

ОСНОВЫ современного катализа

Профессор ИШХБМТ, д.х.н.
Алексей Николаевич Пестряков

Определения

- **Катализ** – **изменение** скорости химической реакции в присутствии катализаторов.
- **Катализатор** – вещество, участвующее в реакции и изменяющее её скорость, но **не расходуется в результате реакции**.

Ингибиторы - катализаторы, замедляющие скорость реакции

История развития представлений о катализе

1. Март 1835 г. Йёнс Якоб Берцелиус

Представление о «каталитической силе», которая «эманируется катализатором и пробуждает в реагентах дремлющее в них сродство», но сам катализатор в реакцию не вступает

2. 1836 г. Майкл Фарадей – «физическая теория катализа»

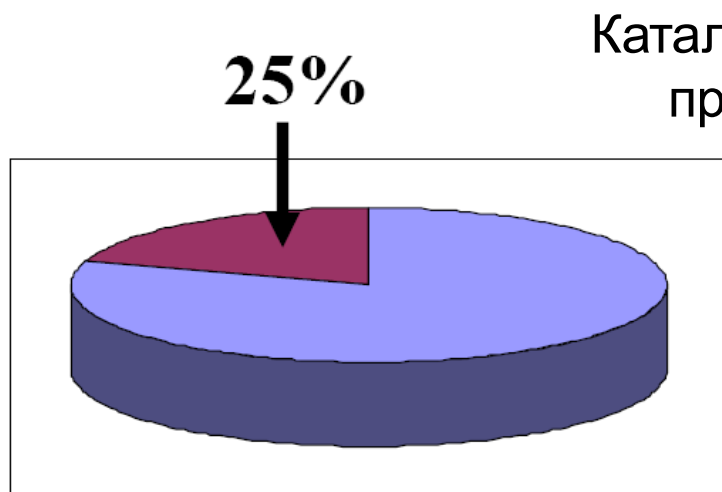
Реакция происходит благодаря «сгущению» газов вблизи поверхности катализатора (нет химического взаимодействия с катализатором)

3. 1837 г. Де ла Рив – «химическая теория катализа»

Катализатор химически взаимодействует с реагентами, затем восстанавливает свое исходное состояние

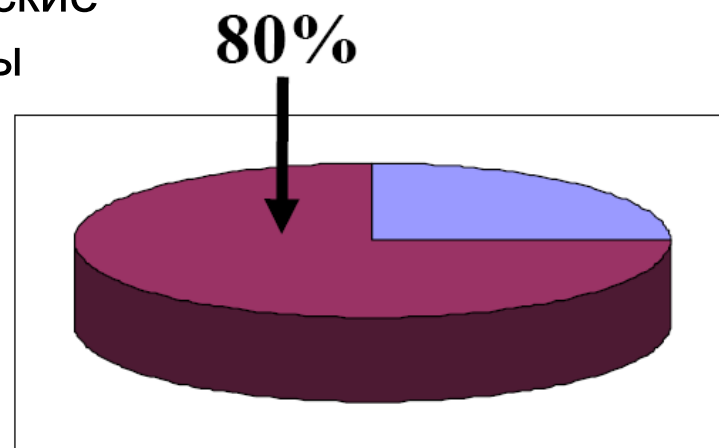
Катализ – понятие, которое самым полным образом характеризует суть химии.

проф. Richard Zare (США)



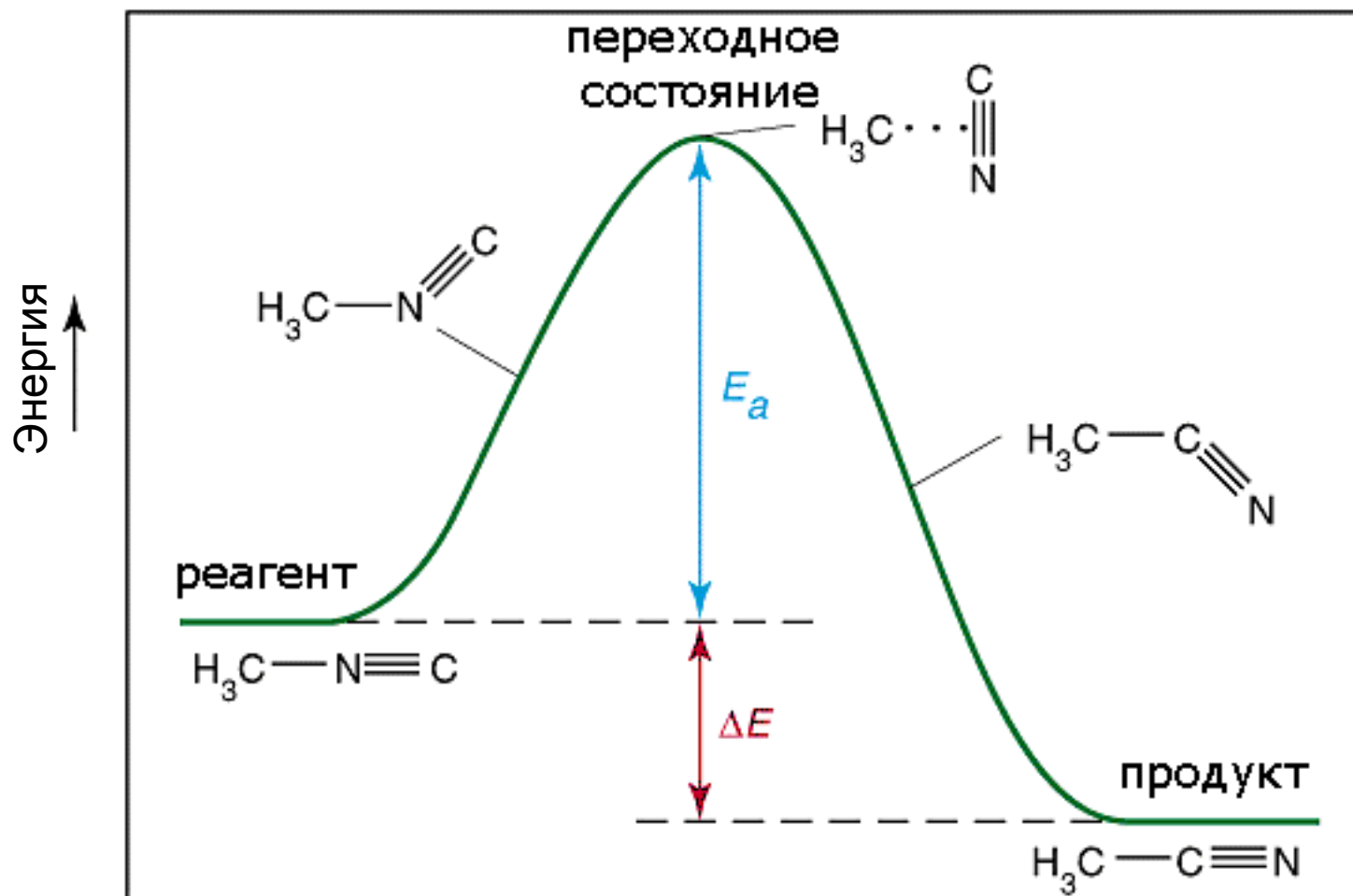
ВВП

Каталитические процессы

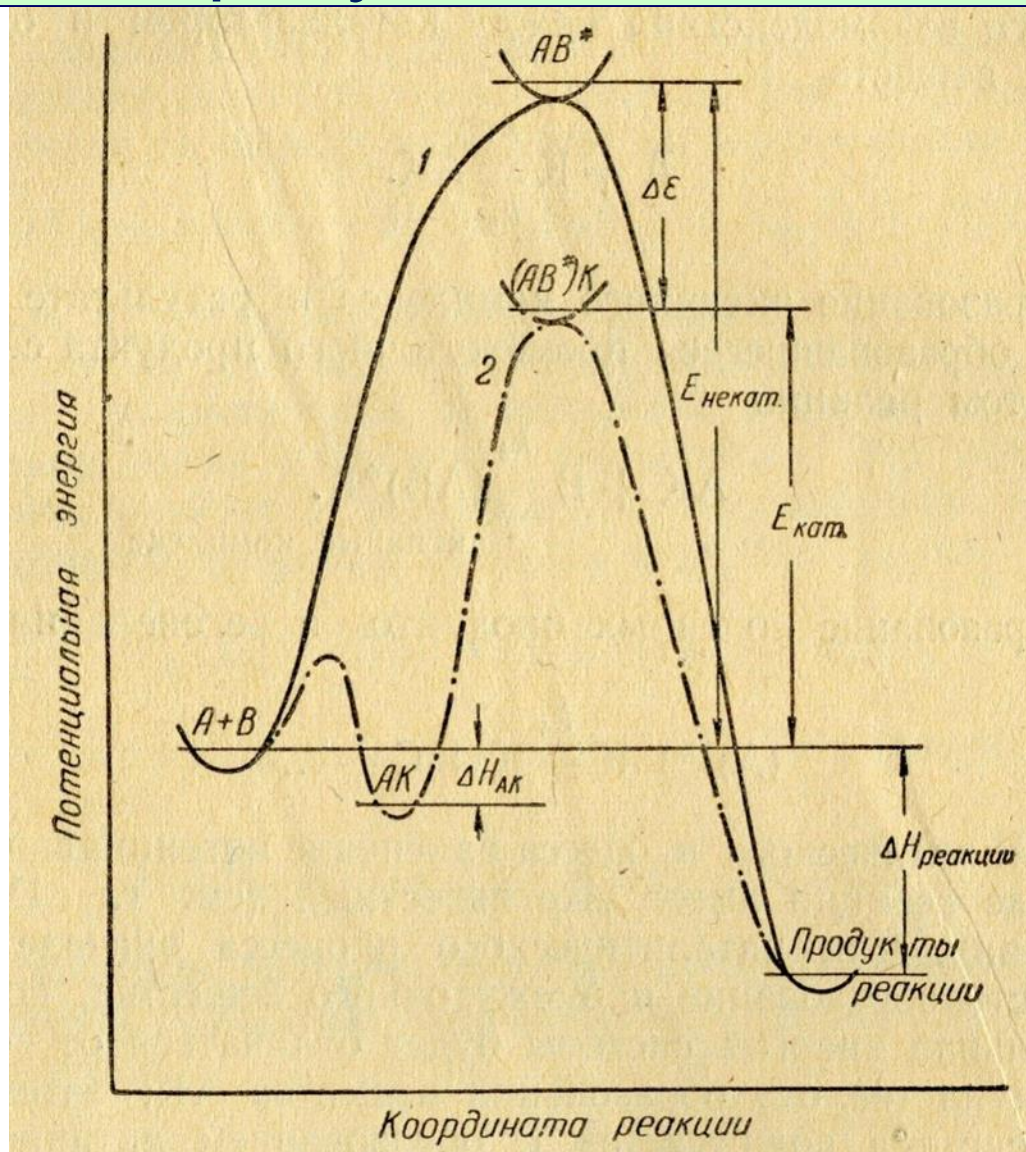


Хим. пром.

Энергетическая кривая химической реакции



Энергетическая кривая химической реакции в присутствии катализатора



Международный союз чистой и прикладной химии (IUPAC)

«Катализатор – это вещество, увеличивающее скорость реакции, но не изменяющее суммарной стандартной энергии Гиббса реакции; явление называется катализом, а реакции – каталитическими»

Общие свойства катализаторов

Катализатор:

- **участвует в реакции**, образуя интермедиаты с реагентами
- в результате реакции **НЕ расходуется**
- изменяет путь реакции и тем самым влияет на **энергию активации** (кинетические параметры реакции)
- НЕ влияет на **термодинамические характеристики** катализируемой реакции (ΔH , ΔS , ΔG , константу равновесия)

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.

Основные качества катализаторов:

1) активность,

2) селективность,

3) устойчивость (стабильность)

Активность катализаторов

Частота оборотов (TOF – turnover frequency)

$$\text{TOF} = \frac{1}{t} \frac{N(\text{субстр.})}{N(\text{кат.})}$$

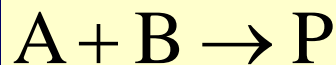
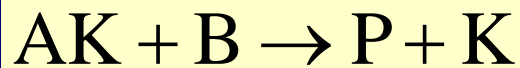
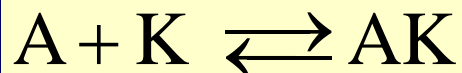
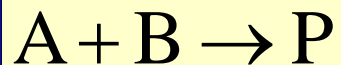
Типичные значения – от 10^{-2} до 10^2 с^{-1} для промышл. кат-ров, от 10^0 до 10^6 с^{-1} – для ферментов

Число оборотов (TON – turnover number) характеризует полную активность в течение всего срока службы кат-ра

$$\text{TON} = \frac{N(\text{субстр.})}{N(\text{кат.})} = \text{TOF} \cdot t$$

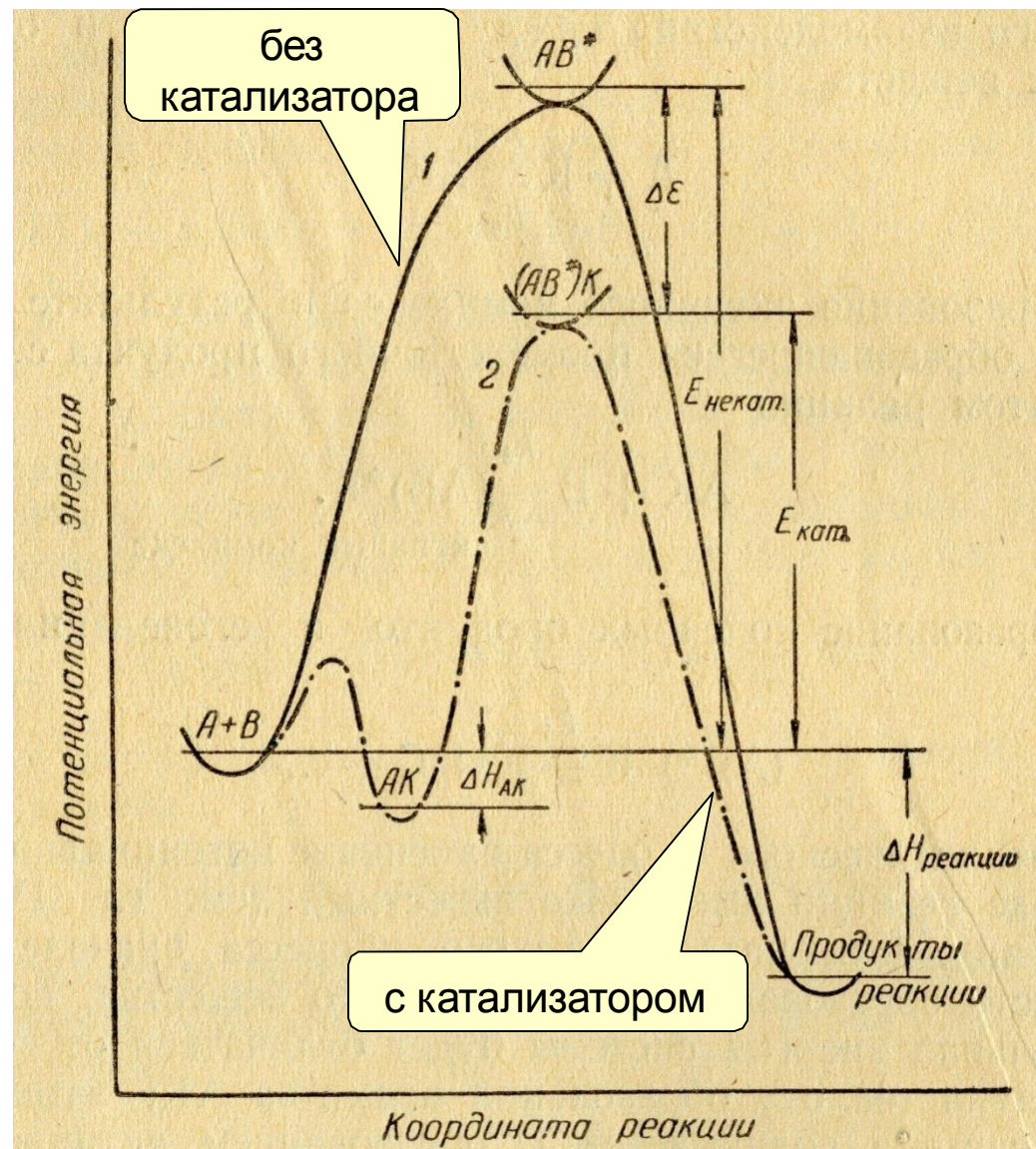
Типичные значения – от 10^6 до 10^7 для промышл. кат-ров

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 $A + B \rightarrow P$