

Катализ. Цепные реакции

Лекция 11 по курсу «Общая и неорганическая химия»

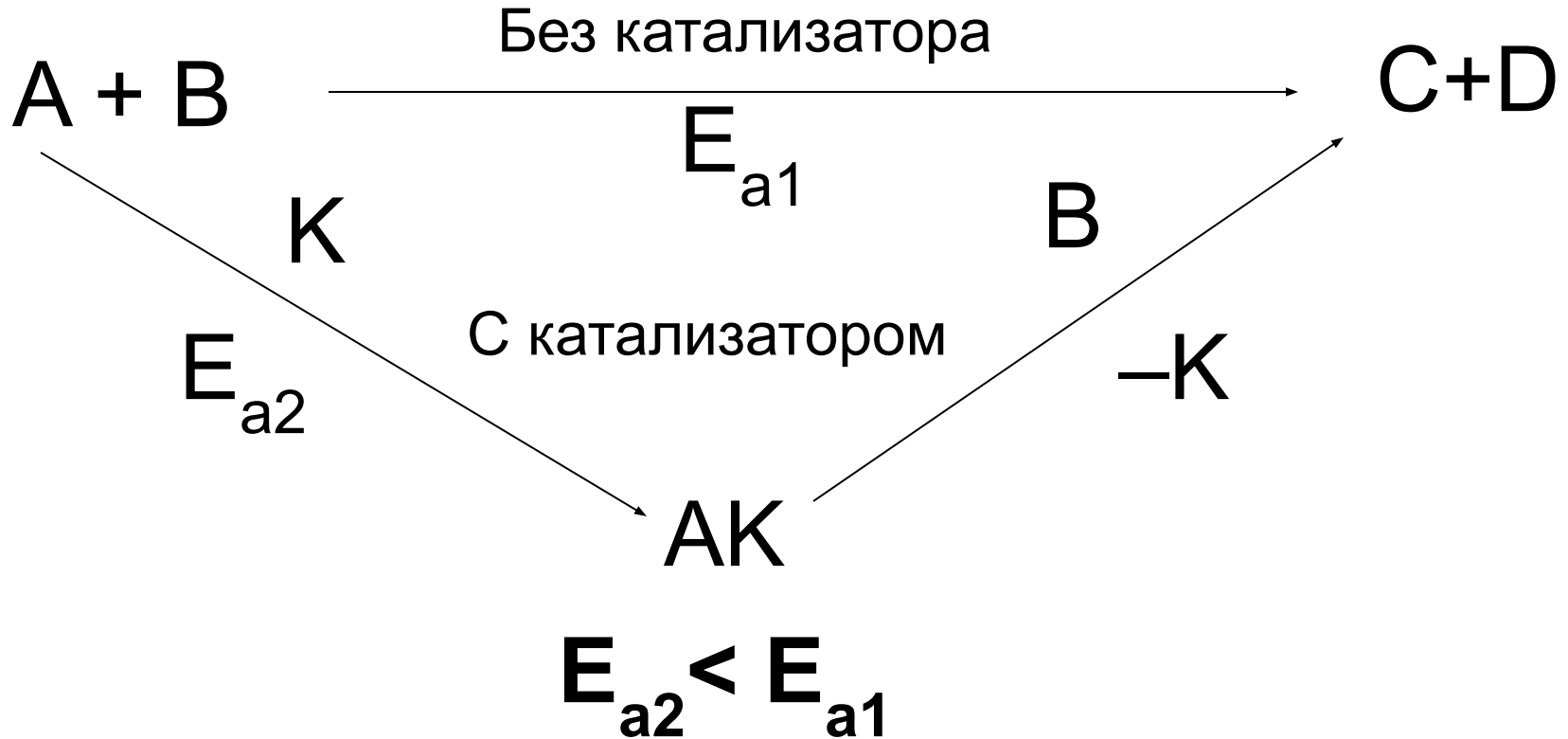


Что такое катализатор?

- 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)

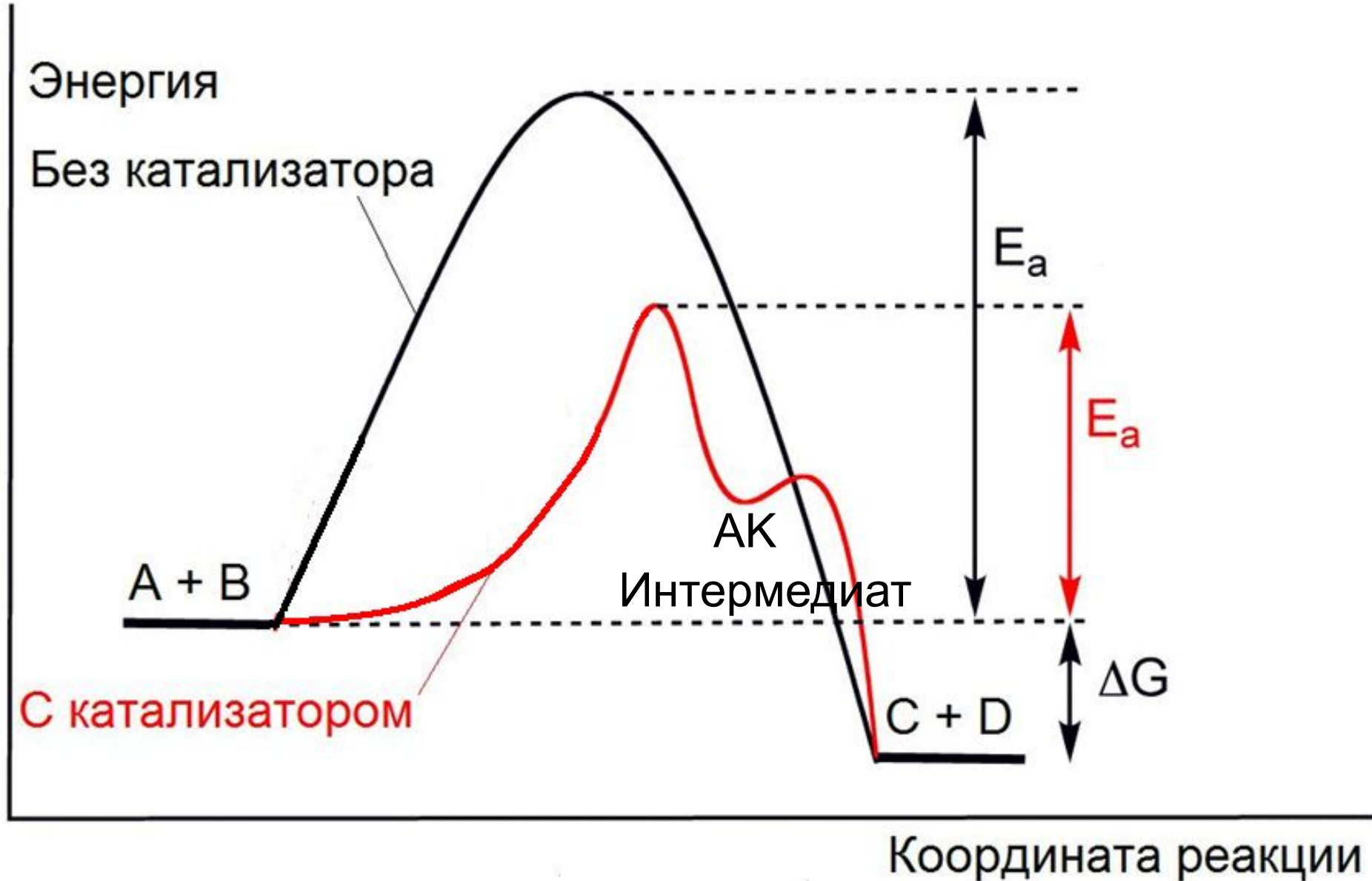
Как работает катализатор?

(упрощенная схема)



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

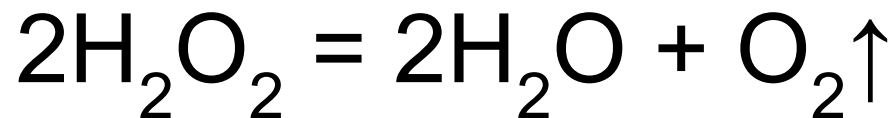
Катализ с точки зрения энергии



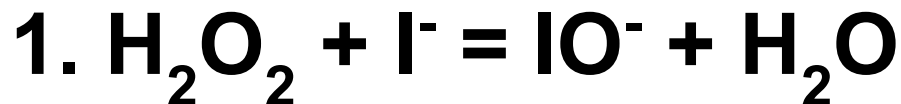
Важные замечания

- 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

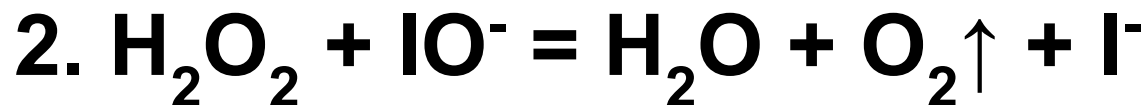
Гомогенный катализ



Катализируется йодид-ионами



Исходное вещество Катализатор Интер-медиа́т Продукт

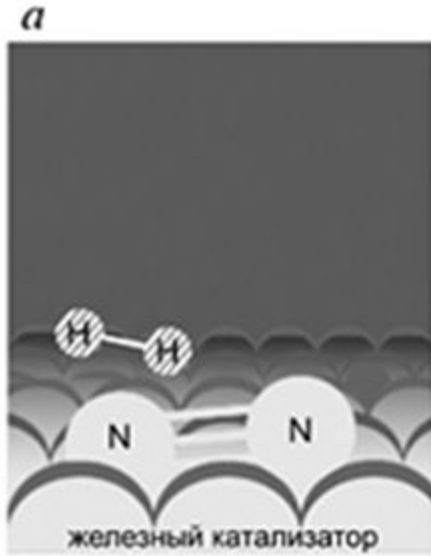
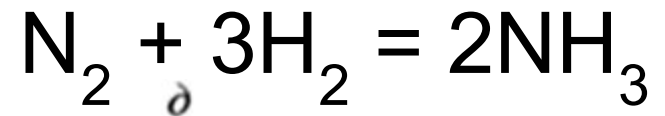


Исходное вещество Интер-медиа́т Продукт Продукт Катализатор

Если 1 – лимитирующая стадия, то:

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

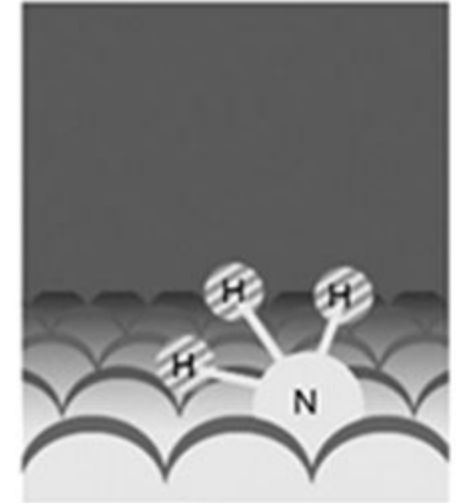
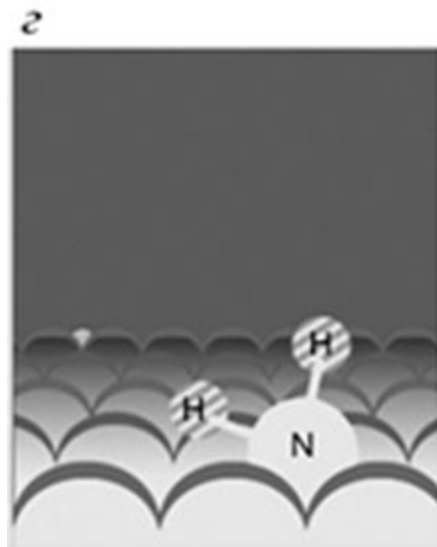
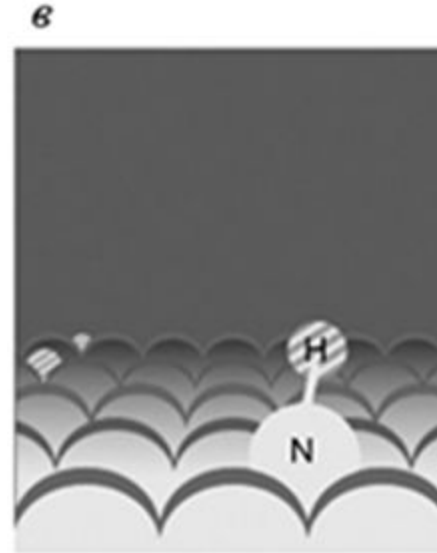
Особенности гетерогенного катализа



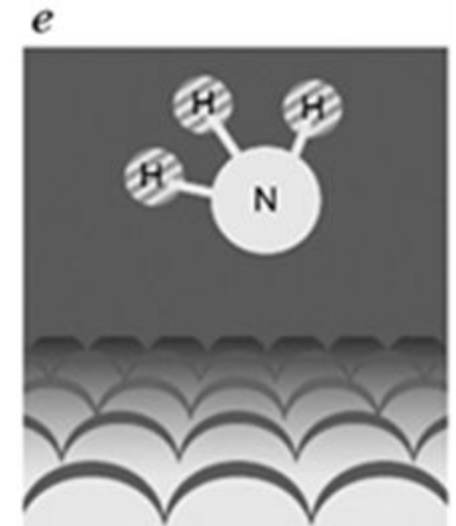
Адсорбция на поверхности катализатора



Разрыв или ослабление старых связей



Образование новых связей

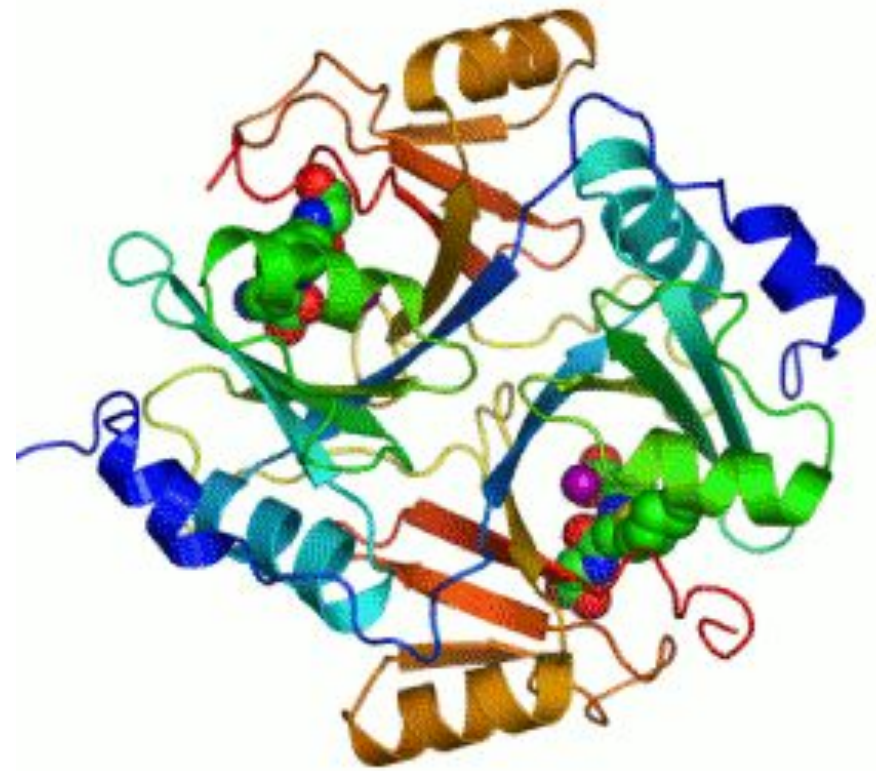


Десорбция молекул продукта реакции и освобождение поверхности катализатора

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



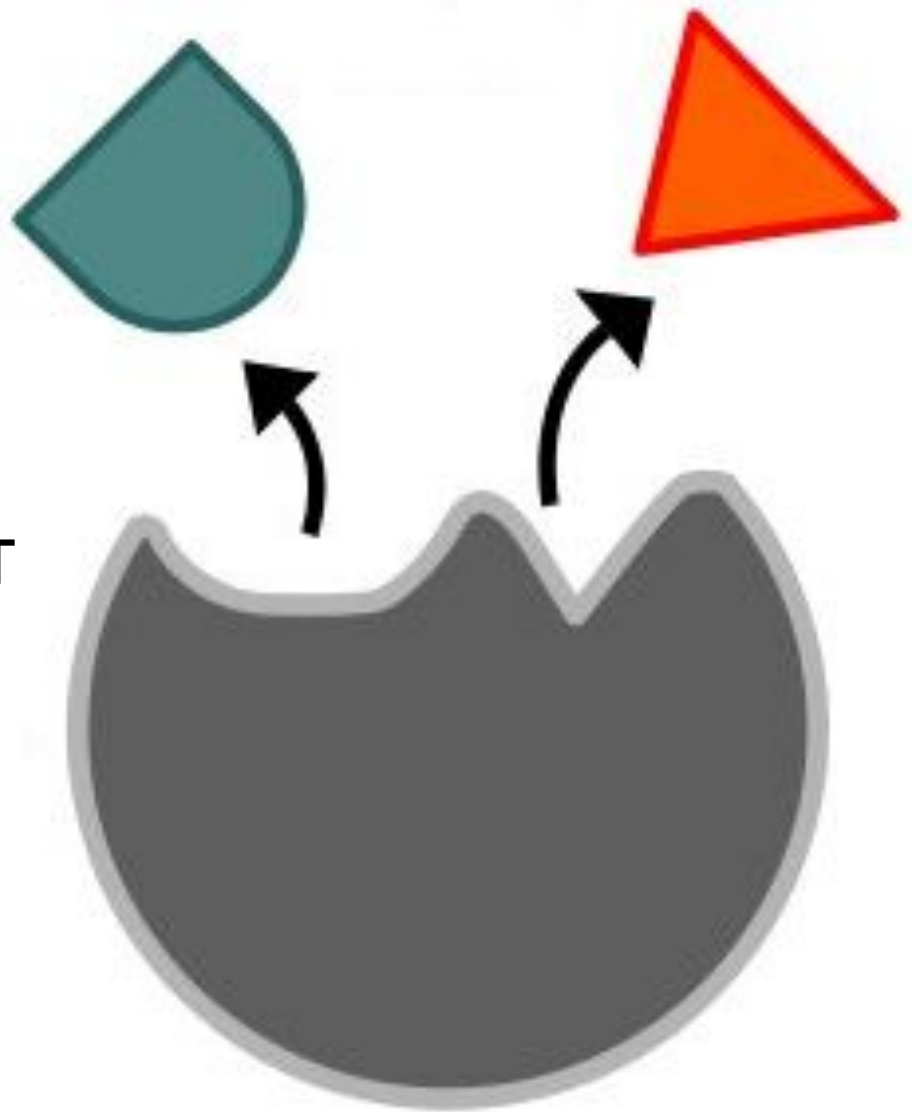
Комплекс
фермент-продукты

Модель

«ключа и замка»

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

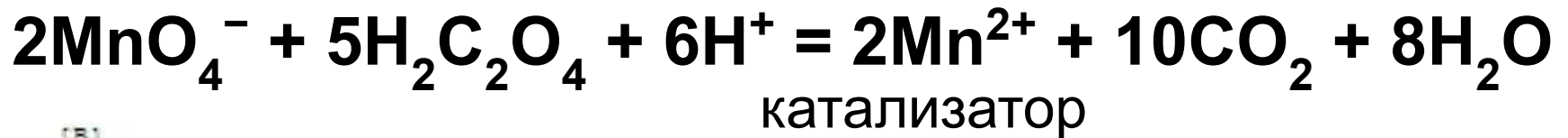
Стадия 4



Продукты удаляются
из активного центра

Автокатализ

Автокаталитическая реакция: в качестве катализатора выступает один из продуктов

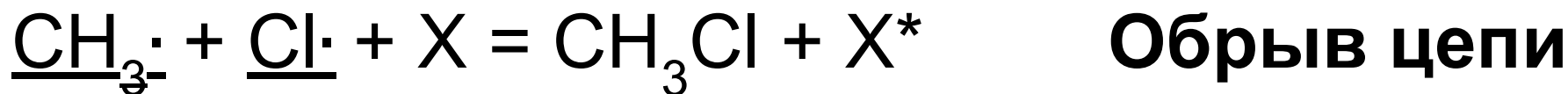
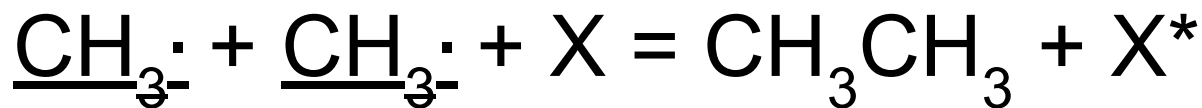
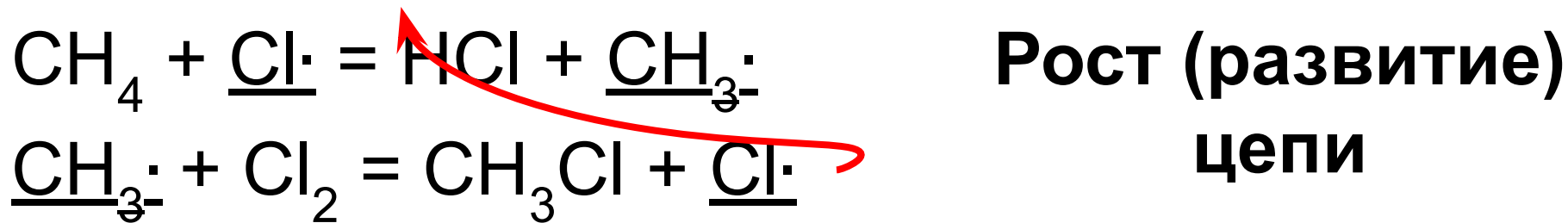


Зависимость концентрации продуктов от времени при автокатализе

Цепные реакции

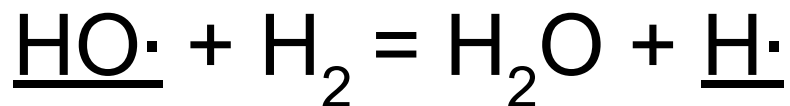
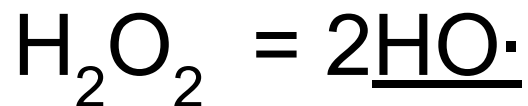
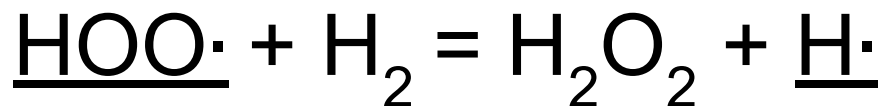
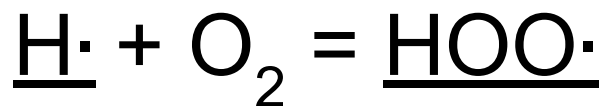
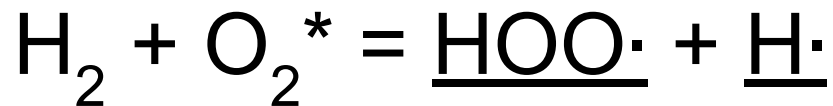
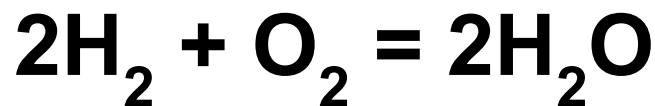
- Изучены Н.Семеновым и Р.Хиншелвудом в 30-е годы XX века на примере окисления паров белого фосфора
- Особенности
 - одна активная частица вызывает целый каскад (цепочку) превращений
 - скорость реакций зависит от формы сосуда и наличия инертных примесей
 - при очень высоких концентрациях скорость падает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

Неразветвленная радикальная цепная реакция



X^* – частица в возбужденном состоянии

Разветвленная радикальная цепная реакция



**Рост (развитие)
цепи**

**Обрыв цепи
(пример)**