



ВОЛГОГРАДСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
МЕДИЦИНСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

Общие закономерности каталитических  
реакций. Характеристика гомогенного,  
гетерогенного и кислотно-основного  
катализа. Ферментативный катализ, его  
особенности. Ингибиторы, механизм их  
действий.

д.х.н., заведующий кафедрой химии Брель А.К.

к.х.н., доцент кафедры химии Будаева Ю.Н.

к.фарм.н., доцент кафедры химии Атапина Н.В.



## **КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ.**

**Под сложными реакциями** понимают реакции, протекающие в несколько стадий,  $2^x$  – сторонние, параллельные, последовательные.

При описании сложных реакции учитывается условие материального баланса и принцип независимого протекания реакции; каждая реакция протекает независимо от другой и скорость каждой реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ.

Условно сложную реакцию разбивают на несколько элементарных стадий.



## Обратимые реакции

Обратимыми называют реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях.

В этом смысле почти все химические реакции являются двусторонними. В ходе их протекания исходные вещества образуют продукты, которые, вступая во взаимодействие между собой, образуют снова молекулы исходных веществ. Пока эти скорости неодинаковы, происходят заметные изменения количеств реагентов. Если  $V$  прямого и обратного процессов становятся равными, то наступает динамическое равновесие. Прямой и обратный процесс полностью компенсируют друг друга.

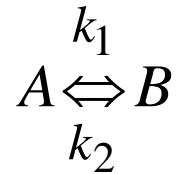
В этом случае концентрации реагентов перестают изменяться и подчиняются термодинамическому закону действующих масс.

Иногда химическая реакция практически может быть обусловлена лишь односторонним процессом. Это может произойти, если продукты быстро удаляются из зоны реакции и не успевают вступать во взаимодействие.

Например, выделение газа или выпадение осадка из растворов.



## Простейший случай обратимой реакции



где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости соответственно прямой и обратной реакций.

**Скорость реакции** определяется уравнением:

$$v = \frac{dC_B}{dt} = k_A (C_{0,A} - C_B) - k_B C_B$$

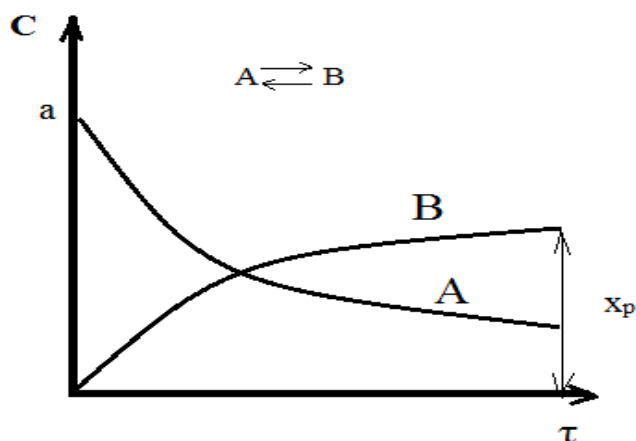
**Константа скорости** прямой реакции:

$$k_A = k_B \frac{C_B'}{C_{0,A}' + C_B'}$$

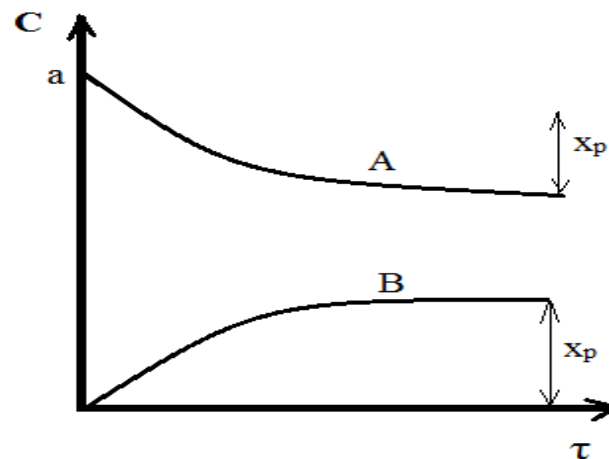


Скорость обратимой реакции равна разности между скоростями прямой и обратной реакции.

Кинетические кривые для обратимых реакций первого порядка:

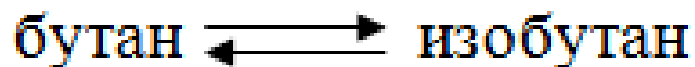


$K > 1$



$K < 1$

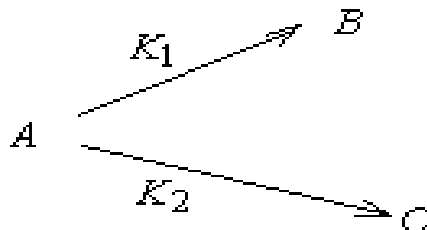
**Пример:** реакции изомеризации в газовой фазе или растворе:





## Параллельные реакции

Реакции называются параллельными, если в каждой реакции в качестве исходного принимает участие одно и то же вещество. Эти реакции могут быть I и II порядка.



Суммарная скорость реакции:

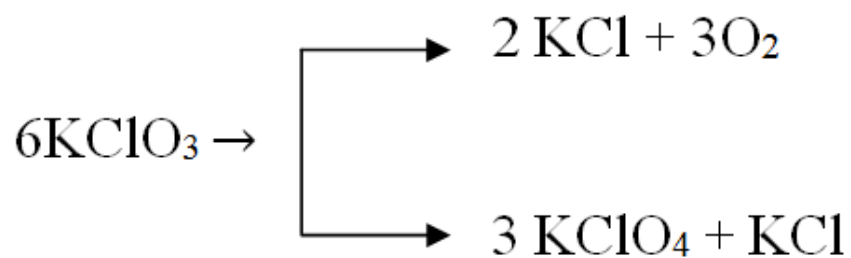
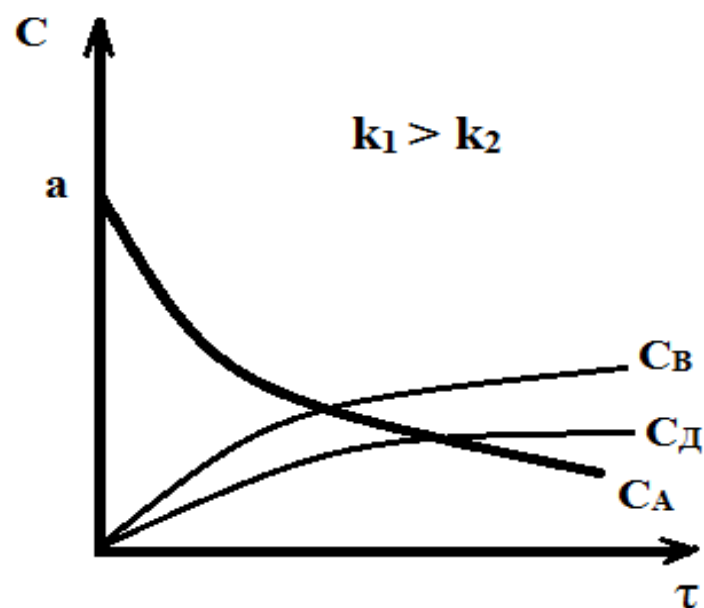
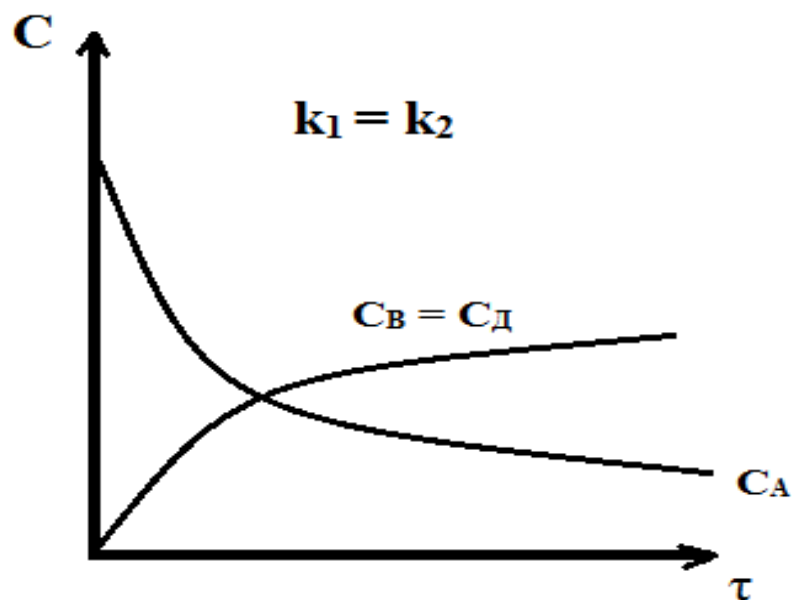
$$V = V_1 + V_2 = (k_1 + k_2)(a - x) = k(a - x)$$

Константа скорости :

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_{0,A} - x}$$



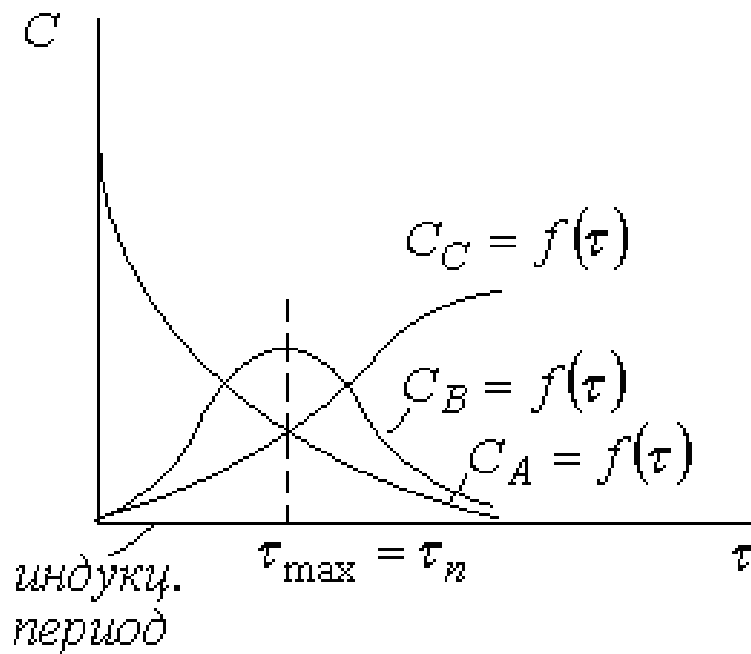
## Пример, реакция разложения бертолетовой соли





## Последовательные реакции

Реакции считаются последовательными, если вещество, образующееся в одной реакции, является исходным для другой.



$$\frac{d[A]}{d\tau} = -k_1[A],$$

$$\frac{d[B]}{d\tau} = k_1[A] - k_2[B],$$

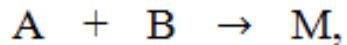
$$\frac{d[C]}{d\tau} = k_2[B].$$



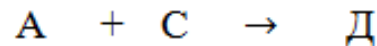


## Сопряженные реакции

Сопряженными называют реакции типа:



индуктор

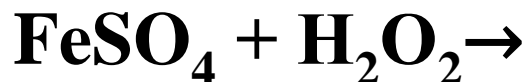


актор    акцептор

одна из которых, например, вторая, протекает лишь совместно с первой.

В таких реакциях вещество В случит индуктором второй реакции. Вещество С называют акцептором. Общее для обеих реакций вещество А получило название актора. примером таких реакций могут служить окисление сульфата железа и йодоводорода пероксидом водорода.

Сульфат железа окисляется пероксидом независимо от присутствия йодоводорода, но йодоводород пероксидом не окисляется. Однако при одновременном окислении сульфата железа он окисляется вместе с ним.





Это явление, называемое химической индукцией изучал Шилов (1905 г.)

Во многих сопряженных реакциях индуктор выступает как катализатор и процесс протекает с образованием нестойких химических соединений.

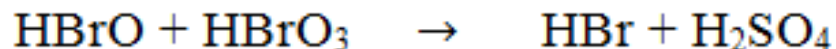
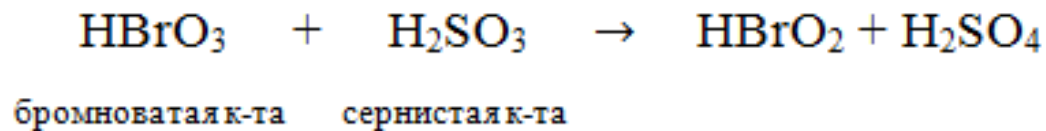
Изучение отношения, в котором актор распределяется между индуктором и акцептором, позволяет выяснить характер сопряжения данных реакций.

Шилов разделил сопряженные реакции на три группы по зависимости концентрации индуктора во времени:

- 1) концентрация индуктора во время реакции убывает;
- 2) концентрация индуктора не меняется (каталитические реакции);
- 3) концентрация индуктора возрастает (автокаталитические реакции).



Пример:



Примером сопряженных реакций может служить реакция между бромноватой кислотой и смесью сернистой и мышьяковистой кислот. Кислота  $\text{HBrO}_3$  непосредственно окисляет  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , но не окисляет  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . При действии  $\text{HBrO}_3$  на смесь  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  окисляются обе последние кислоты.

Промежуточные вещества  $\text{HBrO}_2$  и  $\text{HBrO}$  окисляют мышьяковистую кислоту до мышьяковой ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ).

В реакции  $\text{HBrO}_3$  - актор,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  - индуктор,  
 $\text{H}_3\text{AsO}_3$  - акцептор.

Одно и то же вещество, в зависимости от партнеров, может играть роль актора, индуктора или акцептора.





Явление, состоящее в том, что самопроизвольно протекающая в системе химическая реакция вызывает (индуцирует) протекание в этой же системе другой химической реакции, неосуществимой в отсутствии первой, называется химической индукцией. Две реакции, одна из которых индуцирует протекание другой, называются сопряженными.

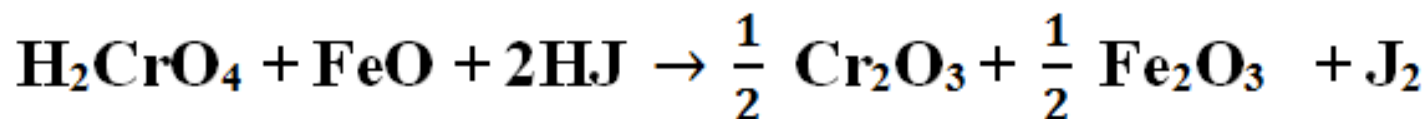
Явление химической индукции возможно только в случае, если обе сопряженные реакции являются сложными, т. е. состоят из нескольких элементарных стадий. Элементарная реакция не может быть индуцирована другой реакцией. Это вытекает из положения о независимом протекании реакций, согласно которому константа скорости элемента реакции не зависит от того, протекают одновременно в той же системе другие химические реакции.



В качестве меры эффективности химической индустрии обычно используют величину, называемую фактором индукции, которая представляет собой отношение скорости расходования акцептора к скорости расходования индуктора

$$\Phi = \frac{V_{\text{акцептора}}}{V_{\text{индуктора}}}$$

В общем случае предельное значение фактора индукции равно отношению стехиометрического коэффициента акцептора и индуктора в итоговом уравнении индуцируемого маршрута



и фактор индукции может измениться от 0 до 2.



## Цепные реакции

Цепными называются химические реакции, в которых появление активной частицы вызывает большое число превращений неактивных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте реакции. В ходе цепной реакции активирование одной частицы приводит к образованию продуктов реакции и новые активны частиц. Активными частицами могут быть свободные атомы, ионы, радикалы и возбуждаемые молекулы. Свободные радикалы представляют собой частицы, содержащие один неспаренный электрон и обладающие ненасыщенными валентностями.

Исчезновение свободной валентности может произойти при взаимодействии свободного радикала со стенкой сосуда, молекулой примеси или растворителем, другими свободными радикалами. В цепных реакциях превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляется путем чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов.



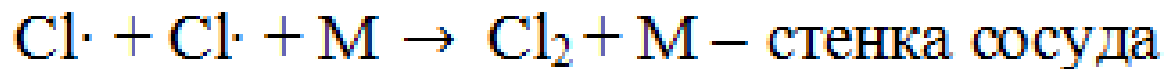
К цепным реакциям относятся реакции сгорания топлива, окисление молекулярным кислородом, хлорирование и бромирование, многие процессы полимеризации, крекинг тяжелых нефтепродуктов, процессы получения ядерной энергии.

Цепная реакция начинается с **зарождения цепи**, то есть с образования свободных радикалов. Зарождение цепи может произойти в результате гетерогенной реакции на стенках сосуда или при действии  $h\nu$ , излучений и т.д.

Далее идет **развитие цепи**, характеризуется длиной цепи.

Длиной цепи называется число молекул данного исходного вещества, которые прореагировали в результате одного элементарного акта зарождения цепи.

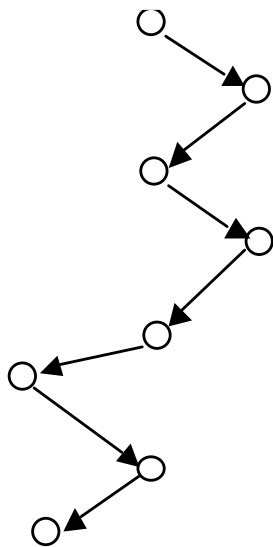
**Обрыв цепи** – процесс, в результате которого активные частицы либо исчезают, либо дезактивируются. Обрыв может произойти в результате удара о стенки сосуда и (или) в результате адсорбции на стенки или взаимодействия с другой активной частицей при тройном столкновении:



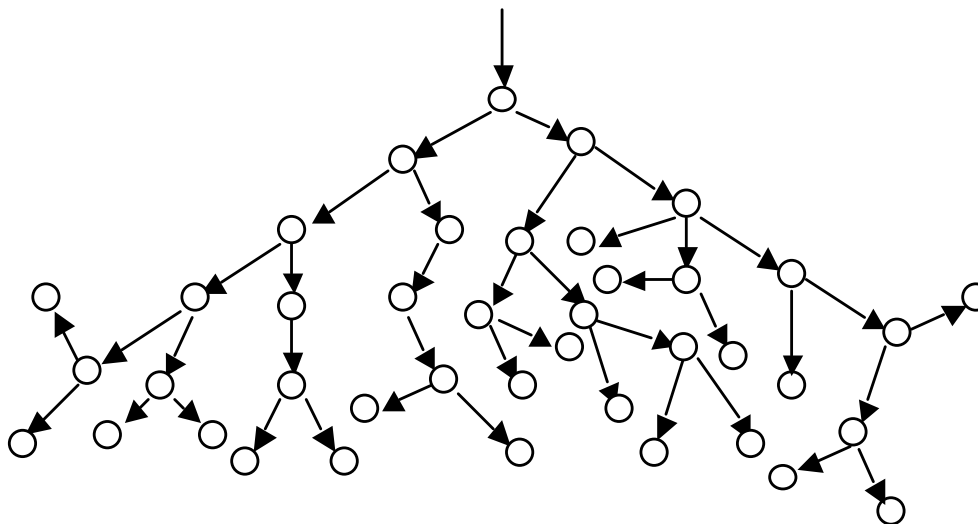


Если при участии исходного активного центра в результате образуется только один активный центр, то такая цепная реакция называется **неразветвленной**

Если же в одном звене цепи образуются два или более активных центров, то такая цепная реакция называется **разветвленной**



**неразветвленная**



**разветвленная**





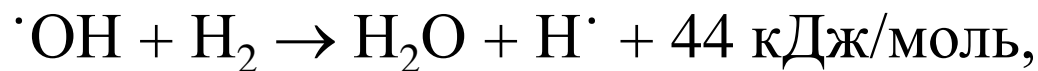
**Пример** разветвленной цепной реакции - реакция горения водорода в кислороде.

Взаимодействие водорода с кислородом начинается с эндотермической реакции:

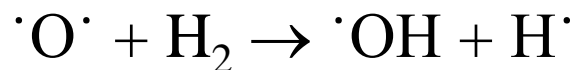
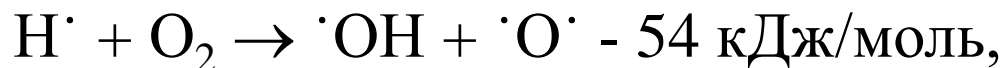


Далее происходит развитие цепи:

**продолжение**

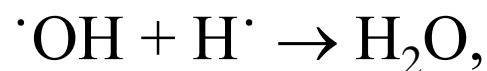


**разветвление**





реакции **обрыва** цепи:



Цепь сильно ветвится, и концентрация активных центров лавинообразно нарастает, т.е. реакция самоускоряется, что в конечном итоге приводит к самовоспламенению.



## Фотохимические реакции

Реакции, в которых активация частиц является результатом их взаимодействия с квантами электромагнитного излучения видимой области спектра, называют *фотохимическими реакциями*.

При всех фотохимических процессах выполняется **закон Гротгуса**:

**Химическое превращение вещества может вызвать только то излучение, которое поглощается этим веществом.**

**Закон Эйнштейна:**

**Каждый поглощенный квант света ( $h\nu$ ) вызывает превращение одной молекулы**

$$n_p = n_{\phi} \frac{E'}{h\nu}$$

$n_p$  - число прореагировавших молекул;

$n_{\phi}$  - число поглощенных квантов.



Фотохимическая реакция, как правило, включает в себя вторичные процессы (например, в случае цепного механизма), для описания реакции вводится понятие **квантовый выход** фотохимической реакции.

В 1904г Я. Вант-Гофф установил количественную зависимость между скоростью фотохимической реакции и количеством поглощенной энергии

**Количество химически известного вещества пропорционально количеству поглощенной световой энергии**

Квантовый выход фотохимической реакции  $\gamma$  есть отношение числа частиц, претерпевших превращение, к числу поглощенных веществом квантов света.

$$\gamma = \frac{n_p}{n_{\phi}}$$



## Гетерогенные реакции

В гетерогенных реакциях химическое взаимодействие развивается на границах раздела фаз и суммарный процесс состоит не только из химических превращений, но еще из стадий переноса вещества - диффузии; поступления реагентов к этой границе и отвод от нее продуктов реакции.



# Основы кинетики гетерогенных процессов

- В гетерогенных реакциях взаимодействия развиваются на границе раздела фаз и включают следующие стадии:
  - 1. **Внешняя диффузия** - поступление реагентов (в данном случае кислорода) к этой поверхности (в данном случае наружной поверхности углерода).
  - 2. **Внутренняя диффузия** – проникновение реагента по порам и трещинам твердой фазы.
  - 3. **Адсорбция** молекул реагентов (в данном случае кислорода) на поверхности. Адсорбция включает физическую адсорбцию, вызванную Вандер-Ваальсовыми силами (слабая связь). Физическая адсорбция переходит в химическую (связь на порядок сильнее).
  - 4. **Кристаллохимическое превращение** - химическое взаимодействие и перестройка структуры.
  - 5. **Десорбция** продуктов реакции.
  - 6. **Удаление продуктов реакции** (в данном случае моно- и диоксида углерода) в объем газовой фазы.



## *Первый закон Фика*

Масса вещества  $m$ , которая продиффундирует за промежуток времени  $t$  из одного слоя, где его концентрация была  $C_1$ , в другой слой, в котором его концентрация  $C_2$  и который расположен от первого на расстояние  $\Delta x$ , прямопропорциональна площади поперечного сечения сосуда  $S$ , промежутка времени  $t$ , разности концентраций  $\Delta C$  и обратно пропорциональна расстоянию между слоями  $\Delta x$ :

$$m = D \cdot S \cdot t \left( \frac{\Delta C}{\Delta x} \right)$$



***Второй закон Фика*** выражает зависимость концентрации от времени для данной точки

$$\left( \frac{\partial C}{\partial \tau} \right)_a = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_a$$





# Катализ



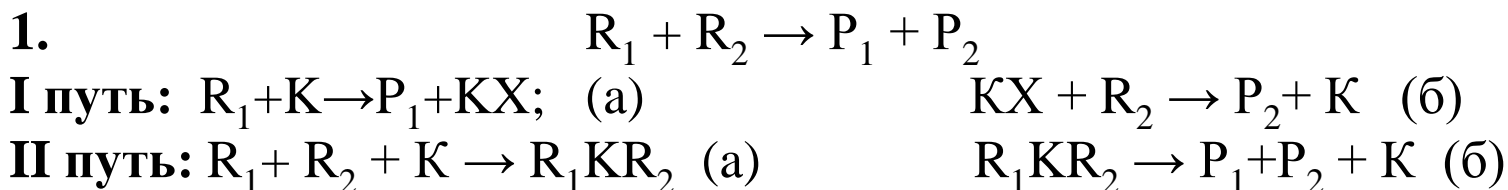
**Гетерогенный катализ** – реакции протекают на поверхности раздела фаз (газ–твердое тело, жидкость–твердое тело, жидкость–газ). Катализаторами являются твердые тела – металлы, оксиды, соли, кислоты, нанесенные на носители.

**Гомогенный катализ** – процессы, в которых реагирующие вещества и катализатор образуют гомогенную химическую систему (кислотно-основной, комплексными соединениями и окислительно-восстановительный катализ).

**Ферментативный катализ** – реакции, катализируемые ферментами. **Ферменты** – биокатализаторы, они синтезируются в живом организме, отличаются высокой специфичностью и избирательностью.



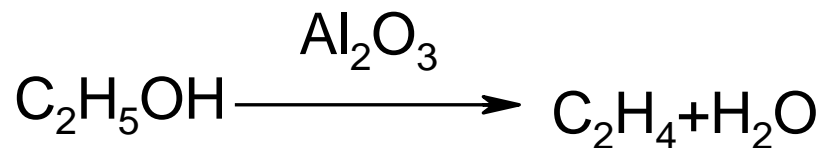
# Общие законы катализа



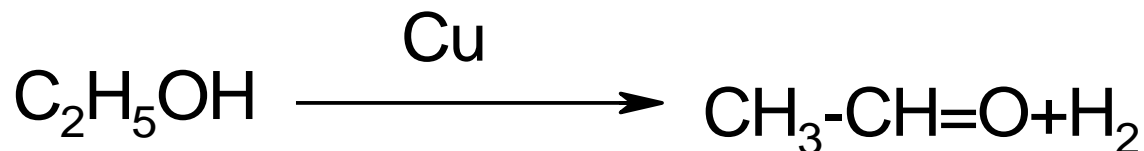
2. Катализаторы обладают **специфичностью (избирательностью)**

## 3. Селективность

На оксиде алюминия при 350 – 360 °С происходит дегидратация этанола:

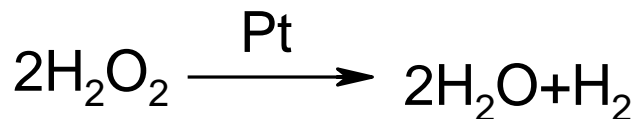


В присутствии меди при 200 – 250 °С – его дегидрирование:



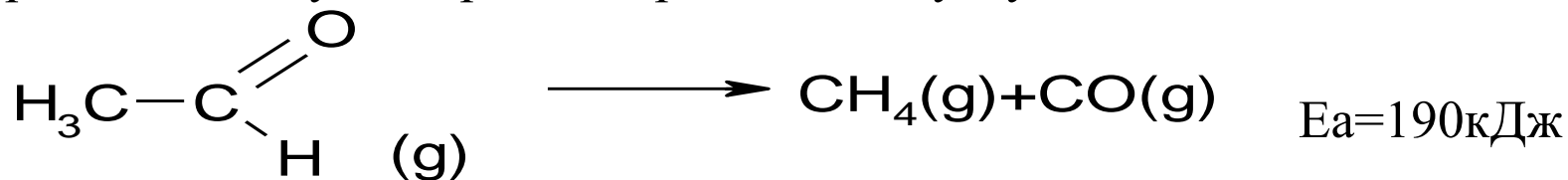


4. Малые количества катализаторов на несколько порядков увеличивают скорость химической реакции. Например, одна частица мелкодисперсной платины способна в 1 секунду разложить  $10^5$  молекул пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

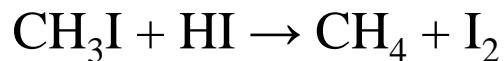
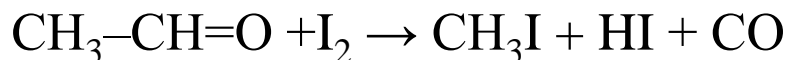


Это обусловлено значительным снижением энергии активации.

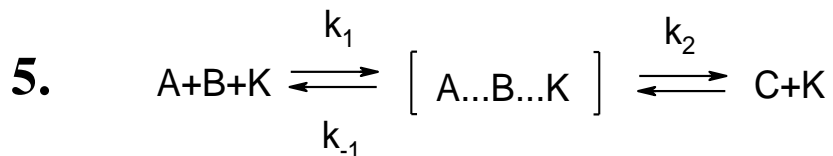
Примером может служить реакция разложения уксусного альдегида



В присутствии паров йода этот процесс протекает в 2 стадии:

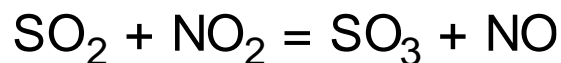
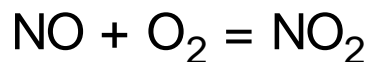
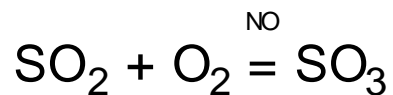
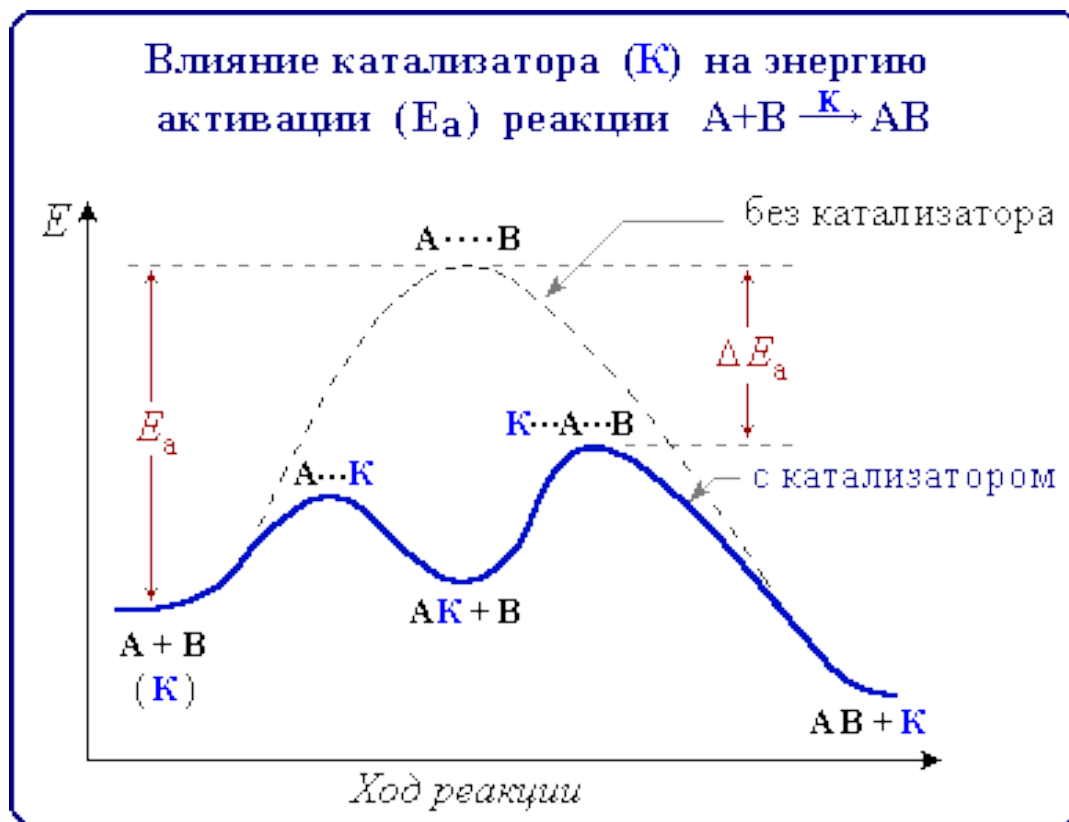


Уменьшение энергии активации этой реакции  $\Delta E_{\text{кат}} = 54 \text{ кДж/моль}$ , что вызывает ускорение в  $10^5$  раз.





# Гомогенный катализ





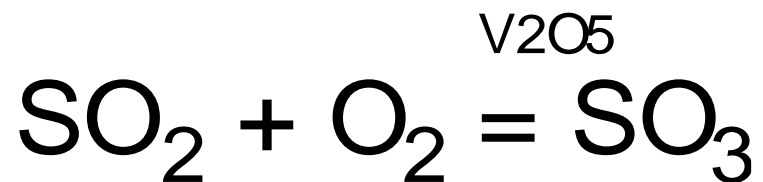
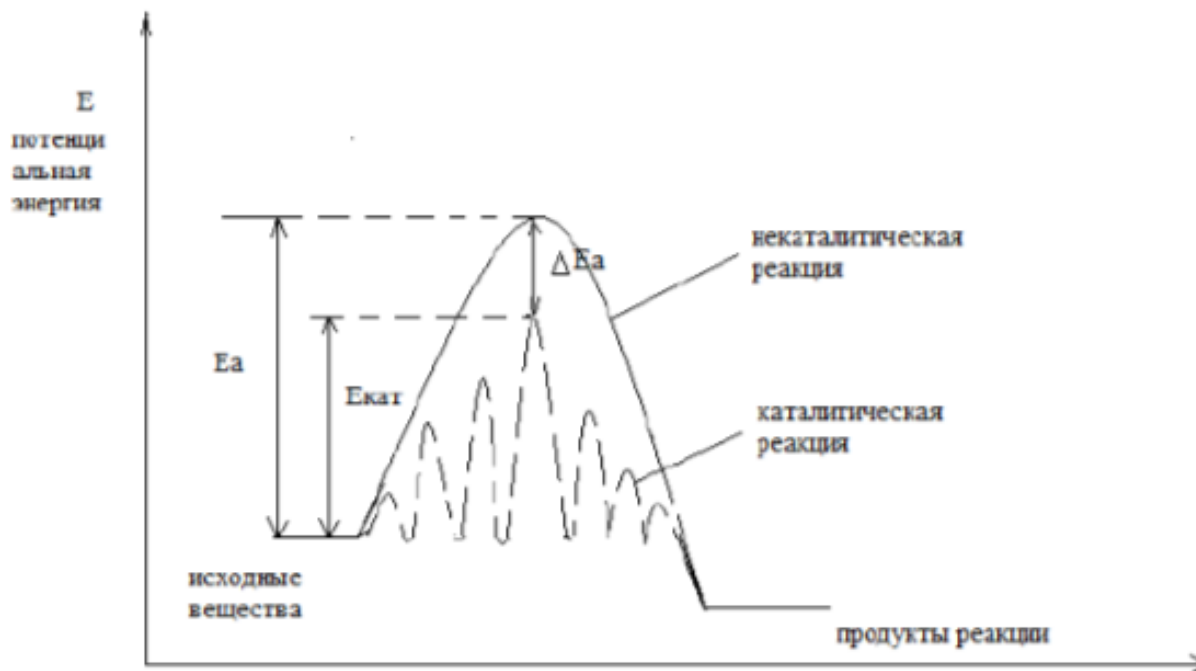
## *Теории катализа.*

### Теория промежуточных соединений (ТПС).

если медленную реакцию  $A + B = AB$  вести в присутствии катализатора  $K$ , то он вступает во взаимодействие с одним из исходных веществ, образуя непрочное промежуточное соединение:  $A + K = AK$ . Реакция протекает быстро, т.е. энергия активации этого процесса мала. Затем промежуточное соединение  $AK$  взаимодействует с другим исходным, при этом катализатор освобождается:  $AK + B = AB + K$ . Энергия активации этого процесса также мала, а поэтому реакция протекает с достаточной скоростью.



# Гетерогенный катализ





# ***Гетерогенный катализ***

## ***Теория промежуточных поверхностных соединений***

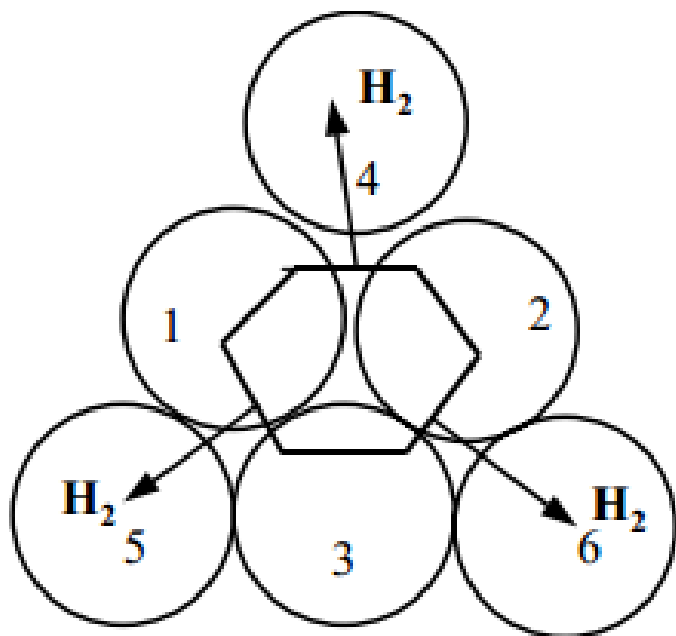
В основе объяснения механизма гетерогенного катализа лежит адсорбционная теория катализа. Согласно этой теории молекулы реагирующих веществ адсорбируются поверхностью катализатора, ее так называемыми активными центрами. В результате на поверхности катализатора создается повышенная концентрация этих веществ; это отчасти также приводит к ускорению реакции. Но главной причиной возрастания скорости реакции является снижение энергии активации вследствие образования поверхностных промежуточных соединений.



# Гетерогенный катализ

## Мультиплетная теория А.А. Баландина

- а) Катализатор должен подходить для реакции геометрически;
- б) Катализатор должен подходить для реакции энергетически.



Атомы 1,2,3 «держат» молекулу циклогексана, в то время, как атомы 4,5,6 «оттягивают» на себя атомы водорода. В каталитическом процессе участвует мультиплет из шести атомов катализатора





# ***Гетерогенный катализ***

## ***Теория активных ансамблей Н.И. Кобозева***

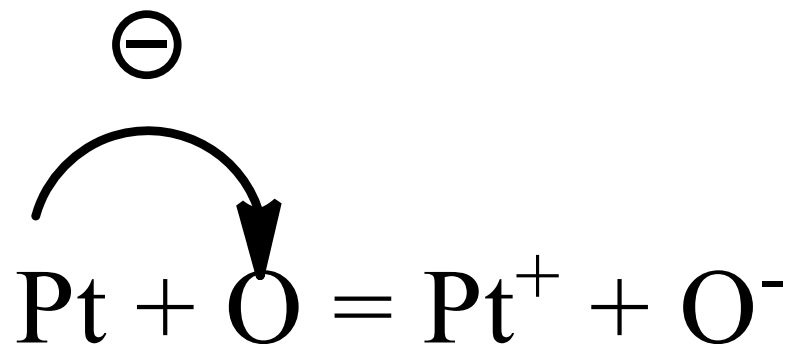
В соответствии с данной теорией активным центром является ассоциат атомов, называемый активным ансамблем. Атомы активного ансамбля могут мигрировать внутри определенной зоны поверхности катализатора – блока миграции



# ***Гетерогенный катализ***

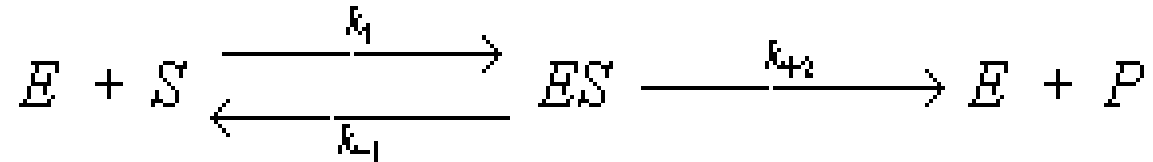
## ***Электронные теории катализа***

Катализатор содержит свободные или слабо связанные электроны, которые принимают участие в ОВР на поверхности раздела фаз. Мигрируя по поверхности заряженные ионы легко взаимодействуют.





# Ферментативный катализ



$$V = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]}$$

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad \text{константа Михаэлиса}$$

Порядок реакции по ферменту – первый, а порядок по субстрату меняется в зависимости от его концентрации от первого до нулевого. При низких концентрациях субстрата  $K_M \gg [S]$ :

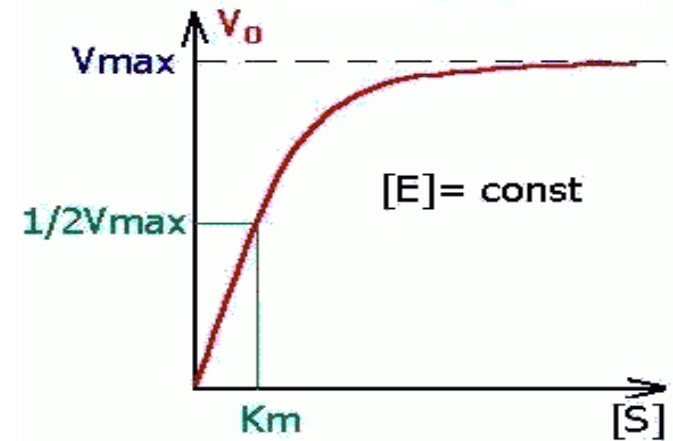
$$V = \frac{k_2}{K_m} [E]_0 [S]$$

При высоких  $K_M \ll [S]$ :

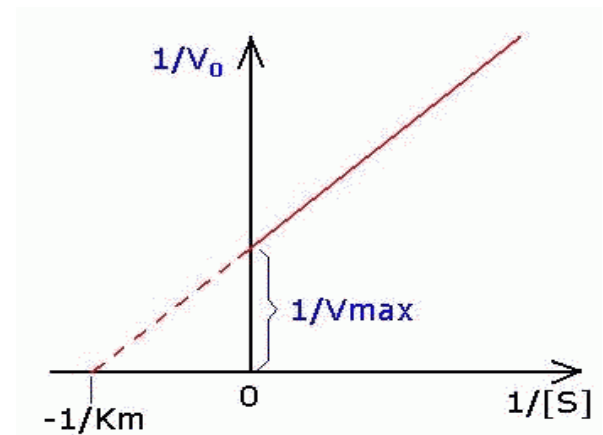
$$V = k_2 [E]_0$$



Физический смысл последнего уравнения состоит в том, что при больших концентрациях субстрата весь фермент входит в состав промежуточного фермент-субстратного комплекса, концентрация его достигает максимального значения. Поскольку лимитирующей стадией является распад промежуточного соединения, то при этом достигается максимальная скорость реакции.



Графическое выражение для скорости реакции в координатах Лайнуивера-Бэрка имеет вид прямой линии, отсекающей на оси X значение  $-1/K_m$ , а на оси Y- значение  $1/V_{max}$ :





# Механизм ферментативного катализа

## *Модель «ключ-замок»*



## *Модель индуцированного соответствия*





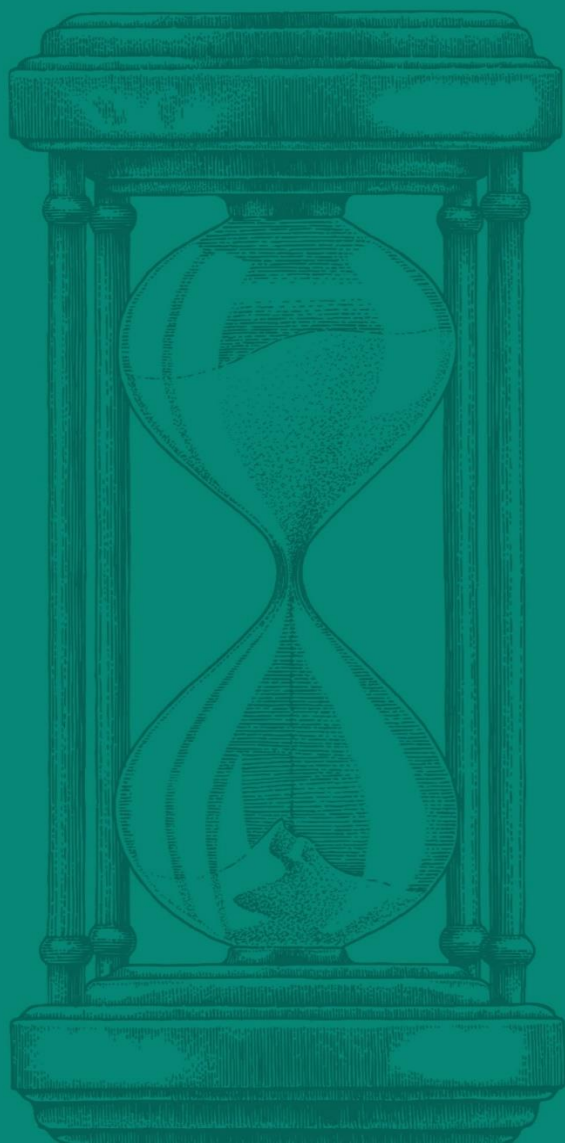
# Ингибиторы







ВОЛГОГРАДСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
МЕДИЦИНСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ



Благодарю  
за внимание!