

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.

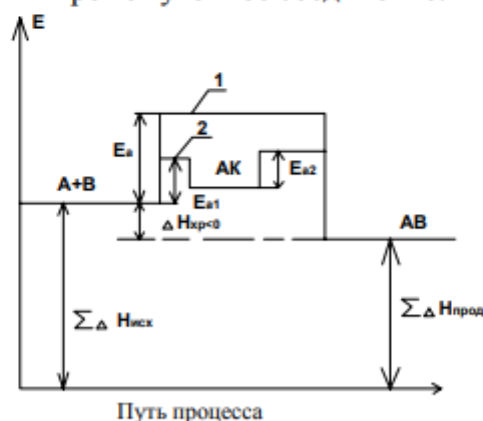
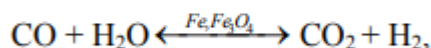


Рисунок 2.1 – Энергетическая диаграмма экзотермической реакции:

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.

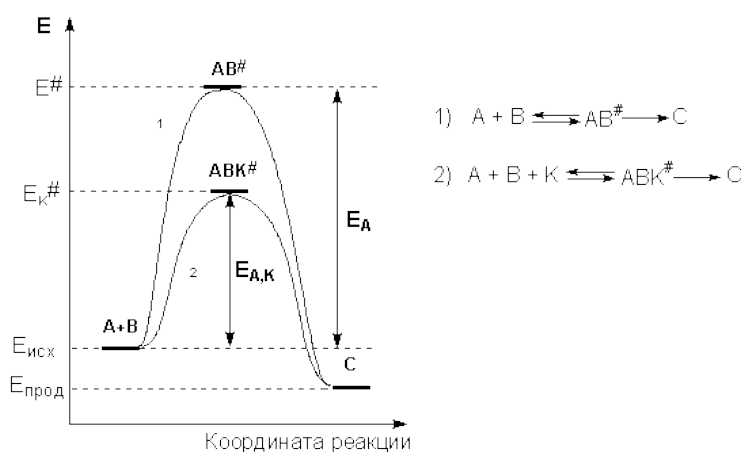


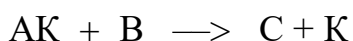
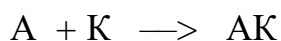
Рис. 1 Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).

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:

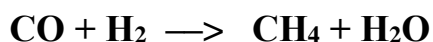


Гетерогенный катализ

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

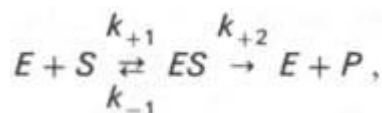
Ферментативный катализ – каталитические реакции, протекающие с участием ферментов – биологических катализаторов белковой природы. Ферментативный катализ имеет две характерные особенности:

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:



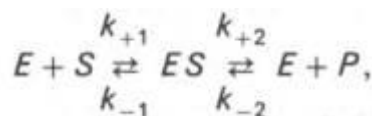
т.е. фермент E вступает во взаимодействие с субстратом S с образованием промежуточного комплекса ES, который далее распадается на свободный фермент и продукт реакции P. Математическая обработка на основе закона действующих масс дала возможность вывести уравнение, названное в честь авторов уравнением 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:

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

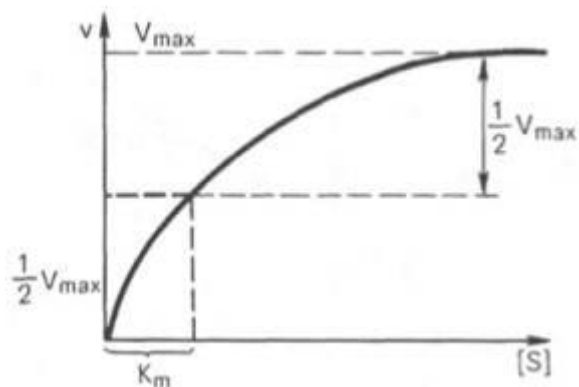


Рис. 2. Кривая уравнения Михаэлиса-Ментен: гиперболическая зависимость начальных скоростей катализируемой ферментом реакции от концентрации субстрата.

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 .