

Учение о химических процессах состоит из двух частей: учения о состояниях – химическая термодинамика и учения переходах из одного состояния в другое – химическая кинетика.

Первая отвечает на вопросы о принципиальной возможности протекания данной химической реакции в данных условиях и о конечном равновесном состоянии системы.

Вторая – химическая кинетика – посвящена реализации этой принципиальной возможности, т.е. собственно протеканию процесса.

Кинетика по способу реализации процесса делится на два раздела. В **формальной кинетике** сформулированы закономерности, позволяющие описывать химическую реакцию макроскопически на основе экспериментальных данных. **Молекулярная кинетика** изучает превращение на основе молекулярных данных о свойствах частиц.

На первой стадии изучения реакции надо прежде всего определять скорость протекания изучаемой реакции. Далее изучить зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, температуры и давления.

Вещества, вступающие в процесс химического превращения, называются **исходными веществами** или **реагентами**.

Вещества, образующиеся в процессе химического превращения и не претерпевающие в ходе этого процесса дальнейших химических изменений, называются **продуктами реакции**.

Вещества, образующиеся в одних стадиях процесса химического превращения и расходуемые в других стадиях этого же процесса, называются **промежуточными веществами**, а реакции с участием промежуточных веществ называются **промежуточными веществами**.

Химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы, называется **гомогенной** химической реакцией. Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется **гетерогенной** химической реакцией.

В гетерогенных реакциях роль промежуточных продуктов играют молекулы, химически адсорбированные на поверхности.

Если реакция идет в одну стадию, то ее называют **простой**. **Сложные реакции** – это многостадийные процессы. Стадиями, в более широком смысле, могут быть не только химические, но также процессы диффузии, передачи энергии при столкновении молекул и др.

Чаще реакции бывают сложными, и символизирующие их уравнения отражают лишь конечный итог химических превращений.

Понятие о скорости химического процесса

Скорость химической реакции определяется числом молекул, реагирующих в единицу времени в единице объема.

Так как это число эквивалентно изменению количества вещества (исходного или продукта), то можно записать:

$$W = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta \tau}$$

Однако, для реакции $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ убыль водорода превышает убыль азота втрое, поэтому точнее следует говорить не о скорости химического процесса вообще, а о скорости превращения какого либо компонента или о скорости по некоторому компоненту:

$$W = \pm \frac{\Delta n_i}{V \Delta \tau}$$

Изучение различных реакций показывает, что скорость превращения может меняться в ходе реакции, т.е. скорость является функцией времени:

$W = f(\tau)$. Поэтому вместо средней величины W применяют более точную характеристику быстроты химического превращения – истинную скорость ($W_{ист.}$)

$$W = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{n_2 - n_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{dn}{d\tau}$$

Такой подход к определению скорости справедлив как для гомогенных, так и для гетерогенных реакций. Однако быстроту гомогенных превращений удобнее характеризовать величиной:

$$W = \pm \frac{dc}{d\tau},$$

где $\frac{dc}{d\tau}$ – производная концентрации по времени. Единицы измерения скорости реакции (W) в СИ 1 моль/(л·с). В биохимической практике мг/(100мл·с).

В химической кинетике широко используется графический метод изображения функциональных зависимостей. Кривая, отражающая изменение какого-либо вещества во времени в ходе химического превращения, называется **кинетической кривой** (рисунок 1,2).

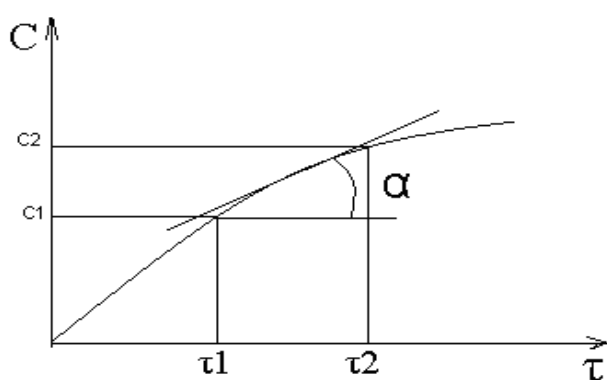


Рисунок 1

Кинетическая кривая для продуктов
реакции

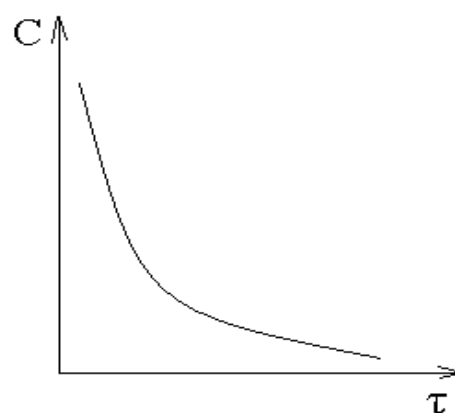


Рисунок 2

Кинетическая кривая для
реагента

Получив кинетическую кривую для какого-либо компонента, можно легко определить скорость его накопления или расходования графическим дифференцированием кинетической кривой.

Например, среднюю скорость накопления продукта в интервале времени τ_1 и τ_2 можно выразить как:

$$W = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

Чтобы выражение для скорости было всегда положительным при убывающей концентрации реагента, необходимо правую часть уравнения записывать с отрицательным знаком:

$$W = - \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

Величина скорости в каждый момент времени определяется как:

$$\frac{dc}{d\tau} = \operatorname{tg} \alpha$$

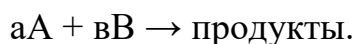
Скорость химической реакции зависит от целого ряда факторов: природы реагирующих веществ, их фазового состояния, текущих концентраций исходных и конечных веществ, температуры и др. Последовательность перечисления факторов соответствует степени их важности.

Основной закон химической кинетики

Количественно связь между скоростью реакции и концентрациями реагирующих веществ определяется законом действующих масс:

При постоянной температуре, давлении, реакционной среде скорость химической реакции прямо пропорциональна действующим массам – молярным концентрациям реагирующих веществ, взятым в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов.

Этот основной постулат химической кинетики вытекает из физически очевидного предположения о том, что реагируют те молекулы, которые сталкиваются. Число столкновений зависит от концентрации молекул, поэтому и скорость химической реакции должна определяться теми же факторами. Применение этого принципа приводит к общему выражению для скорости реакции, протекающей по уравнению.



$$W = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \text{ где}$$

k – константа скорости, она зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

Размерность константы скорости зависит от порядка реакции и выражается в следующих единицах: $[\text{общ. конц.}]^{1-\beta/\tau}$; β -общий порядок; $\text{л} \times \text{моль}^{1-\beta} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Показатели степени **a** и **b** называют порядком реакции по веществу **A** и **B**.

Сумма порядков **a+b** называют общим порядком реакции. Это стехиометрический порядок. Кроме стехиометрического порядка имеет место кинетический порядок, который определяется только экспериментально. Поэтому для выше приведенной реакции следует записать:

$$W = k \cdot C_A^p \cdot C_B^q; \quad \{k\} \leq [\text{время}]^{-1} \cdot [\text{конц.}]^{1-(p+q)}$$

Для большинства реакций кинетические порядки не совпадают со стехиометрическими.

Порядок реакции может быть любым числом: целым, дробным, положительным и отрицательным. Возможны реакции и нулевого порядка, когда скорость реакции не зависит от концентрации. Порядок реакции зависит от механизма реакции, поэтому факторы, влияющие на механизм процесса (концентрация, температура), могут влиять на величину порядка реакции. **Механизм реакции** – детальное ее описание с учетом всех промежуточных стадий и промежуточных веществ, природы взаимодействия реагирующих частиц, характера разрыва связей, изменения энергии **химической** системы на всем пути ее перехода из исходного в конечное состояние.

Важной характеристикой реакции является ее молекулярность. Для простой реакции **молекулярность** – это **число частиц, которые согласно установленному механизму (а не по написанному уравнению) участвуют в одном элементарном акте**. Элементарным химическим актом называется единичный акт взаимодействия или превращения частиц (молекул, радикалов, ионов, атомов и др.), в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции или промежуточных соединений.

Реакции бывают:

– **мономолекулярными** $J_2 \rightarrow J \cdot + J \cdot$

– бимолекулярными $\text{CH}_3\text{Br} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{KBr}$

– тримолекулярными $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

Участие в элементарном акте более трех частиц крайне маловероятно. Кинетический порядок элементарной реакции равен ее молекулярности. Поэтому предоставленные в качестве примера реакции соответственно будут реакциями первого, второго и третьего порядка. Для сложных реакций, протекающих в несколько стадий, нет смысла говорить о молекулярности в целом, т. к. это понятие применимо только к отдельным стадиям.

Кинетические уравнения реакций

Рассмотрим кинетические закономерности необратимых реакций. Реакция характеризуется кинетическим уравнением, которое позволяет рассчитать константу скорости в любой момент времени от ее начала и период полупревращения.

Реакции нулевого порядка. Реакций нулевого порядка очень мало, большая их часть является гетерогенными реакциями. Нулевой порядок реакции указывает на независимость скорости реакции от концентрации реагентов.

Реакции первого порядка

В реакции первого порядка скорость пропорциональна концентрации одного реагента. Для такой реакции, как $\text{A} \rightarrow \text{продукты}$ выражение скорости как функции концентрации имеет вид:

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

Реакции второго порядка

Они бывают двух типов: в одном случае реагируют друг с другом две молекулы одного и того же вещества, в другом - две молекулы разных веществ.

Для такой реакции как $2\text{A} \rightarrow \text{продукты}$ выражение скорости имеет вид:

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

Методы определения порядка реакции

Графический метод заключается в построении графика зависимости концентрации реагента от времени в различных координатах. Для различных частных порядков эти зависимости имеют следующий вид:

Порядок реакции	Зависимость концентрации от времени
1	$\ln C = \ln C_0 - k\tau$
2	$\frac{1}{C} = k\tau + \frac{1}{C_0}$
3	$\frac{1}{C^2} = k\tau + \frac{1}{C_0^2}$

Если построить графики этих зависимостей на основании опытных данных, то лишь одна из них будет являться прямой линией. Если, например, график, построенный по опытным данным, оказался прямолинейным к координатам $\ln C = f(t)$, то частный порядок реакции по данному веществу равен единице.

Метод подбора кинетического уравнения заключается в подстановке экспериментальных данных изучения зависимости концентрации вещества от времени в кинетические уравнения различных порядков. Подставляя в приведённые в таблице уравнения значения концентрации реагента в разные моменты времени, вычисляют значения константы скорости. Частный порядок реакции по данному веществу равен порядку того кинетического уравнения, для которого величина константы скорости остаётся постоянной во времени.

Порядок реакции	Выражение для константы скорости
1	$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$
2	$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} \right) = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C_0 C}$
3	$k = \frac{1}{\tau} \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 C^2}$

Метод определения времени полупревращения заключается в определении $t_{1/2}$ для нескольких начальных концентраций. Как видно из приведённых в таблице уравнений, для реакции первого порядка время

полупревращения не зависит от C_0 , для реакции второго порядка – обратно пропорционально C_0 , и для реакции третьего порядка – обратно пропорционально квадрату начальной концентрации.

Порядок реакции	Выражение для периода полупревращения
1	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_0}$
3	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{2C_0^2}$

По характеру зависимости $t_{1/2}$ от C_0 нетрудно сделать вывод о порядке реакции по данному веществу. Данный метод, в отличие от описанных выше, применим и для определения дробных порядков.

2.1 Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Скорость реакции определяется числом элементарных актов взаимодействия между частицами (молекулами) реагирующих веществ в единице объёма в единицу времени.

Практически, **скоростью химической реакции** называют изменение концентрации реагирующего вещества за единицу времени в единице реакционного пространства.

В **гомогенной системе** реакционным пространством служит объём сосуда, в котором протекает взаимодействие.

В химической кинетике различают среднюю и истинную (или мгновенную) скорость реакции. Средняя скорость равняется отношению изменения количества вещества в единице объёма, т.е. изменения концентрации, к промежутку времени, в течение которого оно произошло:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{V} \cdot \frac{1}{\Delta \tau}; \frac{\Delta n}{V} = \Delta C; v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (1)$$

Истинная скорость реакции в данный момент выражается изменением концентрации, отнесенным к бесконечно малому промежутку времени, т.е. производной концентрации по времени:

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (2)$$

Поскольку изменение концентрации может быть и положительной величиной (для продуктов реакции), и отрицательной (для исходных веществ), а скорость реакции должна быть величиной положительной, в выражениях (1) и (2) ставят перед дробью знак «+» или «-».

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, среды, в которой протекает реакция, температуры, наличия катализатора.

Зависимость скорости реакции от концентрации определяется **законом действующих масс**:

при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

В общем случае для реакции $aA + bB = cC + dD$

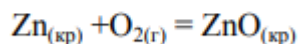
$$v = k[A]^a[B]^b, \quad (3)$$

где k - константа скорости (удельная скорость) реакции. Она равна скорости реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ или их произведение равняются единице. Константа скорости реакции зависит от всех факторов, влияющих на скорость реакции, за исключением концентрации реагирующих веществ. Поэтому константа скорости остается неизменной в течение реакции, является ее фундаментальным кинетическим параметром.

В **гетерогенной системе реакция** осуществляется на поверхности раздела фаз. Поверхность раздела фаз является в этом случае реакционным пространством. Поэтому концентрация газообразных и жидких веществ, участвующих во взаимодействии, измеряется количеством этих веществ, приходящихся на единицу реакционной поверхности, и называется поверхностной концентрацией C_s .

Скорость гетерогенной реакции - средняя $\bar{v} = \pm \frac{\Delta C_s}{\Delta t}$ или истинная $v = \pm \frac{dC_s}{dt}$

- измеряется изменением поверхностной концентрации одного из веществ (газа или жидкости), участвующих в реакции, за единицу времени. Концентрация компонента, находящегося в твердой фазе, постоянна. Значение этой постоянной включается в величину k . Зависимость скорости гетерогенной реакции от поверхностной концентрации реагентов определяется законом действующих масс. Так, например, зависимость скорости процесса



при постоянной температуре от поверхностной концентрации O_2 имеет вид $v = kC_s(O_2)$, где $k = k' \cdot S$ (S – площадь поверхности цинка).

В тех случаях, когда измерение поверхностной концентрации затруднено, скорость гетерогенного процесса вычисляют, используя вместо поверхностной концентрации объемную концентрацию. Например, скорость реакции $Zn_{(кр)} + O_{2(г)} = ZnO_{(кр)}$ рассчитывают по уравнению $v = k[O_2]$.

2.2 Зависимость скорости реакции от температуры

С повышением температуры скорость реакции резко увеличивается. Зависимость скорости реакции от температуры приближенно описывается эмпирическим **правилом Вант-Гоффа**:

при повышении температуры на каждые 10 скорость реакции увеличивается в 2-4 раза.

Величина, которая показывает, во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры на 10°, называется **температурным коэффициентом скорости реакции γ** .

$$\gamma = \frac{v_{t+10}}{v_t} \quad (4)$$

Поскольку при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л скорость химической реакции численно равна константе скорости **k**, то

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} \quad (5)$$

Определив γ , можно приближенно рассчитать скорость (константу скорости) реакции при любой температуре:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (6) \quad \text{или} \quad k_{t_2} = k_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (7)$$

Правило Вант-Гоффа применяется для ориентировочных расчётов. Более точно зависимость скорости (константы скорости) реакции от температуры описывается **уравнением Аррениуса**:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (8)$$

где E_a – энергия активации реакции; R – универсальная газовая постоянная, $R=8,314$ Дж/моль·К; T – температура, К; A – предэкспоненциальный множитель (коэффициент Аррениуса).

Энергия активации – это минимальная энергия взаимодействующих частиц, уровень которой достаточен для того, чтобы все частицы вступили в химическую реакцию. Энергия активации реакции характеризует энергетический барьер, преодоление которого

реагирующими частицами приводит к образованию конечных веществ. Энергия активации процесса зависит только от природы реагирующих веществ. Значения энергии активации для химических реакций могут составлять от 40 до 200 кДж/моль.

Предэкспоненциальный множитель A равен произведению стерического фактора P на общее число соударений молекул Z реагирующих веществ в единице объема за единицу времени.

$$A = P \cdot Z$$

Стерический фактор учитывает число благоприятных способов ориентации молекул по отношению к общему числу способов их возможной взаимной ориентации. Значения P обычно лежат в пределах от 10^{-9} до 1.

Из уравнения (8) следует, что при $E_a=0$ $k=A$. Предэкспоненциальный множитель можно рассматривать как экстраполяционное значение константы скорости реакции, когда все молекулы реакционноспособны, т.е. все их соударения эффективны. В реальных условиях, когда $E_a > 0$, не все соударения являются эффективными. Более того, их доля от общего числа соударений, как правило, незначительна. Доля эффективных соударений определяется экспоненциальным множителем $e^{-\frac{E_a}{RT}}$.

Энергия активации легко рассчитывается по уравнению Аррениуса, если известны значения констант скоростей при разных температурах k_1 и k_2 .

$$k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Прологарифмируем левую и правую части полученного уравнения:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}$$

$$E_a = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1} \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}$$

Если $\Delta T = 10$ К, то

$$E_a = \frac{\ln \gamma \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}{10}$$

2.3 Зависимость скорости реакции от катализатора

Скорость химической реакции может резко изменяться в присутствии **катализатора**. Катализаторами называются вещества, которые резко увеличивают скорость реакции или вызывают реакцию, если она не протекает, но принципиально осуществима ($\Delta G_{\text{реакц.}} < 0$).

В ходе каталитической реакции катализатор остается химически неизменным, а его количество - постоянным.

Ускорение реакций в **гомогенном катализе** (реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе) объясняется образованием промежуточных соединений. Если реакция $A + B = AB$ требует энергии активации E_a и без катализатора идёт медленно, то введением катализатора можно повести процесс через промежуточное соединение: в две стадии, протекающие с меньшими энергиями активации (рис.2.1).

1-я стадия: $A + K = AK$;

2-я стадия: $AK + B = AB + K$

K-катализатор; AK- промежуточное соединение.

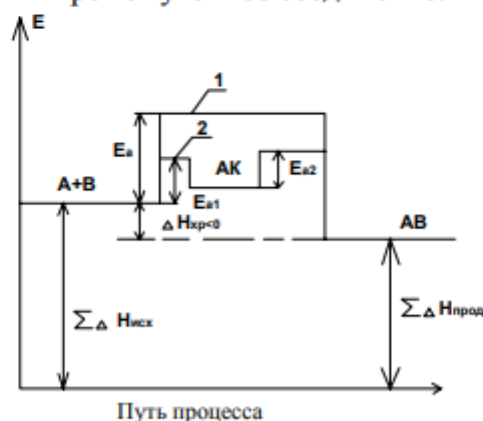
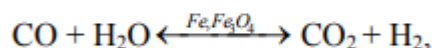


Рисунок 2.1 – Энергетическая диаграмма экзотермической реакции:

1 - некатализируемая реакция; 2 - катализируемая реакция; E_a - энергия активации некатализируемой реакции; E_{a1} и E_{a2} - энергии активации 1-й и 2-й стадии катализируемой реакции

В **гетерогенном катализе** (катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы) процессы отличаются многостадийностью. Например, реакцию



протекающую на железо-оксидном катализаторе, можно разделить на, следующие стадии:

- диффузия молекул CO и H₂O к поверхности катализатора;
- адсорбция молекул CO и H₂O на поверхности катализатора;
- химическое взаимодействие молекул CO и H₂O, адсорбированных на поверхности катализатора;
- диффузия молекул CO₂ и H₂ от поверхности катализатора.

Отмечено, что каталитические процессы протекают только на отдельных участках поверхности катализатора - активных центрах. На активных центрах, как и в случае гомогенного катализа, образуются промежуточные (поверхностные) соединения. Поэтому состояние поверхности катализатора играет важную роль. Активность катализатора тем выше, чем больше его удельная поверхность и чем больше число дефектов строения кристаллов.

Катализ – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остаются неизменными.

Различают *положительный* и *отрицательный* катализ (соответственно увеличение и уменьшение скорости реакции), хотя часто под термином "катализ" подразумевают только положительный катализ; отрицательный катализ называют *ингибированием*.

Вещество, входящее в структуру активированного комплекса, но стехиометрически не являющееся реагентом, называется катализатором. Для всех катализаторов характерны такие общие свойства, как специфичность и селективность действия.

Специфичность катализатора заключается в его способности ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не влиять на скорость других реакций. Так, например, многие переходные металлы (платина, медь, никель, железо и т.д.) являются катализаторами для процессов гидрирования; оксид алюминия катализирует реакции гидратации и т.д.

Селективность катализатора – способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Благодаря этому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты.

Причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации при протекании реакции через активированный комплекс с участием катализатора (рис. 1).

Поскольку, согласно уравнению Аррениуса, константа скорости химической реакции находится в экспоненциальной зависимости от величины энергии активации, уменьшение последней вызывает значительное увеличение константы скорости. Действительно, если предположить, что предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса для каталитической и некаталитической реакций близки, то для отношения констант скорости можно записать:

$$\frac{k_K}{k} = \frac{A_K}{A} \exp\left(\frac{E_A - E_{A,K}}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{-\Delta E_A}{RT}\right)$$

Если $\Delta E_A = -50$ кДж/моль, то отношение констант скоростей составит $2,7 \cdot 10^6$ раз (действительно, на практике такое уменьшение E_A увеличивает скорость реакции приблизительно в 10^5 раз).

Необходимо отметить, что наличие катализатора не влияет на величину изменения термодинамического потенциала в результате процесса и, следовательно, *никакой катализатор не может сделать возможным самопроизвольное протекание термодинамически невозможного процесса* (процесса, ΔG (ΔF) которого больше нуля). Катализатор не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций; влияние катализатора в этом случае заключается только в ускорении достижения равновесного состояния.

В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ.

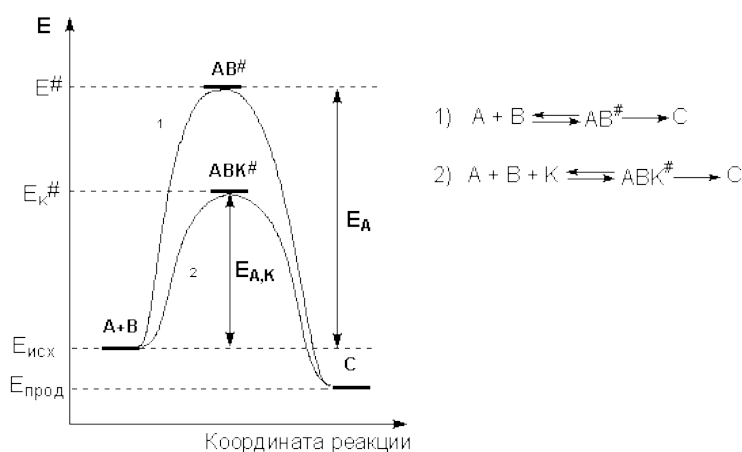


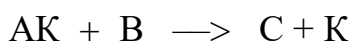
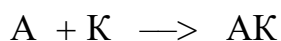
Рис. 1 Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).

Гомогенный катализ

Гомогенный катализ – каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе. В случае гомогенно-каталитических процессов катализатор образует с реагентами промежуточные реакционноспособные продукты. Рассмотрим некоторую реакцию



В присутствии катализатора осуществляются две быстро протекающие стадии, в результате которых образуются частицы промежуточного соединения АК и затем (через активированный комплекс АВК[#]) конечный продукт реакции с регенерацией катализатора:

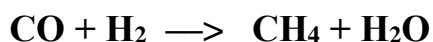


Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ – каталитические реакции, идущие на поверхности раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. Механизм гетерогенно-каталитических процессов значительно более сложен, чем в случае гомогенного катализа.

Специфической особенностью гетерокаталитических процессов является способность катализатора к промотированию и отравлению.

Промотирование – увеличение активности катализатора в присутствии веществ, которые сами не являются катализаторами данного процесса (промоторов). Например, для катализируемой металлическим никелем реакции



введение в никелевый катализатор небольшой примеси церия приводит к резкому возрастанию активности катализатора.

Отравление – резкое снижение активности катализатора в присутствии некоторых веществ (т. н. каталитических ядов). Например, для реакции синтеза аммиака (катализатор – губчатое железо), присутствие в реакционной смеси соединений кислорода или серы вызывает резкое

снижение активности железного катализатора; в то же время способность катализатора адсорбировать исходные вещества снижается очень незначительно.

Для объяснения этих особенностей гетерогенно-каталитических процессов Г. Тэйлором было высказано следующее предположение: каталитически активной является не вся поверхность катализатора, а лишь некоторые её участки – т.н. *активные центры*, которыми могут являться различные дефекты кристаллической структуры катализатора (например, выступы либо впадины на поверхности катализатора). В настоящее время нет единой теории гетерогенного катализа. Для металлических катализаторов была разработана *теория мультиплетов*. Основные положения мультиплетной теории состоят в следующем:

1. Активный центр катализатора представляет собой совокупность определенного числа адсорбционных центров, расположенных на поверхности катализатора в геометрическом соответствии со строением молекулы, претерпевающей превращение.

2. При адсорбции реагирующих молекул на активном центре образуется мультиплетный комплекс, в результате чего происходит перераспределение связей, приводящее к образованию продуктов реакции.

Теорию мультиплетов называют иногда теорией геометрического подобия активного центра и реагирующих молекул. Для различных реакций число адсорбционных центров (каждый из которых отождествляется с атомом металла) в активном центре различно – 2, 3, 4 и т.д. Подобные активные центры называются соответственно дублет, триплет, квадруплет и т.д. (в общем случае мультиплет, чему и обязана теория своим названием).

Ферментативный катализ

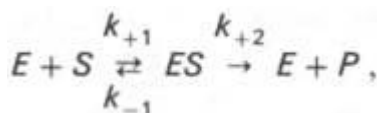
Ферментативный катализ – каталитические реакции, протекающие с участием ферментов – биологических катализаторов белковой природы. Ферментативный катализ имеет две характерные особенности:

1. *Высокая активность*, на несколько порядков превышающая активность неорганических катализаторов, что объясняется очень значительным снижением энергии активации процесса ферментами. Так, константа скорости реакции разложения перекиси водорода, катализируемой ионами Fe^{2+} , составляет 56 с^{-1} ; константа скорости этой же реакции, катализируемой ферментом каталазой, равна $3.5 \cdot 10^7$, т.е. реакция в присутствии фермента протекает в миллион раз быстрее (энергии активации процессов составляют соответственно 42 и 7.1 кДж/моль). Константы скорости гидролиза мочевины в присутствии кислоты и уреазы различаются на тринадцать порядков, составляя $7.4 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ (величина энергии активации составляет соответственно 103 и 28 кДж/моль).

2. *Высокая специфичность*. Например, амилаза катализирует процесс расщепления крахмала, представляющего собой цепь одинаковых глюкозных звеньев, но не катализирует гидролиз сахарозы, молекула которой составлена из глюкозного и фруктозного фрагментов.

Уравнение Михаэлиса-Ментен

Изучая явление насыщения, Л. Михаэлис и М. Ментен разработали общую теорию ферментативной кинетики. Они исходили из предположения, что ферментативный процесс протекает в виде следующей химической реакции:



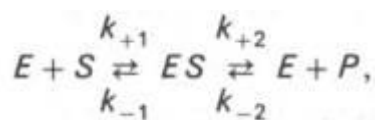
т.е. фермент E вступает во взаимодействие с субстратом S с образованием промежуточного комплекса ES, который далее распадается на свободный фермент и продукт реакции P. Математическая обработка на основе закона действующих масс дала возможность вывести уравнение, названное в честь авторов уравнением Михаэлиса–Ментен, выражающее количественное соотношение между концентрацией субстрата и скоростью ферментативной реакции:

$$v = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_s + [S]},$$

где v — наблюдаемая скорость реакции при данной концентрации субстрата $[S]$; K_S — константа диссоциации фермент-субстратного комплекса, моль/л; V_{\max} — максимальная скорость реакции при полном насыщении фермента субстратом.

Из уравнения Михаэлиса–Ментен следует, что при высокой концентрации субстрата и низком значении K_S скорость реакции является максимальной, т.е. $v = V_{\max}$. При низкой концентрации субстрата, напротив, скорость реакции оказывается пропорциональной концентрации субстрата в каждый данный момент (реакция первого порядка).

Следует указать, что уравнение Михаэлиса–Ментен в его классическом виде не учитывает влияние на скорость ферментативного процесса продуктов реакции, например в реакции



и носит несколько ограниченный характер. Поэтому были предприняты попытки усовершенствовать его. Так, было предложено уравнение Бриггса-Холдейна:

$$v = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]},$$

где K_m представляет собой константу Михаэлиса, являющуюся экспериментально определяемой величиной. Она может быть представлена следующим уравнением:

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}}, \text{ или } K_m = \frac{k_{-1}}{k_{+1}} + \frac{k_{+2}}{k_{+1}}.$$

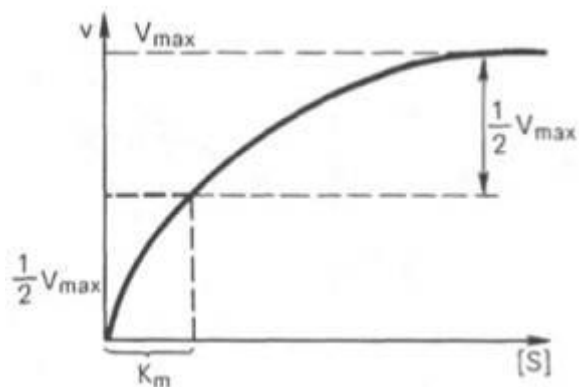


Рис. 2. Кривая уравнения Михаэлиса-Ментен: гиперболическая зависимость начальных скоростей катализируемой ферментом реакции от концентрации субстрата.

В числителе представлены константы скоростей распада комплекса ES в двух направлениях (в сторону исходных E и S и в сторону конечных продуктов реакции E и P). Отношение k_{-1}/k_{+1} представляет собой константу диссоциации ферментсубстратного комплекса K_S , тогда:

$$K_m = K_s + \frac{k_{+2}}{k_{+1}}.$$

Отсюда вытекает важное следствие: константа Михаэлиса всегда больше константы диссоциации фермент-субстратного комплекса K_S на величину k_{+2}/k_{+1} .

Для определения численного значения K_m обычно находят ту концентрацию субстрата, при которой скорость ферментативной реакции v составляет половину от максимальной V_{\max} , т.е. если $v = 1/2 V_{\max}$. Подставляя значение v в уравнение Бриггса–Холдейна, получаем:

$$\frac{V_{\max}}{2} = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]},$$

разделив обе части уравнения на V_{\max} , получим

$$\frac{1}{2} = \frac{[S]}{K_m + [S]} \text{ или } K_m + [S] = 2[S], \text{ откуда } K_m = [S].$$

Таким образом, константа Михаэлиса численно равна концентрации субстрата (моль/л), при которой скорость данной ферментативной реакции составляет половину от максимальной.

Определение величины K_m имеет важное значение при выяснении механизма действия эффлекторов на активность ферментов и т.д. Константу Михаэлиса можно вычислить по графику (рис. 2). Отрезок на абсциссе, соответствующий скорости, равной половине максимальной, будет представлять собой K_m .