

# Катализ. Цепные реакции

Лекция 11 по курсу «Общая и неорганическая химия»

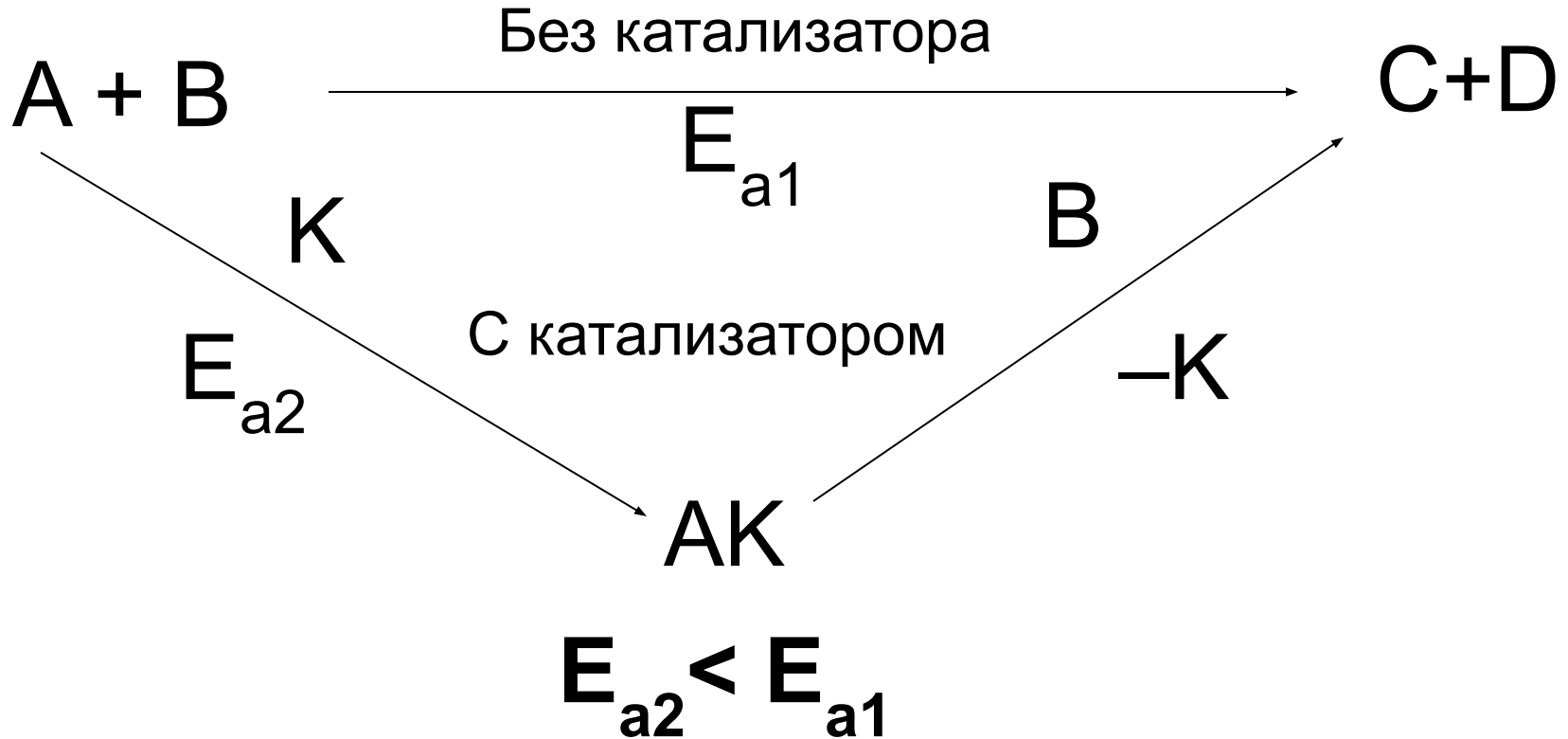


# Что такое катализатор?

- Вещество, **ускоряющее** химическую реакцию, но само при этом **не расходующееся**
- \*\*\*Это не значит, что катализатор не участвует в реакции!\*\*\* Участвует, и еще как!
- Кроме *положительного катализа* (ускорение), существует *отрицательный (ингибирование)*
- Катализ бывает **гомогенный** (катализатор в одной фазе с реагентами) и **гетерогенный** (катализатор и реагенты в разных фазах)

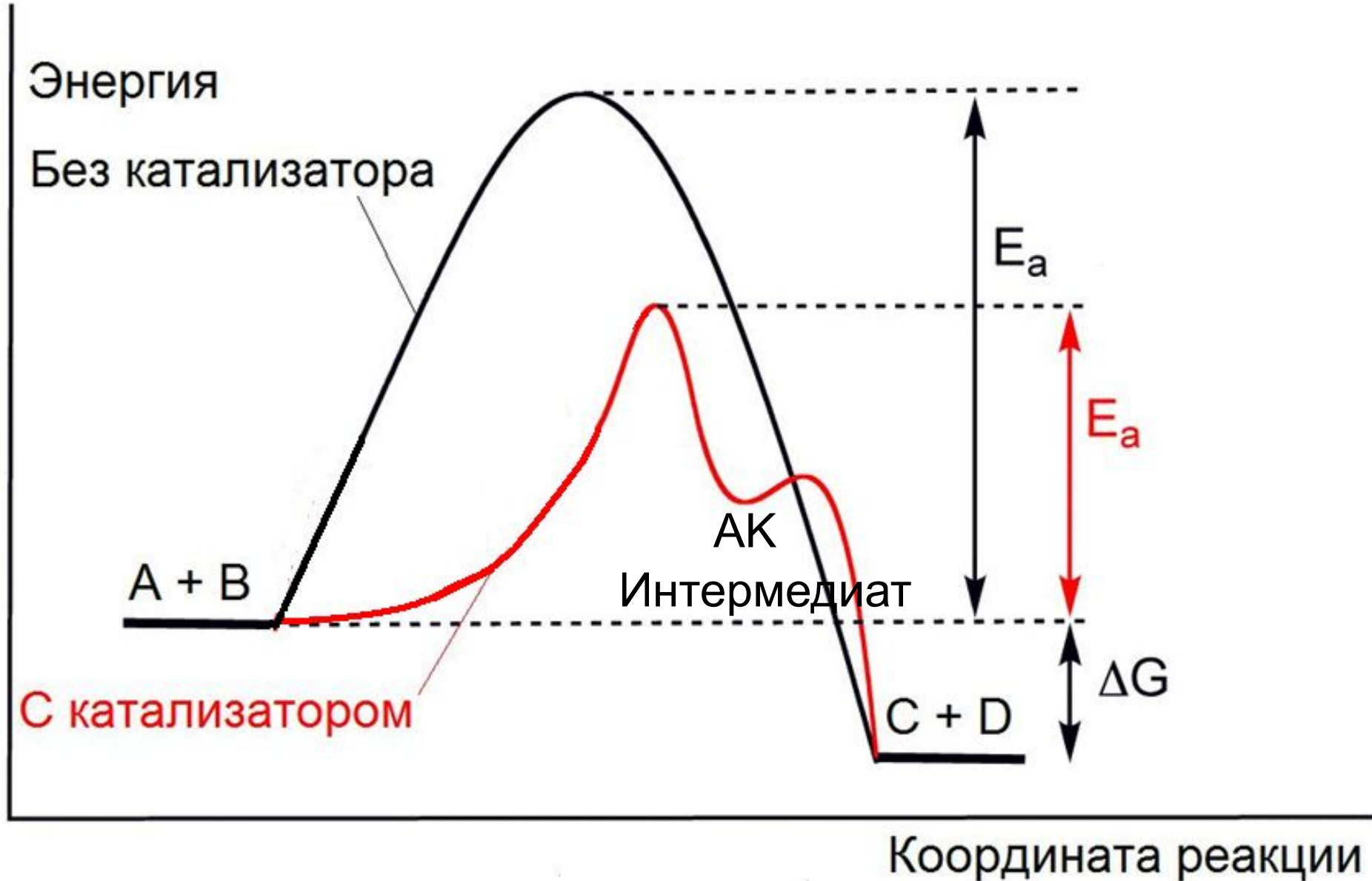
# Как работает катализатор?

(упрощенная схема)



Роль катализатора – образование **промежуточных соединений** с реагентами, происходящее с меньшей  $E_a$ , чем исходная реакция (другие переходные состояния)

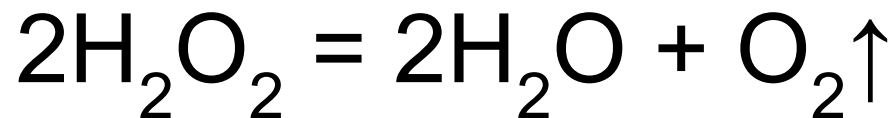
# Катализ с точки зрения энергии



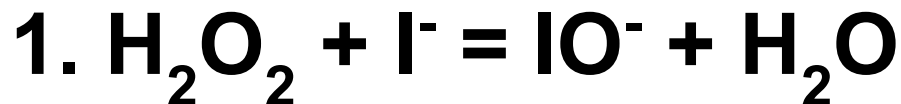
# Важные замечания

- Катализатор **одинаково** ускоряет как прямую, так и обратную реакцию. Поэтому он **не смещает** химического равновесия, а лишь ускоряет его достижение.
- Тепловой эффект каталитической реакции **такой же**, как без катализатора!
- Каталитические *яды* *отравляют катализатор* (лишают его активности), образуя **более прочные** соединения с ним, чем исходные вещества

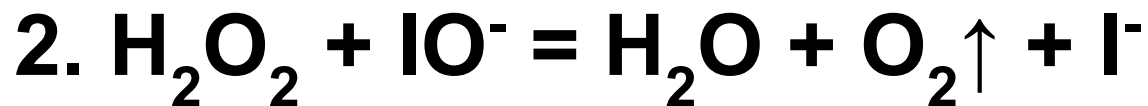
# Гомогенный катализ



Катализируется йодид-ионами



Исходное    Катали-    Интер-    Продукт  
вещество    затор    медиат

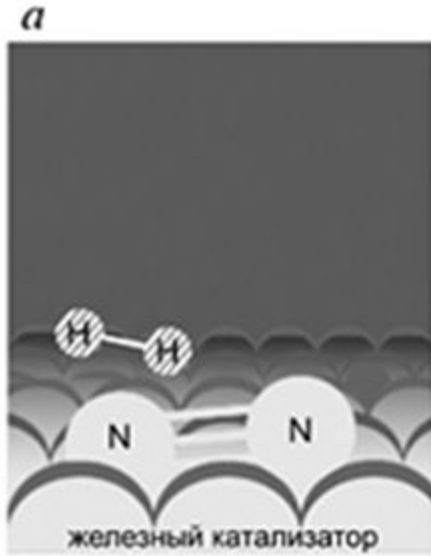
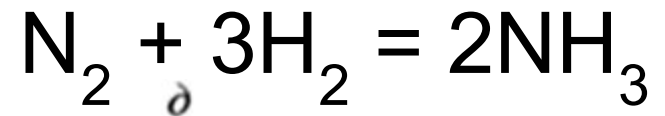


Исходное    Интер-    Продукт    Продукт    Катали-  
вещество    медиат          затор

Если 1 – лимитирующая стадия, то:

$$v = k\text{C}(\text{H}_2\text{O}_2)\text{C}(\text{I}^-)$$

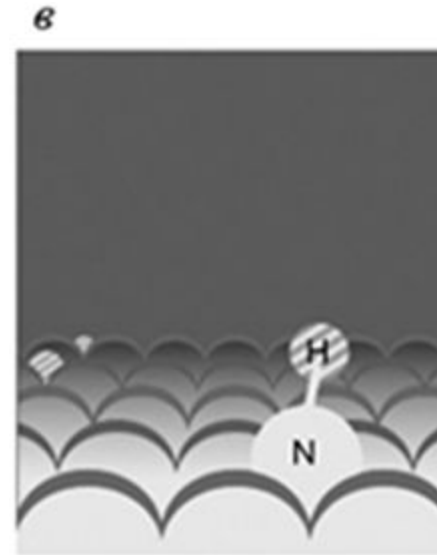
# Особенности гетерогенного катализа



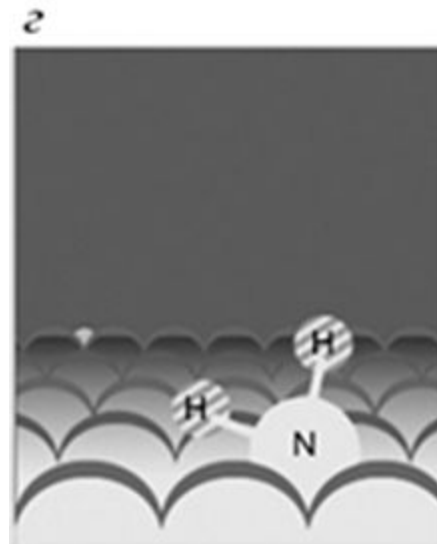
Адсорбция на поверхности катализатора



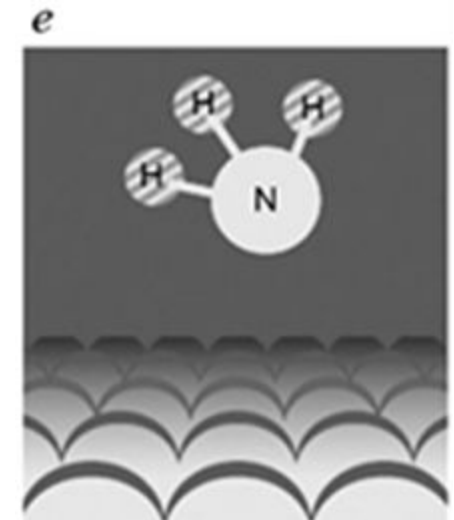
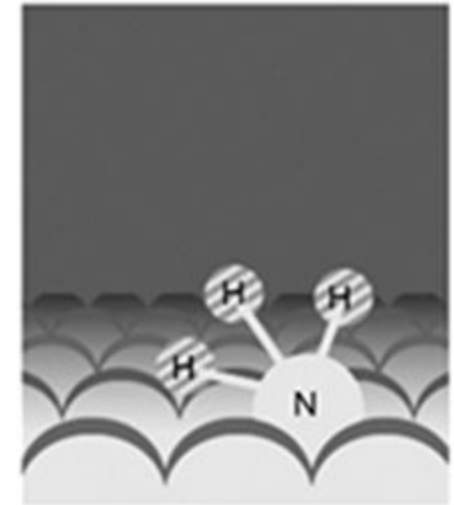
Разрыв или ослабление старых связей



Образование новых связей



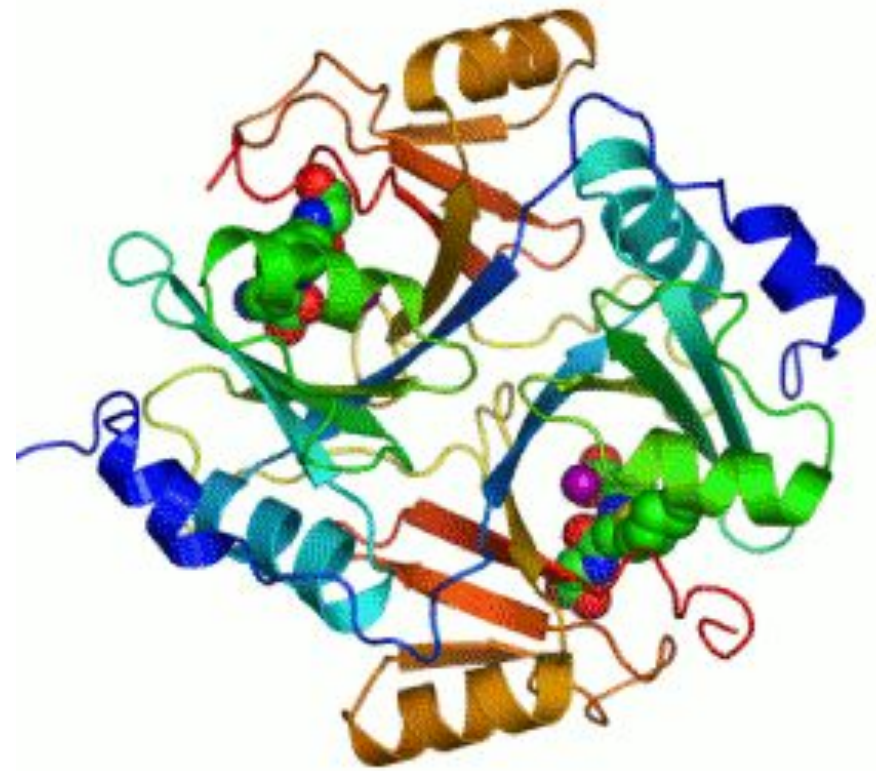
Десорбция молекул продукта реакции и освобождение поверхности катализатора



# Ферменты

По химической природе – белки

## Особенности ферментативного катализа



- Высочайшая селективность
- Очень мягкие условия и высокая скорость
- Скорость вначале растет с температурой, но затем начинает падать

Причина?

**Денатурация белка!**



# Модель

## «ключа и замка»

**Идея:** фермент и субстрат идеально подходят друг к другу по форме (как ключ к замку)

### Стадия 1



Субстрат входит в активный центр фермента

# Модель

## «ключа и замка»

Взаимодействие в комплексе фермент-субстрат происходит за счет:

Водородных связей

Электростатического притяжения

И т.д.

**Стадия 2**

При связывании субстрата фермент слегка изменяет форму



Комплекс фермент-субстрат

# Модель

## «ключа и замка»

Продукты реакции слабее удерживаются в комплексе с ферментом, чем исходные вещества

**Стадия 3**



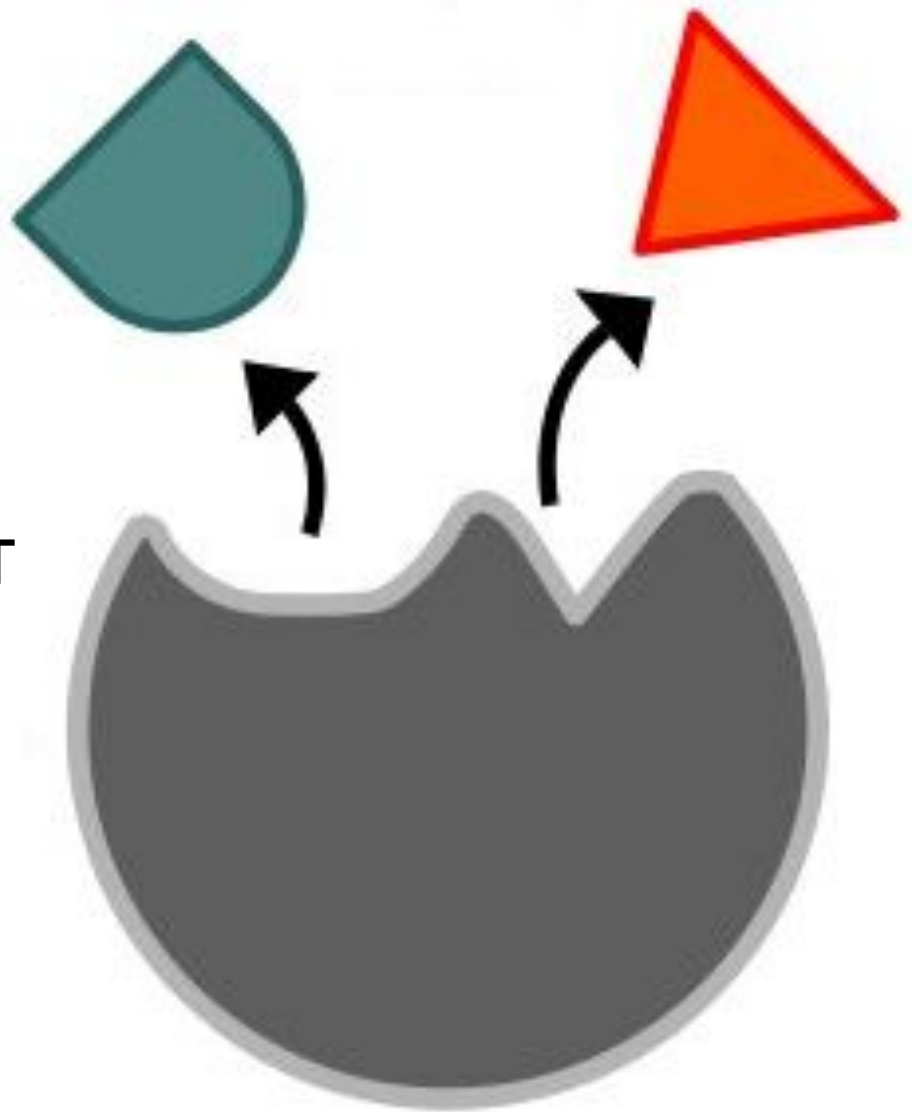
Комплекс  
фермент-продукты

# Модель

## «ключа и замка»

После удаления  
продуктов активный  
центр восстанавливает  
исходную форму и  
снова готов к  
повторению стадии 1

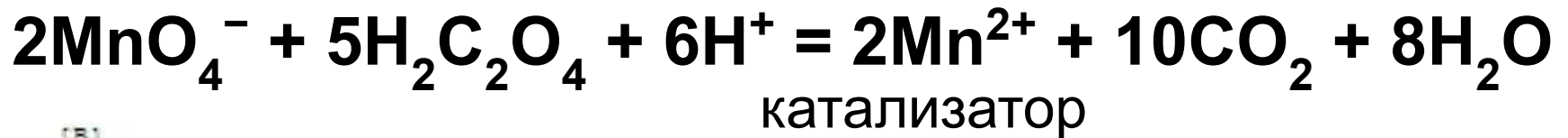
**Стадия 4**



Продукты удаляются  
из активного центра

# Автокатализ

Автокаталитическая реакция: в качестве катализатора выступает один из продуктов

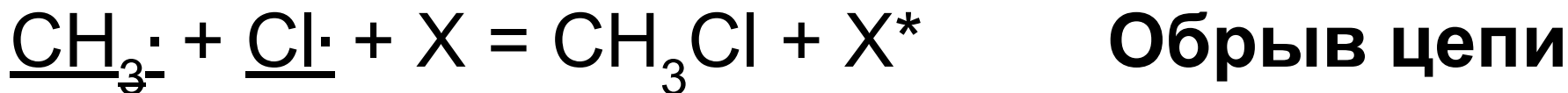
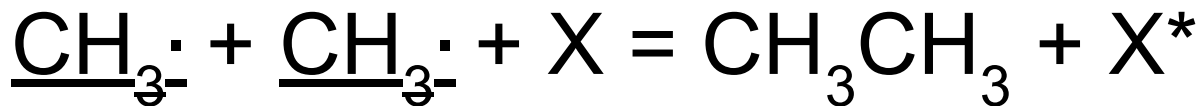
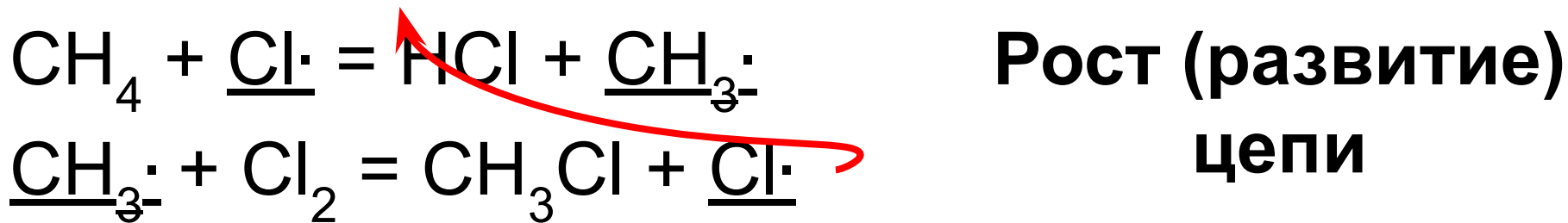


Зависимость концентрации продуктов от времени при автокатализе

# Цепные реакции

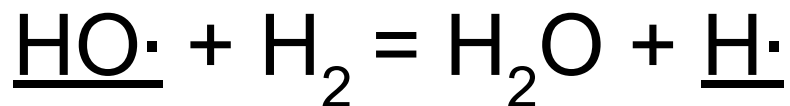
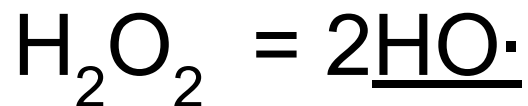
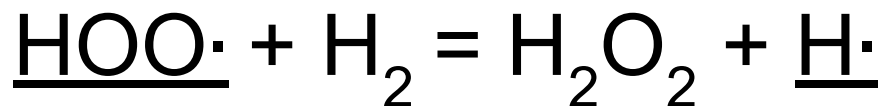
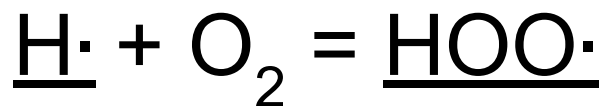
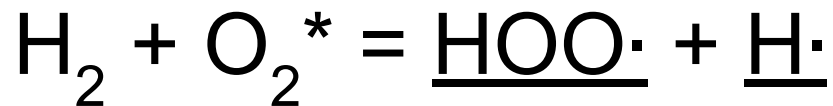
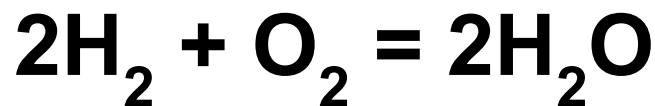
- Изучены Н.Семеновым и Р.Хиншелвудом в 30-е годы XX века на примере окисления паров белого фосфора
- Особенности
  - одна активная частица вызывает целый каскад (цепочку) превращений
  - скорость реакций зависит от формы сосуда и наличия инертных примесей
  - при очень высоких концентрациях скорость падает
- Большинство реакций горения – цепные

# Неразветвленная радикальная цепная реакция



$\text{X}^*$  – частица в возбужденном состоянии

# Разветвленная радикальная цепная реакция



**Рост (развитие)  
цепи**

**Обрыв цепи  
(пример)**