

# Лекция 12

## Каталлиз

# Катализ. Определения

- **Катализ** – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов.
- **Катализатор** – вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается.

## Катализатор:

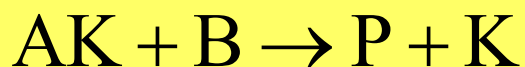
- участвует в реакции, образуя интермедиаты с реагентами
- в результате реакции **не расходуется**
- изменяет путь реакции и тем самым влияет на энергию активации
- **Не влияет** на термодинамические характеристики катализируемой реакции (в частности, на положение равновесия)

Основные качества катализаторов – активность и селективность

# Классификация каталитических реакций

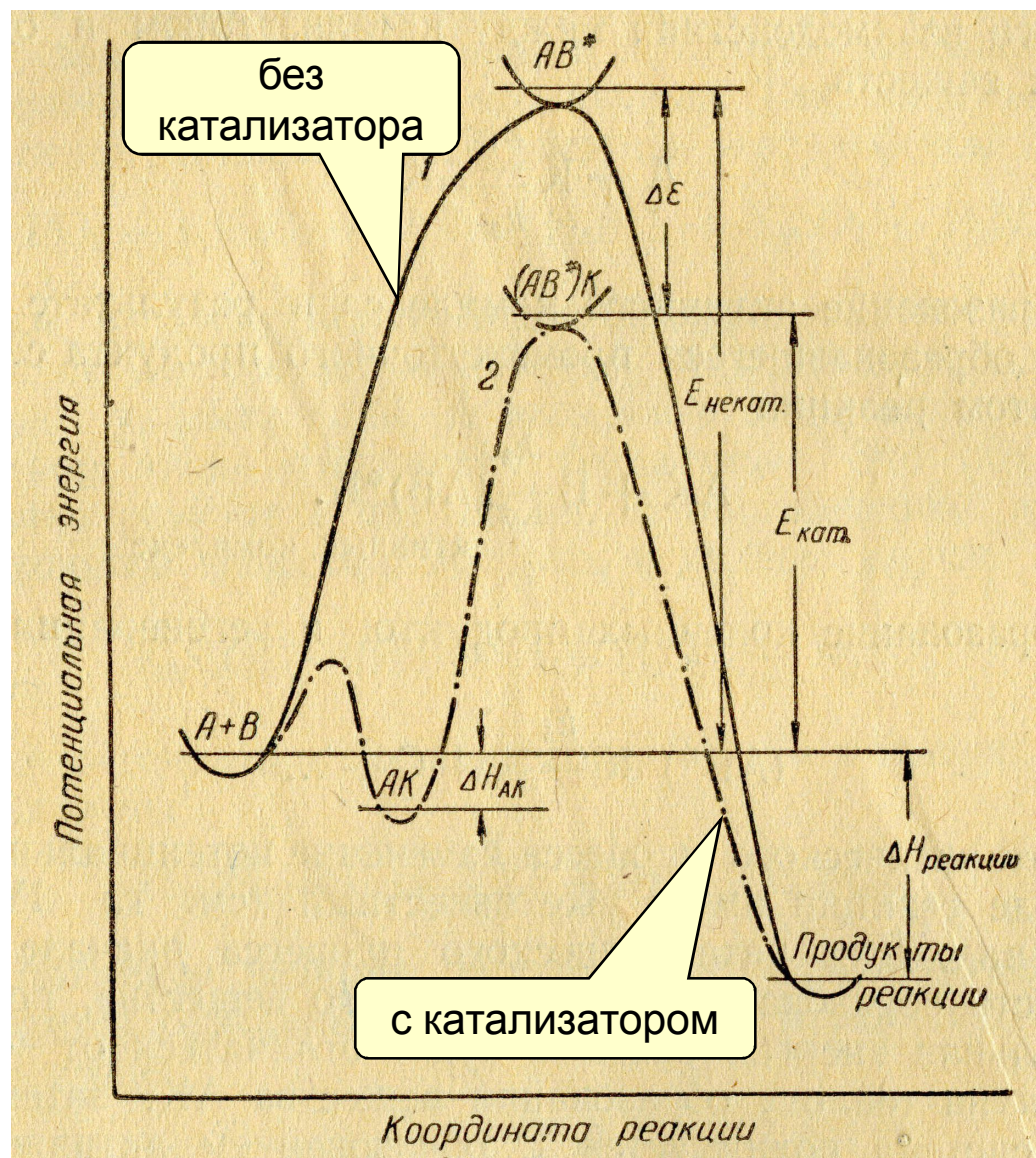
- **Гомогенные** – реагенты и катализатор находятся в одной фазе.
- **Гетерогенные** – реагенты и катализатор находятся в разных фазах. Реакция происходит на поверхности катализатора.
- **Ферментативные** – роль катализатора играет белок.
- **Автокатализ** – роль катализатора играет продукт реакции.

# Общая схема катализа



$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} \sim \exp\left(\frac{E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}}{RT}\right)$$

Выигрыш в скорости – 60 раз  
на каждые 10 кДж/моль  
при комнатной температуре

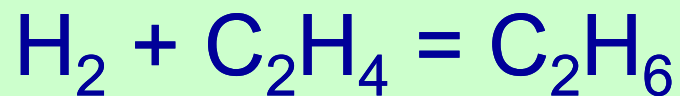


Энергетические профили реакции  $A + B \rightarrow P$

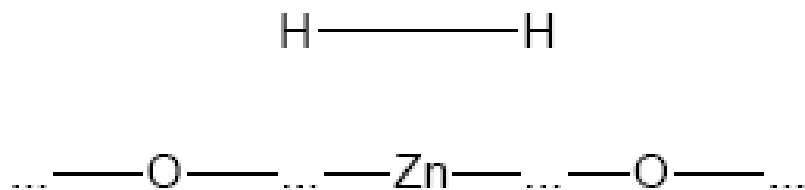
# Структурное и энергетическое соответствие

- **Структурное соответствие:**  
для эффективного образования интермедиатов структура катализатора (молекулы, поверхности или активного центра фермента) должна соответствовать структуре реагентов.
- **Энергетическое соответствие:**  
энергия связи катализатора с реагентом должна быть достаточно большой для эффективного связывания, но не слишком большой, чтобы комплекс «реагент-катализатор» легко превращался в продукты.

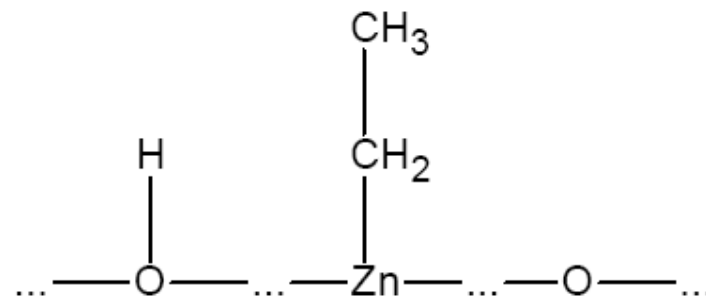
# Структурное соответствие. Пример



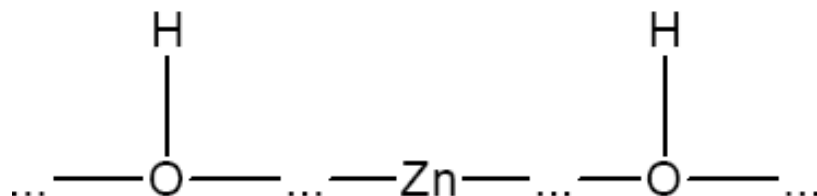
1)



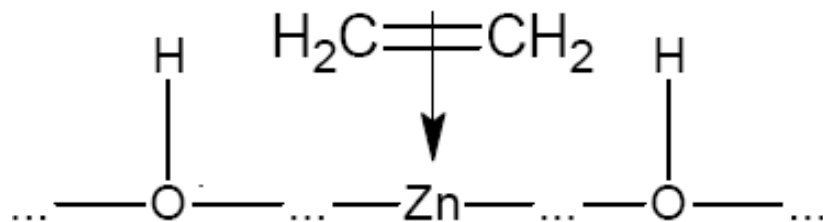
4)



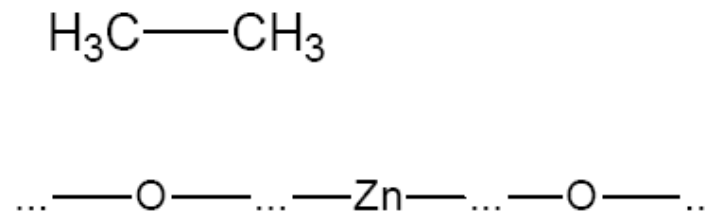
2)



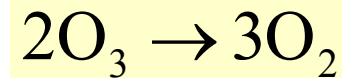
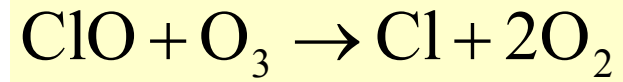
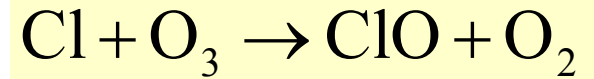
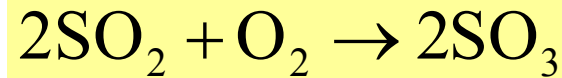
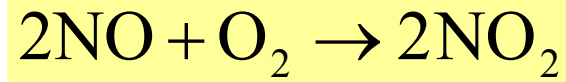
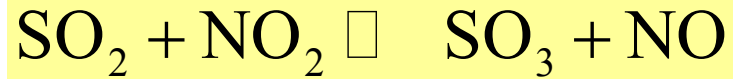
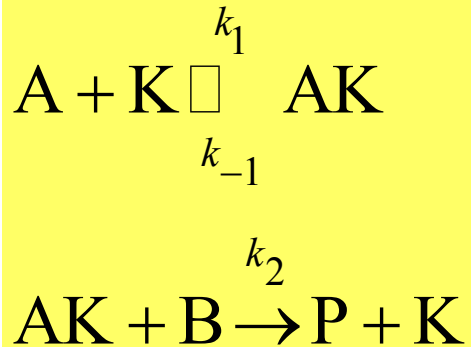
3)



5)



# Гомогенный катализ



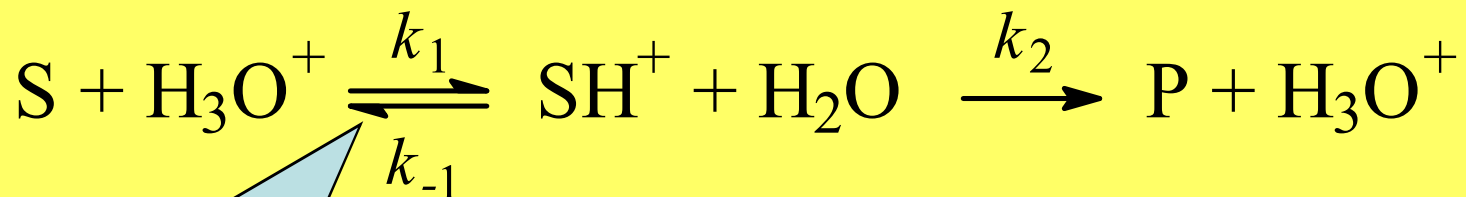
Квазистационарное приближение:  $d[AK]/dt = 0$

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_{-1} + k_2 [B]} [K]$$

Квазиравновесное приближение:  $k_{-1} \gg k_2$

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B][K]$$

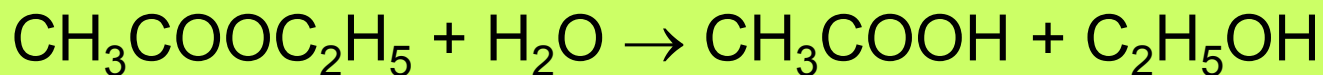
# Специфический кислотный катализ



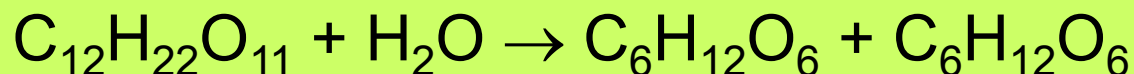
Быстрый перенос  
протона

Примеры:

1) Гидролиз сложных эфиров:



2) Гидролиз сахарозы:



квази-  
равновесие

$$K_b = \frac{[SH^+]}{[S][H_3O^+]}$$

$$r = k_2[SH^+] \approx K_b k_2[S][H_3O^+]$$

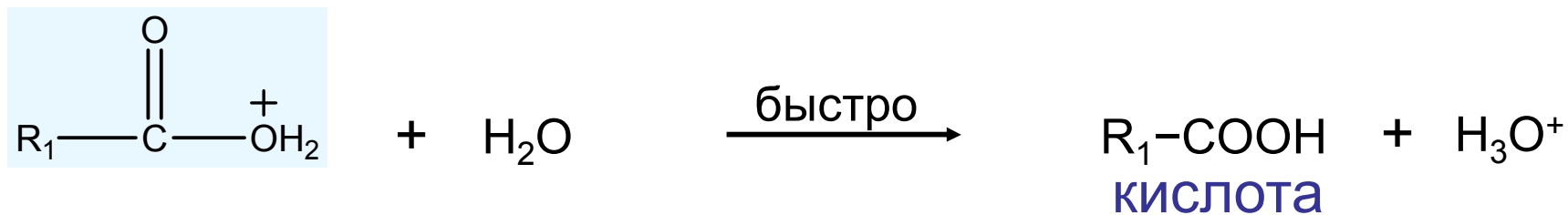
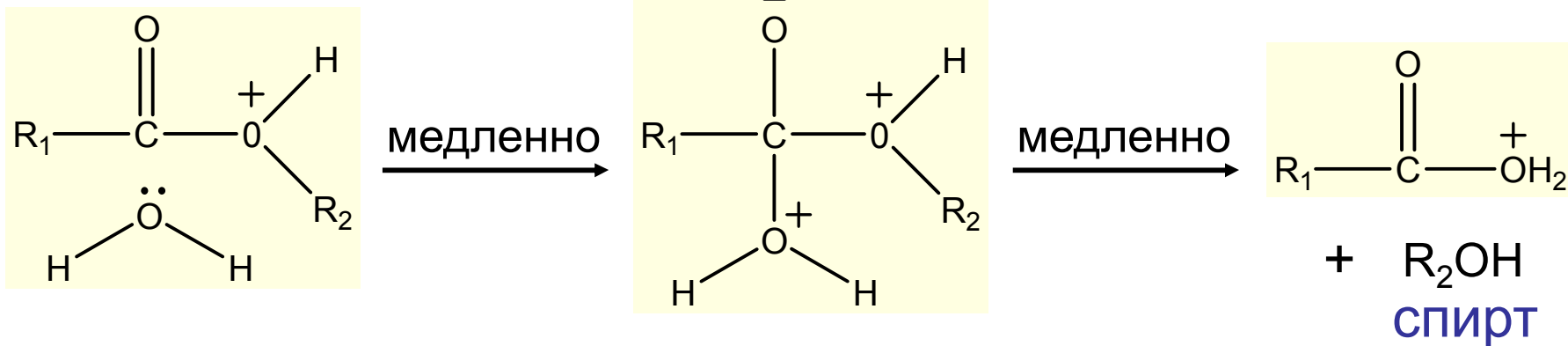
$$[S] + [SH^+] = [S]_0$$

$\Rightarrow$

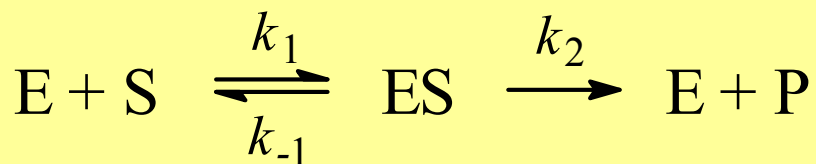
$$r = k[S]_0$$
$$k = \frac{k_2 K_b [H_3O^+]}{1 + K_b [H_3O^+]}$$



# Гидролиз сложного эфира



# Ферментативный катализ - 1



E – фермент  
S – субстрат  
P – продукт

Скорость образования продукта

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$$

Скорость образования ES равна скорости его разложения

$$k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$[E] = K_M \frac{[ES]}{[S]}$$

Константа Михаэлиса

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

Условие материального баланса

$$[E] + [ES] = [E]_0$$

Уравнение  
Михаэлиса-Ментен

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} = \frac{r_{\max}[S]}{K_M + [S]}$$

## Ферментативный катализ - 2

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} = \frac{r_{\max}[S]}{K_M + [S]}$$

$K_M$  характеризует **специфичность** фермента по отношению к субстрату (чем меньше  $K_M$ , тем больше специфичность)

Фермент	Субстрат	$K_M$ , мкмоль/л
Карбоангидраза	CO <sub>2</sub>	8 000
Пируват-карбоксилаза	Пируват	400
Пируват-карбоксилаза	АТФ	60
Аргинин-тРНК-синтетаза	т-РНК	0.4

# Ферментативный катализ - 3

$$r = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]} = \frac{r_{\max} [S]}{K_M + [S]}$$

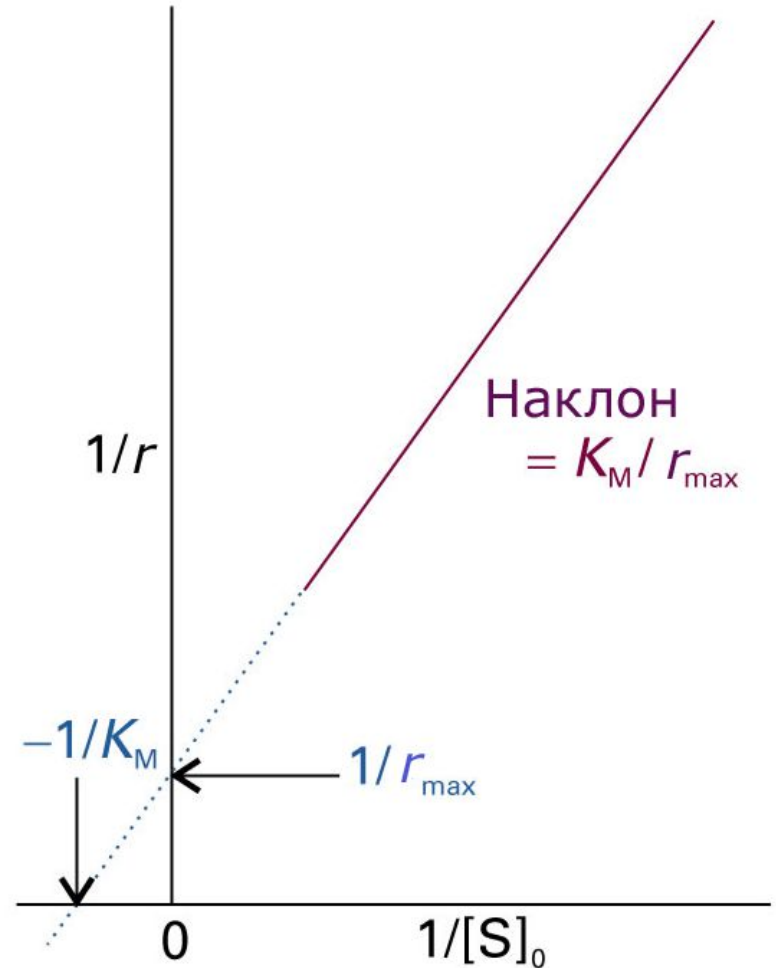
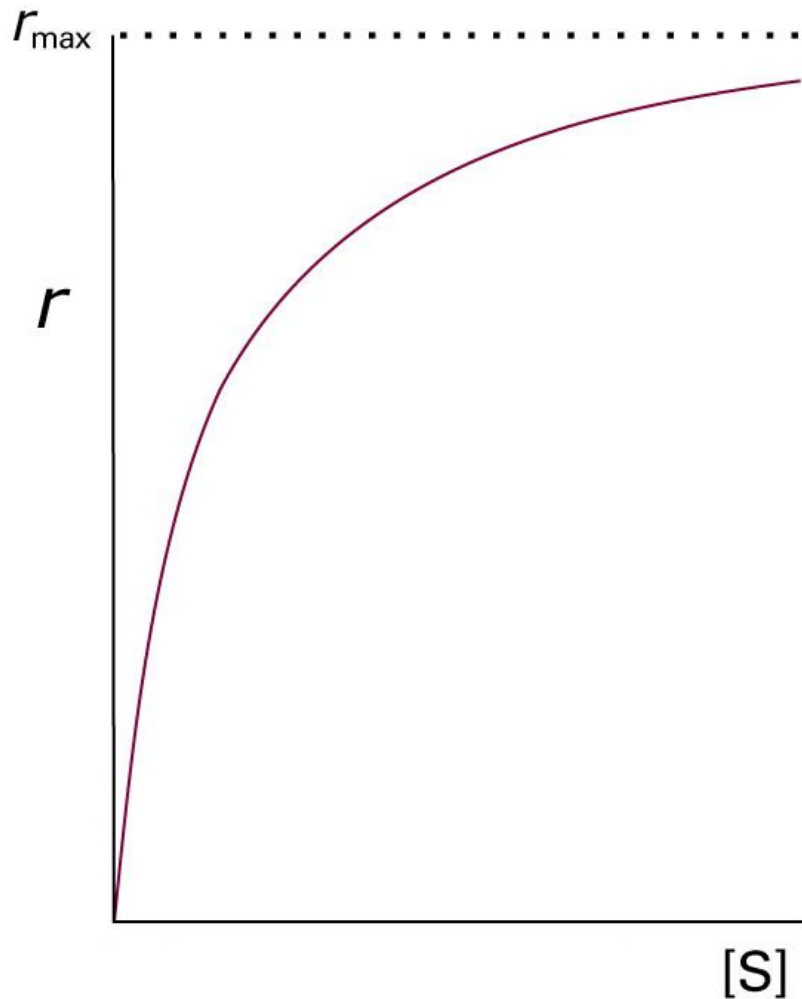
$k_2$  – число оборотов – характеризует **активность** фермента (чем больше  $k_2$ , тем выше активность)

Фермент	$k_2, c^{-1}$
Карбоангидраза	600 000
Ацетилхолин-эстераза	25 000
Пенициллиназа	2 000
Химотрипсин	100
ДНК полимераза I	15
Лизоцим	0.5

# Ферментативный катализ - 4

$$r = \frac{r_{\max} [S]}{K_M + [S]}$$

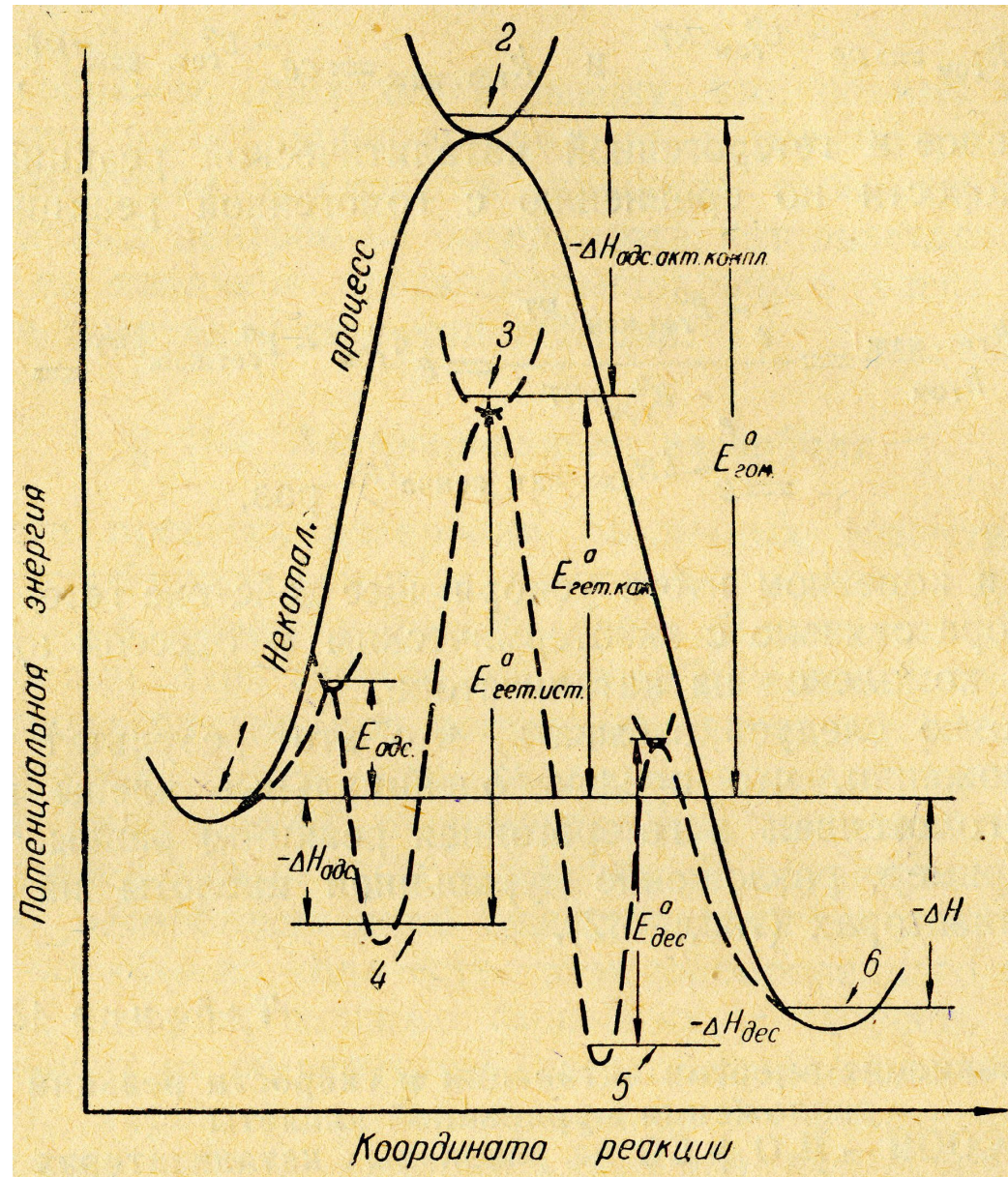
$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{K_M}{r_{\max}} \frac{1}{[S]}$$



# Гетерогенный катализ - 1

## Основные стадии:

- 1) **диффузия** вещества к поверхности катализатора;
- 2) обратимая **адсорбция** вещества на поверхности;
- 3) **реакция** на поверхности;
- 4) обратимая **десорбция** продуктов с поверхности;
- 5) **диффузия** продуктов реакции от поверхности в объем.



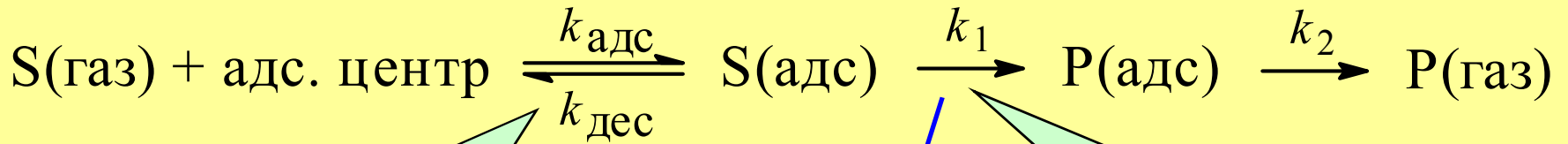
# Гетерогенный катализ - 2

## Энергии активации

Реакция	Катализатор	$E_{\text{гомо}}$ , кДж/моль	$E_{\text{гетеро}}$ , кДж/моль
$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$	Pt	180	60
$2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	W	330	160
	Fe		175
	Os		200
$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$	Pt	330	230
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	Pt	250	63

# Гетерогенный катализ - 3

## Кинетика



квазиравновесие  
(изотерма Ленгмюра)

лимитирующая  
стадия

$$\theta_S = \frac{K_{L,S} p_S}{1 + K_{L,S} p_S + K_{L,P} p_P}$$

Степень  
заполнения

$$r = k_1 \theta_S = \frac{k_1 K_{L,S} p_S}{1 + K_{L,S} p_S + K_{L,P} p_P}$$

I порядок

Если  $K_{L,S} p_S \ll 1$ ,  $K_{L,P} p_P \ll 1$ , то

$$r = k_1 K_{L,S} p_S$$

Если  $K_{L,P} p_P \ll 1 \ll K_{L,S} p_S$ , то

$$r = k_1$$

0 порядок



