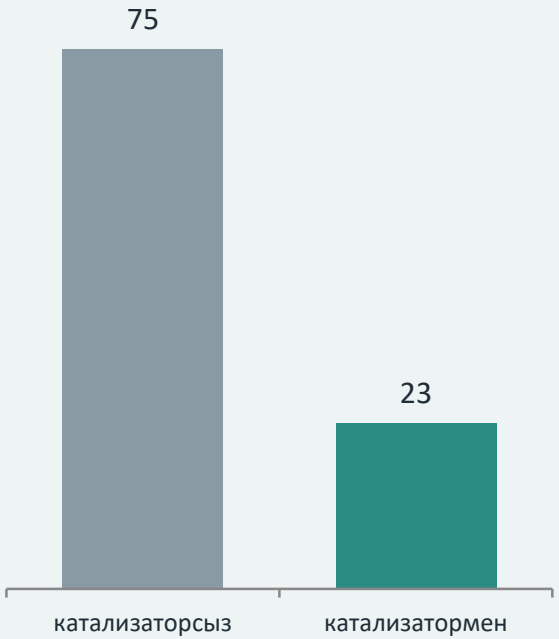
Пән: «Физикалық химия 2» (FH 3212)
Білім беру бағдарламасы: 6B05301 – Химия

ДӘРІС №7

Гомогенді катализ

Каталитикалық активтілік және селективтілік · гомогенді катализ кинетикасы · қышқылды-негізді және ферментативті катализ



H_2O_2 ыдырауының E_a мәні, кДж/моль (≈)

2026–2027 оқу жылы

КІРІСПЕ

Дәріс жоспары

1. **Катализ: негізгі ұғымдар**
   катализатор, ингибитор, автокатализ

2. **Катализатордың қасиеттері**
   активтілік, селективтілік, тепе-теңдікке әсері

3. **Гомогенді катализ механизмі**
   біріккен және дараланған механизмдер

4. **Гомогенді катализ кинетикасы**
   $w = k'[A][B][K]$; сірке альдегиді мысалы

5. **Қышқылды-негізді катализ**
   күрделі эфирлердің гидролизі, pH әсері

6. **Ферментативті катализ**
   $E + S \rightleftarrows ES \rightarrow E + P$, Михаэлис–Ментен теңдеуі

Дәрістің мақсаты және күтілетін нәтижелер

Мақсаты

- Катализ құбылысы мен катализатор қасиеттерін (активтілік, селективтілік, тепе-теңдікке әсер етпеуі, E_a-ны төмендетуі) қалыптастыру.
- Гомогенді катализ механизмдерін талдап, кинетикалық теңдеулерін қорыту.
- Қышқылды-негізді және ферментативті катализ заңдылықтарын меңгерту.

ОН 3

Каталитикалық процестердің кинетикалық механизмдерін сипаттау.

ЖИ 3.3

Гомогенді катализ реакциясының кинетикалық ерекшеліктерін, селективтілігін және каталитикалық процестердің негізгі сатыларын жіктейді.

Катализ: негізгі ұғымдар

Катализ

Химиялық реакция жылдамдығының катализаторлар қатысында өзгеруі.

Катализатор

Реакцияға қатысып, жылдамдығын өзгертетін, бірақ реакция соңында өзгеріссіз қалатын зат.

Ингибитор

Реакция жылдамдығын төмендететін зат; көбіне реакцияда жұмсалады.

Автокатализ

Катализатор реакция барысында өнім ретінде түзіледі: басында жылдамдық аз, кейін артады.

«Катализ» терминін 1836 ж. Й. Берцелиус енгізген

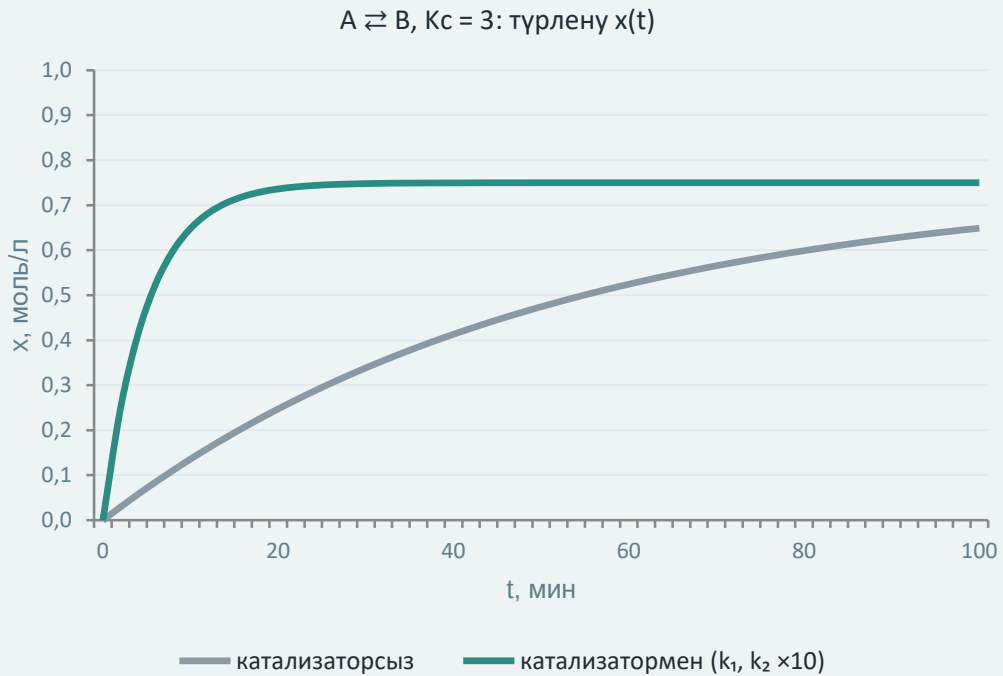
Катализатордың негізгі қасиеттері

1	**Реакцияға қатысады**	реагенттермен аралық қосылыстар түзеді
2	**Жұмсалмайды**	реагенттермен стехиометриялық қатынаста болмайды; соңында бөлініп шығады
3	**Реакция жолын өзгертеді**	тосқауылы төмен жол ұсынады → E_a төмендейді
4	**Тепе-теңдікті өзгертпейді**	$K = k_1/k_2$ тұрақты; тек тепе-теңдікке тез жетуге көмектеседі

Есте сақтаңыз

- Катализатор термодинамикалық мүмкін емес реакцияны жүргізе алмайды.
- Әмбебап катализатор жоқ: әр реакцияға өз катализаторы қажет.
- E_a-ның төмендеу себебі – аралық қосылыстар арқылы өтетін жаңа жол.

Катализатор тепе-теңдікті өзгертпейді



$$Kc = k_1 / k_2$$

k_1 және k_2 бірдей есе өседі → Kc тұрақты

- Тепе-теңдік мәні бірдей: $x_\infty = 0{,}75$
- Катализатормен тепе-теңдікке ≈ 10 есе тез жетеді
- Тура реакцияның катализаторы кері реакцияны да жылдамдатады

Каталитикалық активтілік

Активтілік өлшемі

$$\frac{k_{кат}}{k} \approx \exp\left(\frac{E_a - E_{a,кат}}{RT}\right)$$

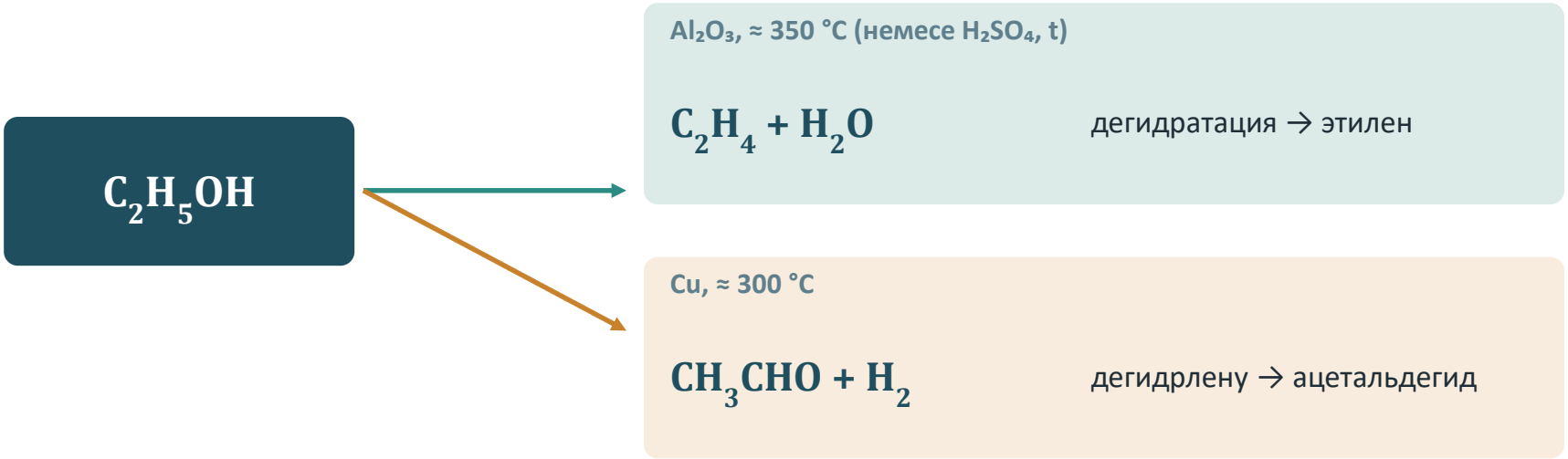
- Активтілік – катализатордың реакцияны жылдамдату қабілеті.
- E_a-ның бірнеше ондаған кДж/моль төмендеуі k-ны мыңдаған–миллиондаған есе арттырады.
- Бағалау А көбейткіші өзгермейді деген жуықтауда.

Реакция	E_a, кДж/моль	k(кат) / k (≈)
CH_3CHO ыдырауы, I_2 буы, 518 °C	191,1 → 136,5	**≈ $4 \cdot 10^3$**
H_2O_2 ыдырауы, фермент, 25 °C	≈ 75 → ≈ 23	**≈ 10^9**

Ферменттер – ең активті катализаторлар: жылдамдықты миллиардтаған есе арттыра алады.

Селективтілік (талғампаздық)

Селективтілік – катализатордың бірнеше мүмкін реакциялардың тек біреуін жылдамдату, яғни реакцияны белгілі бір бағытқа бұру қасиеті.



Өнеркәсіп: аммиак синтезі – Fe; H_2SO_4 өндірісі – V_2O_5; HNO_3 өндірісі – Pt–Rh торы

Катализ түрлері және әсер ететін факторлар

Әсері бойынша

оң катализ / теріс (ингибирлеу)

Фаза бойынша

гомогенді / гетерогенді

Гомогенді түрлері

қышқылды-негізді, металкомплексті, ферментативті

Температура

жылдамдық артады; әр катализатордың температуралық оптимумы бар

Еріткіш

полярлы еріткіш реагенттерді иондалған, белсенді күйге көшіреді

Қысым

көлем өзгеретін газ реакцияларында әсер етеді

[K] концентрациясы

гомогенді катализде w ~ [K]

Гомогенді катализ: ерекшеліктері

Гомогенді катализ – реагенттер, өнімдер және катализатор бір фазада (сұйық немесе газ) болатын процесс.

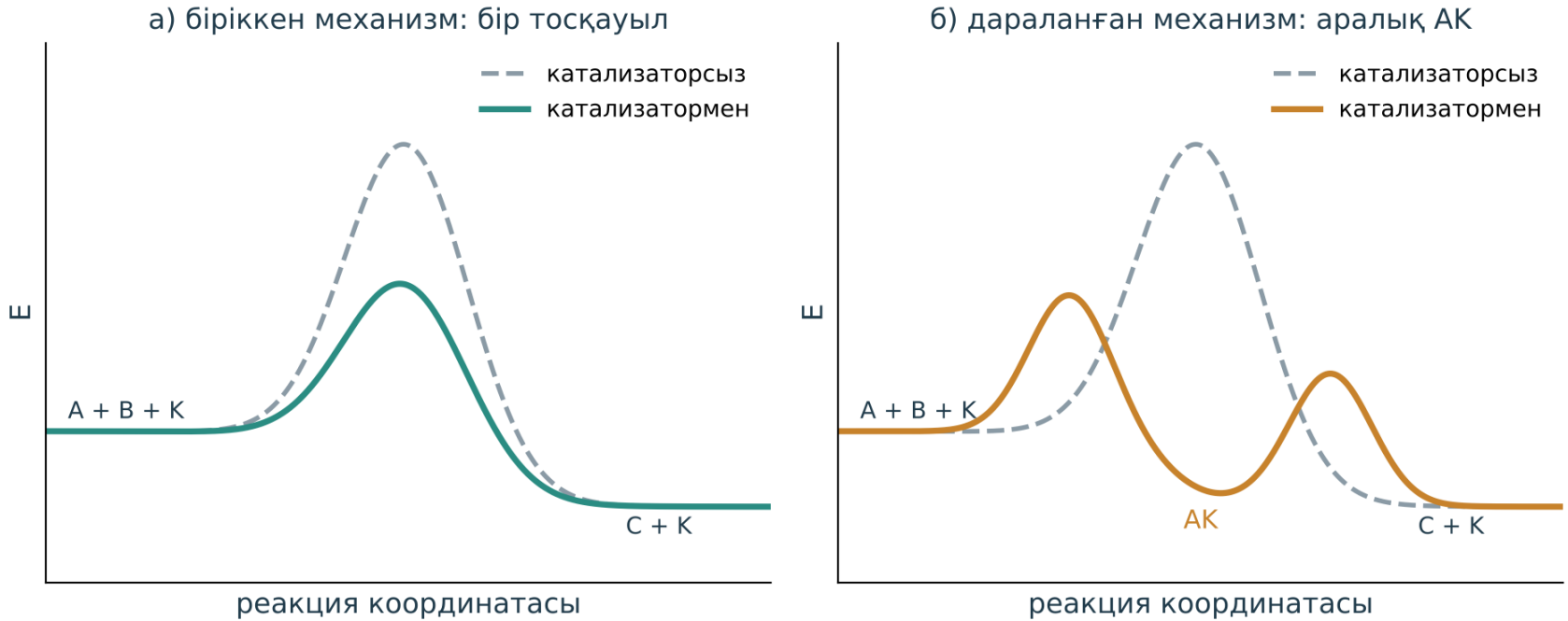
Артықшылықтары

- Барлық катализатор бөлшектері бірдей белсенді
- Жоғары активтілік пен селективтілік
- Механизмі мен кинетикасын зерттеу жеңіл

Кемшіліктері

- Катализаторды өнімнен бөлу қиын
- Көбіне тұрақсыз, регенерациясы қиын
- Өнеркәсіпте гетерогенді катализге қарағанда аз тараған

Катализ механизмі: энергетикалық профиль



Бастапқы және соңғы күйлер бірдей → ΔH және K өзгермейді

Гомогенді катализдің кинетикалық теңдеуі

1. Жылдам тепе-теңдік $A + K \rightleftarrows AK^{*} \qquad (k_1,\ k_2)$
2. Баяу (шекті) саты $AK^{*} + B \xrightarrow{k_3} C + K$
3. Шекті саты жылдамдығы $w = k_3\,[B]\,[AK^{*}]$
4. Тепе-теңдіктен [АК*] $[AK^{*}] = \dfrac{k_1}{k_2}\,[A]\,[K]$

Нәтиже

$$w = \frac{k_1 k_3}{k_2}\,[A][B][K] = k'\,[A][B][K]$$

w ~ [K]

Гомогенді катализде жылдамдық катализатор концентрациясына тура пропорционал.

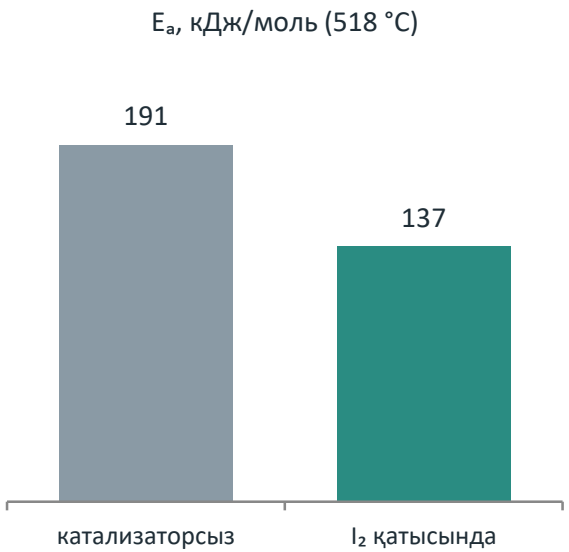
Мысал: сірке альдегидінің ыдырауы

Жалпы реакция: $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$

1 $CH_3CHO + I_2 \rightarrow CH_3I + HI + CO$ — *I_2 жұмсалады*

2 $CH_3I + HI \rightarrow CH_4 + I_2$ — *I_2 қайта түзіледі*

Дәлел: аралық CH_3I және HI – тұрақты заттар, оларды бөліп алуға болады → дараланған механизм.



Қышқылды-негізді катализ

$$R{-}COO{-}R' + H_2O \xrightarrow{(H^+)} RCOOH + R'OH$$

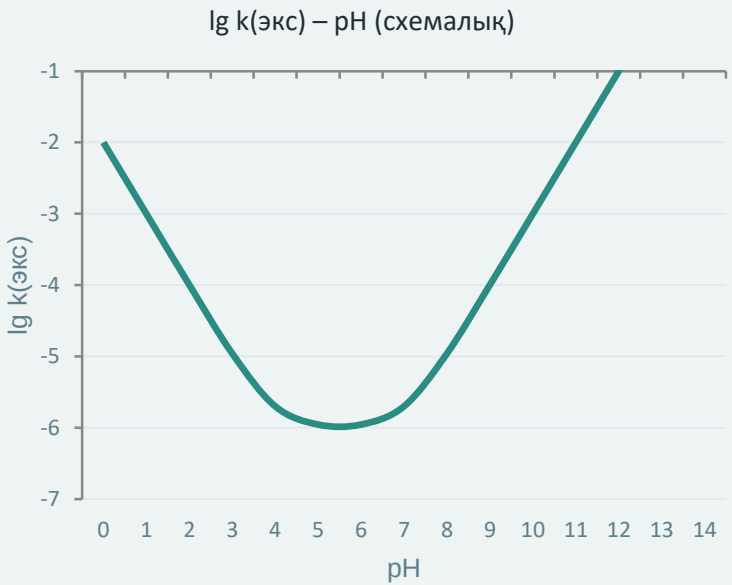
Жылдамдық (су артық)

$$w = k\, c_{эф}\, c_{H_2O}\, c_{H^+} \approx k'\, c_{эф}\, c_{H^+}$$

Жалпы жағдай

$$k_{экс} = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-]$$

k_0 – катализаторсыз; $k(H^+)$, $k(OH^-)$ – каталитикалық константалар



H^+ катализі ← минимум → OH^- катализі

Ферментативті катализ: жұмыс схемасы



Өте жоғары талғампаздық

көбіне тек бір субстратқа немесе бір реакция типіне әсер етеді

Өте жоғары активтілік

жылдамдықты 10^6–10^{12} есе арттыра алады

Жұмсақ жағдайлар

температура мен pH оптимумы бар; қатты қыздыруда денатурацияланады

Михаэлис–Ментен теңдеуі

1. Стационарлық шарт (Боденштейн)

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0$$

2. Фермент балансы

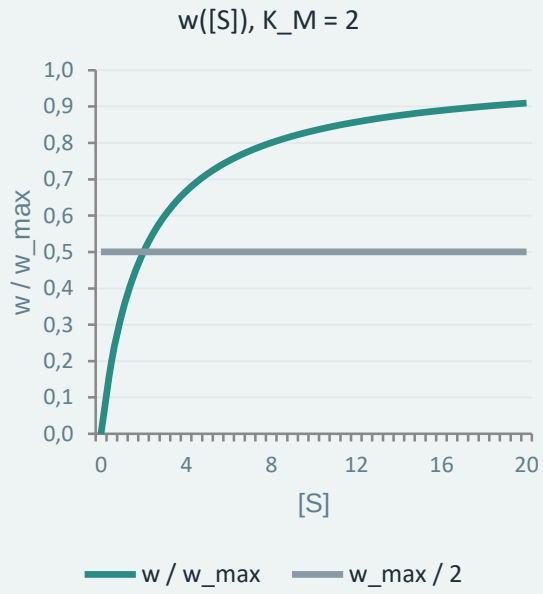
$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

3. Михаэлис–Ментен теңдеуі

$$w = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} = \frac{w_{max}[S]}{K_M + [S]}$$

Михаэлис тұрақтысы

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



[S] = K_M → w = w_max/2

Ферменттер және химиялық катализаторлар

Критерий	Ферменттер	Химиялық катализаторлар
Табиғаты	ақуыздар (биополимерлер)	қышқылдар, негіздер, металдар, оксидтер, комплекстер
Активтілігі	өте жоғары (10^6–10^{12} есе)	орташа
Талғампаздығы	өте жоғары (кілт пен құлып)	салыстырмалы түрде төмен
Жағдайлар	жұмсақ: ≈ 37 °C, pH ≈ 7, атм. қысым	көбіне жоғары температура мен қысым
Тұрақтылығы	температура мен pH-қа сезімтал (денатурация)	тұрақтырақ

Мысалдар: каталаза (H_2O_2 ыдырауы), амилаза (крахмал), ашытқы ферменттері (ашыту).

Қорытынды: негізгі түйіндер

Катализатор E_a-ны төмендетеді

Аралық қосылыстар арқылы жаңа жол ұсынады; тепе-теңдікті өзгертпейді.

Активтілік пен селективтілік

k(кат)/k ≈ exp(ΔE_a/RT); катализатор параллель жолдардың біреуін таңдап жылдамдатады.

w = k’[A][B][K]

Гомогенді катализде жылдамдық катализатор концентрациясына пропорционал.

Қышқылды-негізді және ферментативті

k(экс) pH-қа тәуелді; ферменттер Михаэлис–Ментен теңдеуіне бағынады.

Өзін-өзі тексеруге арналған сұрақтар

1. Катализ, катализатор, ингибитор ұғымдарын анықтаңыз. Катализатор тепе-теңдік константасы мен E_a-ға қалай әсер етеді?

2. Активтілік пен селективтілік дегеніміз не? Этил спиртінің әртүрлі катализаторлармен айналуы мысалында түсіндіріңіз.

3. Гомогенді катализдің гетерогенді катализден айырмашылығы, артықшылықтары мен кемшіліктері және әсер ететін факторлар қандай?

4. $w = k'[A][B][K]$ теңдеуін қорытыңыз. Сірке альдегидінің иод қатысында ыдырауы дараланған механизмді қалай дәлелдейді?

5. Қышқылды-негізді катализдің мәні неде? Эфир гидролизінде жылдамдық H^+ концентрациясына қалай тәуелді?

6. $E + S \rightleftarrows ES \rightarrow E + P$ схемасын сипаттаңыз. Ферменттердің химиялық катализаторлардан айырмашылығы қандай?

Негізгі әдебиеттер

1. Оспанова Ә.Қ., Сейілханова Г.А. Физикалық химия (химиялық кинетика және электрохимия): оқулық. – Алматы: Қазақ университеті, 2023. – 244 б. – ISBN 978-601-04-6459-9.

2. Шәбікова Г.Х. Физикалық химия: оқулық. – Алматы: ҚР ЖОО Қауымдастығы, 2025. – 475 б.

3. Оспанова Ә.Қ., Шәбікова Г.Х., Сыздықова Л.И. Физикалық химияның теориялары мен мәселелері: оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2021. – 189 б. – ISBN 978-601-04-5546-7.

4. Оспанов Х.Қ., Қамысбаев Д.Х., Абланова Е.Х., Шәбікова Г.Х. Физикалық химия: оқулық. – Алматы, 2014. (Химиялық кинетика және электрохимия тарауы).

5. Atkins P., de Paula J., Keeler J. Atkins' Physical Chemistry. – 12th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2023. – 944 p. – ISBN 978-0-19-884781-6.

Электрондық ресурс: ҚазҰУ ғылыми кітапханасы – elibrary.kaznu.kz

Қосымша әдебиеттер

6. Шәбікова Г.Х., Оспанова Ә.Қ., Ашимхан Н.С. Физикалық химия пәні бойынша есептер (химиялық кинетика және электрохимия). – Алматы: Қазақ университеті, 2016.

7. Оспанова Ә.Қ., Сейілханова Г.А. Химиялық кинетика және электрохимия. – Алматы: Қазақ университеті, 2010.

8. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – 4-е изд. – М.: Высшая школа, 1984.

9. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: учебник для вузов. – 7-е изд. – М.: Высшая школа, 2009.

Түсті фонмен – есептер жинағы және кинетикаға арналған қазақ тіліндегі оқу құралы.