\nu$$

КАТАЛИЗ

- **Катализом** называется селективное изменение скорости химической реакции **веществом**, которое участвует в реакции, но количество и состав которого не меняется к моменту образования конечных продуктов.
- Такое вещество называется *катализатором*.

КАТАЛИЗ

Катализ

- Положительный
- отрицательный
- автокатализ

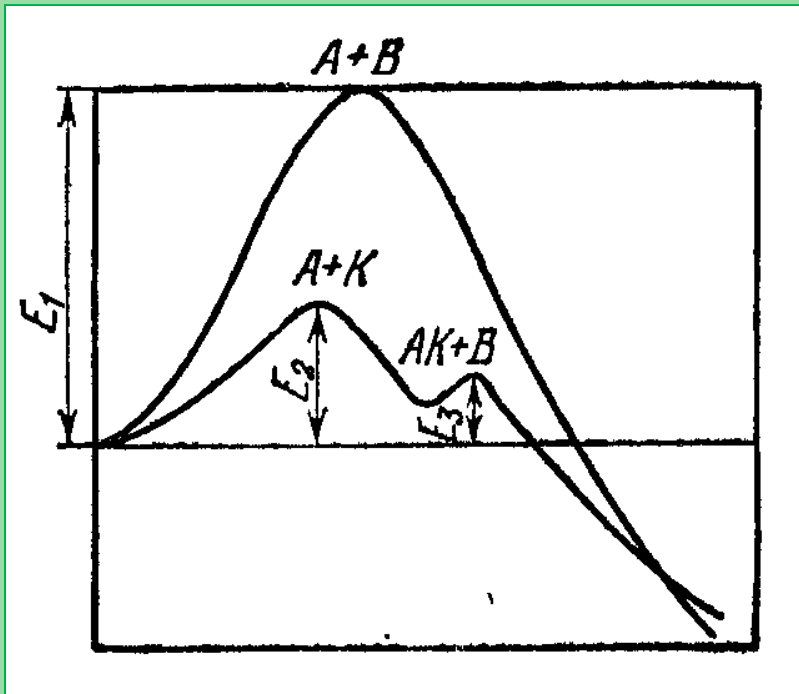
Механизм действия катализатора

Катализатор

- активатор
- ингибитор
- промотор

Гомогенный катализ

- кислотный
- основный
- смешанный



Гетерогенный катализ. Теории гетерогенного катализа

1. Адсорбционно-деформационная теория Менделеева-Зелинского
2. Мультиплетная теория А.А. Баландина
3. Теория активных ансамблей А.Н. Кобозева
4. Электронная теория Рогинского (электроны проводимости)
5. Теория Семенова (радикальные реакции на поверхности катализатора)
6. Теория Льюиса (проявление катализатором и субстратом противоположных кислотно-основных свойств)

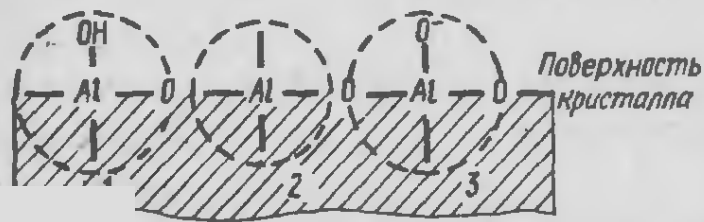
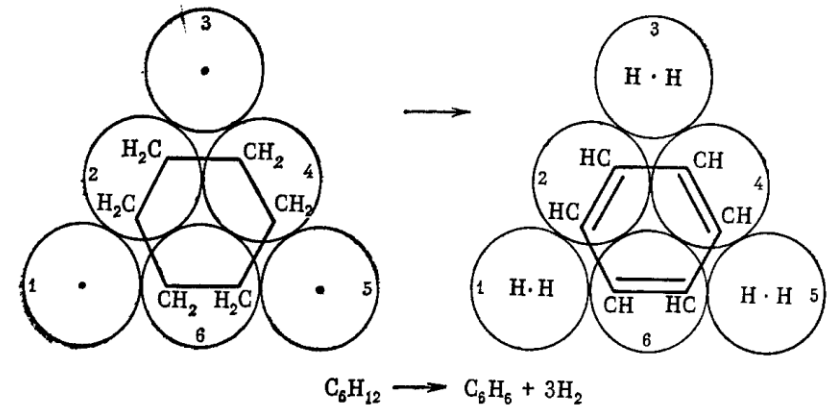


Рис. 28.1. Схема строения активных центров на поверхности оксида алюминия ($\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$): 1 - кислотный центр Бренстеда; 2 - кислотный центр Льюиса; 3 - основной центр

Наиболее ярким примером, объясняющим сущность мультиплетной теории, может служить реакция дегидрирования циклогексана при участии в качестве катализатора платинового секстета:



В этой реакции три атома (1, 3 и 5) катализатора оттягивают водородные атомы от всех атомов углерода циклогексана с образованием 3H_2 , а три других атома платины (2, 4 и 6) участвуют

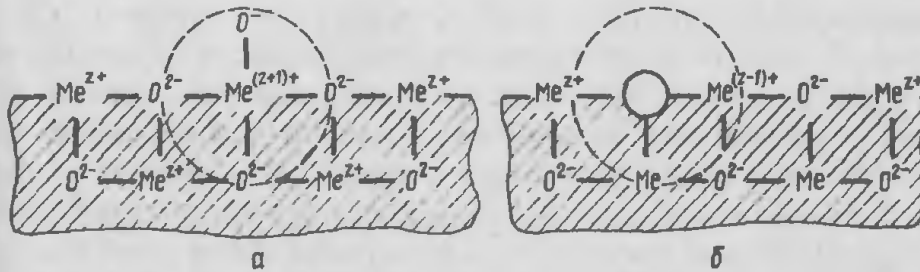
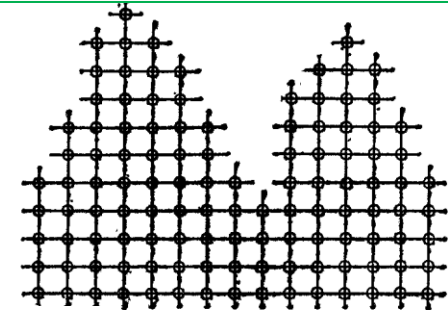


Схема строения поверхности оксидных катализаторов с избытком (а) и дефицитом (б) кислорода. Участки, выделенные пунктиром, могут играть роль активных центров в катализе



Активные центры катализатора. Профиль поверхности катализатора (по Тейлору)

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ

Ферменты (энзимы)

- Простые
- Сложные

Активный центр фермента

Аллостерический центр фермента

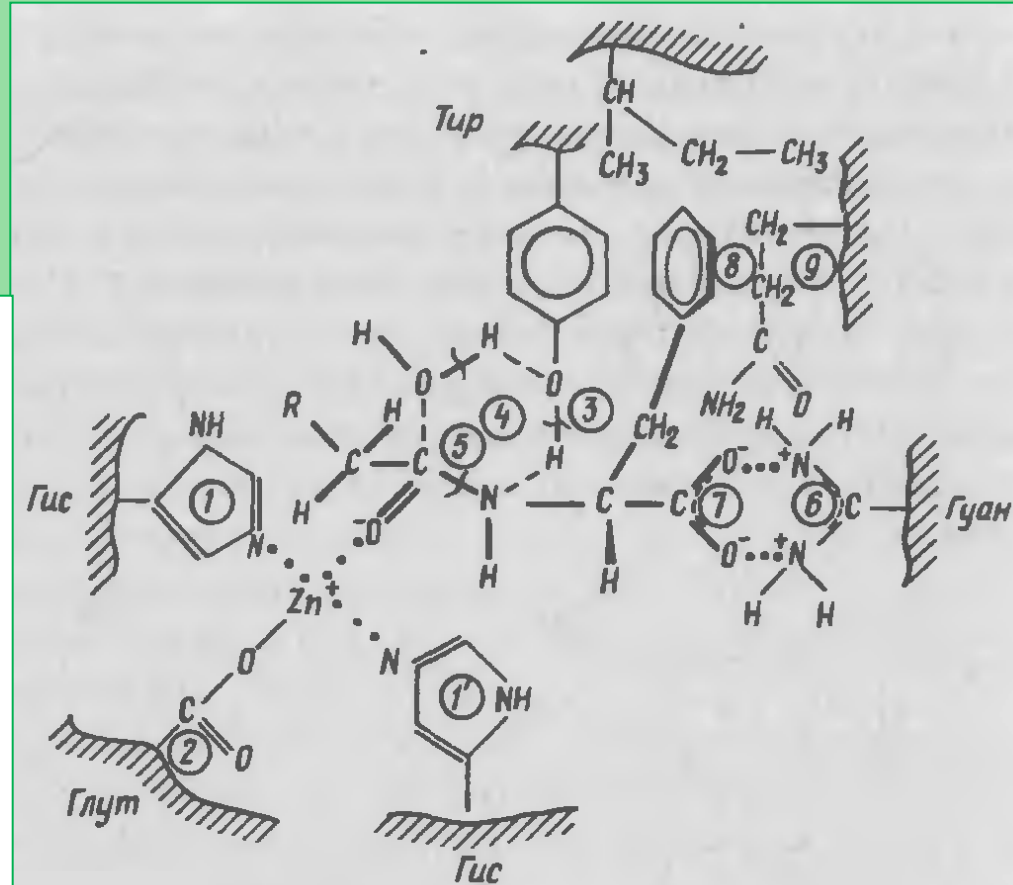


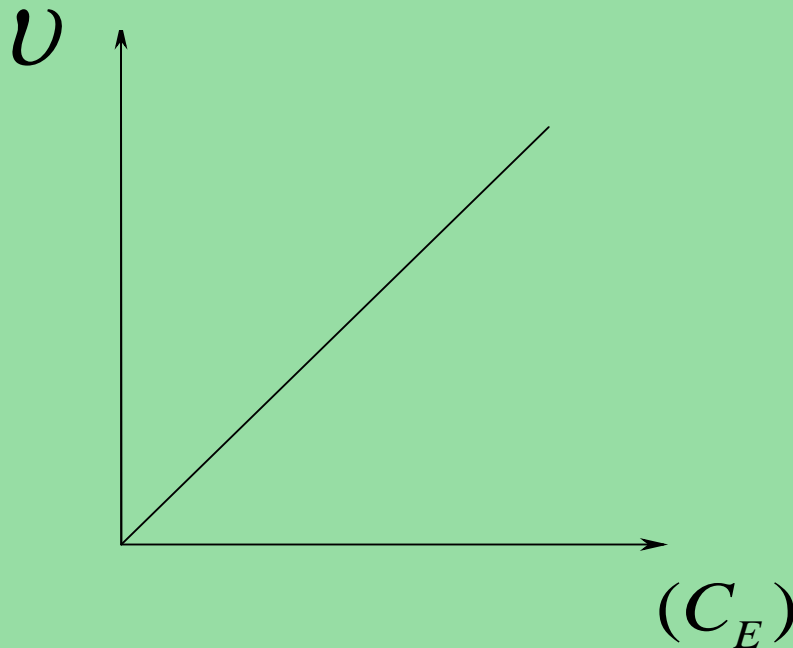
Схема строения активного центра ("полости") фермента карбоксипептидазы. Показаны фрагменты третичной структуры (оттенены штриховкой). Молекулы реагентов изображены утолщенными валентными штрихами. Штрихами обозначены образующиеся связи, сплошными перечеркнутыми - разрывающиеся связи, точками - связи в адсорбционном центре

СХЕМА ФЕРМЕНТАТИВНОГО ПРОЦЕССА:



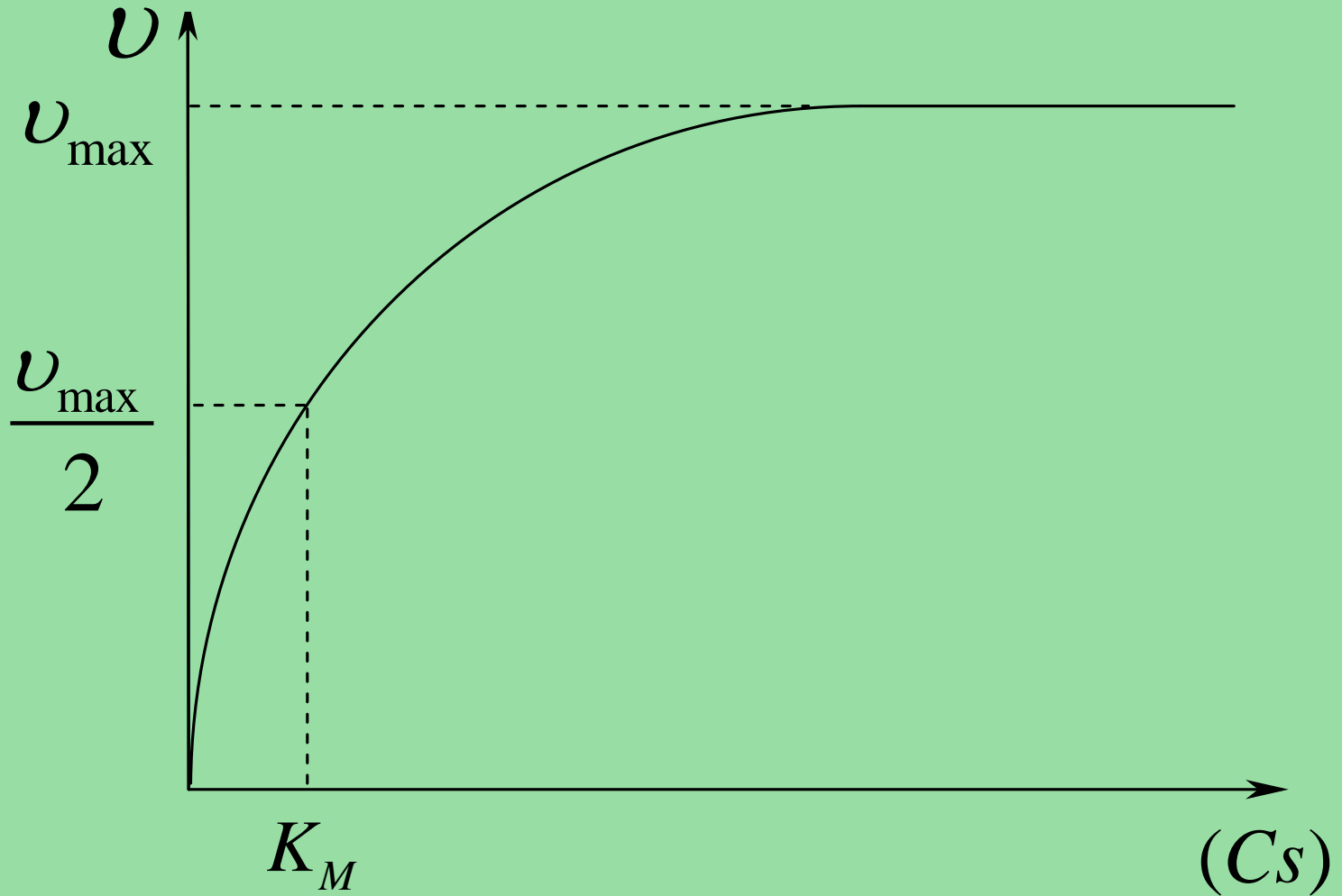
Катализ

1. **Скорость реакции возрастает прямо пропорционально концентрации фермента и является зависимостью реакции первого порядка:**



$$v = kC_E$$

2. Зависимость скорости от концентрации субстрата более сложная:



КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ МИХАЭЛИСА-МЕНТЕН (1913):

$$U = U_{\max} \cdot \frac{C_S}{K_M + C_S}, \text{ где}$$

U_{\max} - максимальная скорость реакции при полном насыщении фермента субстратом [моль·л⁻¹с⁻¹],
 C_S – концентрация субстрата [моль·л⁻¹],
 K_M – константа диссоциации фермент-субстратного комплекса или константа Михаэлиса [моль·л⁻¹]

- Благодарю за внимание