

Раздел 3 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика – это учение о скоростях и механизмах химических реакций. Химические превращения проходят с различной скоростью расходования реагентов и образования продуктов реакции. Ионные реакции протекают практически мгновенно, в то время как процессы с участием органических соединений идут гораздо медленнее. Поэтому вопрос о скорости является важнейшим в химической технологии.

3.1 Понятие скорости химической реакции

Скоростью химической реакции называется изменение концентрации реагирующих (или образующихся) веществ в единицу времени. Зависимость концентрации веществ в реакционной смеси от времени процесса описывается кривыми, показанными на рис. 9.

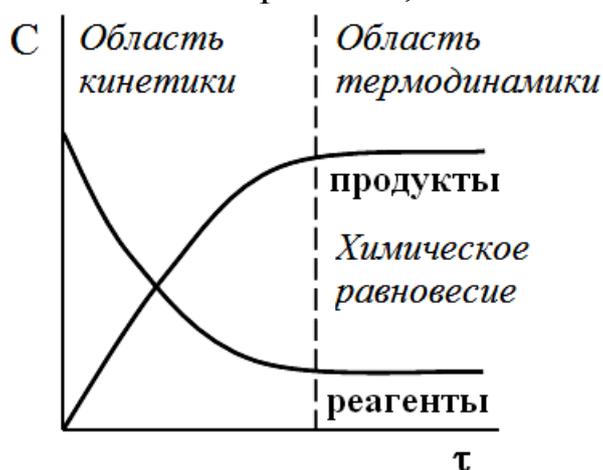


Рисунок 9. Зависимость концентрации веществ (C) от времени (τ) для обратимой химической реакции

В химическом процессе реагенты расходуются, а концентрация продуктов реакции увеличивается. Это продолжается до наступления состояния равновесия, когда концентрации веществ в реакционной смеси не зависят от времени. Состояние системы в этих условиях определяется законами термодинамики. В области, когда не достигнуто равновесное состояние системы, процесс описывается законами химической кинетики.

Точно определить **среднюю скорость реакции** в данном интервале времени и при определённой температуре можно по изменению концентрации одного из реагентов или одного из

продуктов реакции за единицу времени. Исходя из определения скорости химической реакции v :

$$v = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

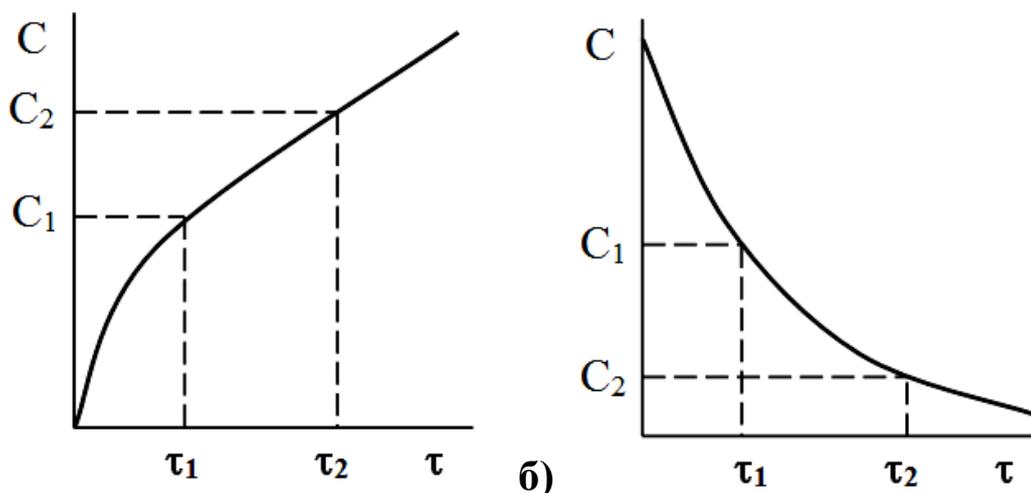


Рисунок 10. Изменение концентрации (C) продукта (а) и реагента (б) реакции в зависимости от времени (τ).

Из рис. 9 видно, что вначале протекания реакции концентрация веществ меняется быстро, а затем скорость реакции замедляется. Это значит, что в каждом интервале $\Delta \tau$ значение средней скорости реакции будет иметь разные значения. Чем меньше $\Delta \tau$, тем меньше средняя скорость реакции отличается от истинной (мгновенной) скорости в данный момент времени.

Значение **мгновенной скорости реакции** может быть вычислено как предел, к которому стремится средняя скорость при $\Delta \tau \rightarrow 0$, т.е. как первая производная от концентрации по времени.

$$v = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta C}{\Delta \tau} \right] = \frac{dC}{d\tau}$$

Скорость реакции экспериментально определяют измеряя концентрацию продукта или реагента в определенное время от начала процесса. Так как концентрация реагентов в процессе снижается, в этом случае dC имеет отрицательный знак.

На скорость химической реакции влияют природа реагирующих веществ, их концентрация, температура. Регулирование скорости можно осуществлять также введением специальных веществ – катализаторов, способных либо увеличивать, либо уменьшать её. В случае гетерогенных процессов большое влияние на скорость реакции оказывает площадь поверхности раздела

взаимодействующих фаз. Поскольку учесть этот фактор практически невозможно значение скорости гетерогенной реакции нормируют относительно начального состояния поверхности раздела фаз, приравнивая концентрацию твердой фазы к единице.

3.2 Концентрация реагирующих веществ

В 1864-1867 гг. К.Гульдберг и П.Вааге на основе анализа экспериментальных данных установили закон действующих масс:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для взаимодействия произвольных веществ А и В, которое описывается уравнением реакции с коэффициентами а и b

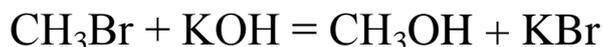


закон действующих масс можно записать так:

$$v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B),$$

где k – константа скорости химической реакции. Константа скорости численно равна скорости реакции, если концентрации всех реагентов равны 1 моль/л, и зависит от природы реагирующих веществ, температуры и присутствия катализатора.

Порядок реакции. Рассмотрим реакцию:



Для этой реакции экспериментально установлено, что при постоянной концентрации гидроксида калия увеличение концентрации бромметана вызывает прямо пропорциональное повышение концентрации продукта KBr, а при постоянной концентрации CH_3Br , увеличение концентрации KOH также вызывает аналогичный рост содержания бромида калия. Следовательно, согласно закону действующих масс можно записать:

$$v_1 = k_1 \cdot c(\text{CH}_3\text{Br}), \quad v_2 = k_2 \cdot c(\text{KOH}).$$

Это так называемые парциальные скорости реакции по каждому из реагентов. Величины k_1 и k_2 называются константами скоростей и зависят при определенной температуре от природы реагирующего вещества. Показатели степени при концентрациях в каждом уравнении равны единице и поэтому принято считать величины этих показателей порядком реакции, т.е. по каждому из реагентов эта

реакция первого порядка. Однако на общую скорость реакции влияют оба вещества. При этом общая скорость реакции v будет равна произведению парциальных скоростей:

$$v = k_1 \cdot c(\text{CH}_3\text{Br}) \cdot k_2 \cdot c(\text{KOH}) = k \cdot c(\text{CH}_3\text{Br}) \cdot c(\text{KOH}),$$

где k – константа скорости химической реакции. Сложив показатели степени при концентрациях, получим два, т.е. в целом эта реакция второго порядка.

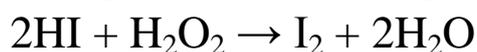
Общий порядок реакции равен сумме парциальных порядков реакции по различным реагентам. Порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и может не зависеть от коэффициентов в соответствующих уравнениях реакции. Для реакций разложения чаще всего характерен первый порядок, для реакций обмена и присоединения – второй. Однако бывают реакции дробного и даже нулевого порядка.

Механизм реакций. Некоторые реакции протекают в одну стадию, по простому механизму, и называются «**элементарными процессами**». Другие включают две или несколько стадий и являются «**сложными процессами**».

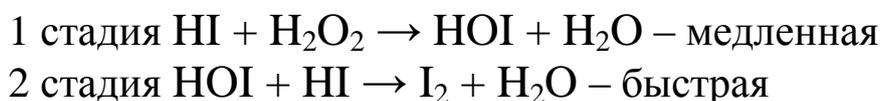
В элементарном процессе могут участвовать одна, две, реже три молекулы. Вероятность же одновременного столкновения более трех молекул практически равна нулю. Элементарные процессы с участием одной, двух или трех молекул называются соответственно моно-, ди- и тримолекулярными. Например, реакция радиоактивного распада радия ${}_{88}\text{Ra}^{226} \rightarrow {}_{86}\text{Rn}^{222} + {}_2\text{He}^4$ является мономолекулярной, а приведенная выше реакция бромметана в гидроксидом калия димолекулярной.

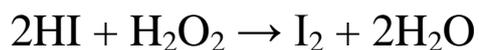
Для элементарного процесса порядок реакции и молекулярность совпадают.

Примером сложного процесса является реакция



В этом взаимодействии участвуют три молекулы реагентов и казалось бы она должна быть тримолекулярной и третьего порядка. Однако экспериментально установлено, что она является реакцией второго порядка и проходит в две стадии:





При этом общая скорость реакции определяется скоростью медленной реакции, которая называется лимитирующей или контролирующей стадией сложного процесса. Скорость второй стадии так велика, что не поддается экспериментальному определению.

Таким образом, если реакция протекает в одну стадию, то ее порядок равен молекулярности, а если несколько стадий, то порядок определяется скоростью самого медленного элементарного процесса. К сложным реакциям относятся последовательные (как в приведенном примере), параллельные, сопряженные, обратимые, цепные реакции.

В природных биологических системах наряду с процессами синтеза проходят реакции разложения. Это процессы диссимилиации в животных и растительных организмах, гниение органических остатков, дегумификация почв и т.п. К сложным процессам относятся также реакции радиоактивного распада. Такие реакции в части своих стадий подчиняются закономерностям, характерным для реакций первого порядка.

Рассмотрим, как влияет концентрация реагентов на скорость реакции первого порядка. Скорость изменения концентрации реагентов для реакции первого порядка равна

$$v = -\frac{dc}{d\tau}$$

и пропорциональна концентрации в первой степени $v = kc$. Приравняем правые части этих уравнений:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc$$

После преобразований и интегрирования в пределах $c_0 - c_\tau$ и $0 - \tau$ получим

$$c = c_0 \cdot e^{-k\tau}$$

Это уравнение показывает, что убыль концентрации в процессе происходит не линейно, а по экспоненте (рис.10б). Определив экспериментально величины концентрации и времени, можно рассчитать константу скорости данной реакции

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}$$

Очень важной характеристикой реакции первого порядка является период полураспада – время, за которое исходная концентрация вещества уменьшается в два раза. После преобразования предыдущего уравнения и используя величину $\ln 2$, получим

$$\tau_{0,5} = \frac{0,6932}{k},$$

где $\tau_{0,5}$ – период полураспада. Как видно, период полураспада не зависит от концентрации веществ, а зависит только константы скорости. Например, при хранении растительной продукции за время $\tau_{0,5}$ разложится половина, независимо от того, сколько ее было положено на хранение. Другим примером является оценка радиоактивного заражения экосистем. После аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 г. в окружающую среду был выброшен ряд радиоактивных изотопов в том числе I^{131} и Cs^{127} . Период полураспада I^{131} равен 8,08 суток, а Cs^{127} 26,6 года. Расчет по приведенным уравнениям показывает, что в настоящее время (2016 г.) отношение содержания I^{131} к исходному в районе ЧАЭС составляет 10^{-272} , т.е. ничтожно мало. Содержание же Cs^{127} составляет 45% от исходного количества, что указывает на достаточно высокое радиоактивное заражение.

3.3 Температура

Температура является одним из важнейших параметров, влияющих на скорость реакции. Влияние температуры на скорость химической реакции формулируется правилом Вант-Гоффа – **при повышении температуры на 10° скорость химической реакции возрастает в 2 – 4 раза:**

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} \approx 2 - 4,$$

где γ – температурный коэффициент скорости реакции, k_t и k_{t+10} – константы скорости реакции при температурах t и $t+10^\circ$. Величина γ зависит от природы реагирующих веществ.

Причиной влияния температуры на скорость химической реакции является увеличение числа молекул, обладающих повышенной скоростью, а следовательно, энергией (рис. 11). Чем

выше энергия молекул, тем больше вероятность разрыва химических связей, то есть выше скорость реакции.

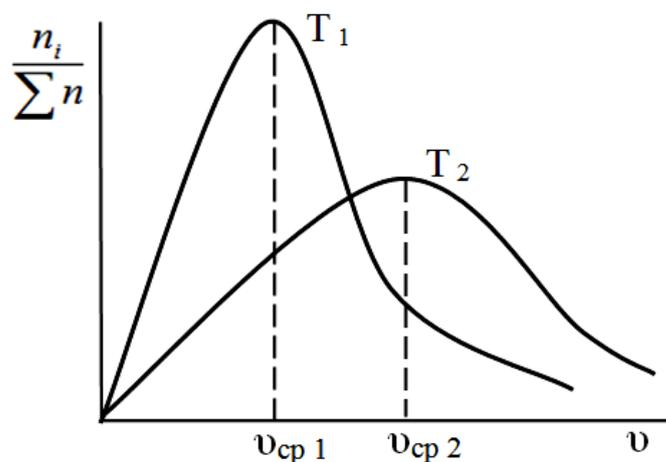


Рисунок 11. Распределение молекул $\frac{n_i}{\sum n}$ по скоростям движения (v) при температурах T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$).

С. Аррениус, исследуя различные химические процессы, получил линейные зависимости логарифма константы скорости $\ln k$ от величины, обратной температуре $1/T$:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{или} \quad k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где R – универсальная газовая постоянная, A – константа, характеризующая данную реакцию, E_a – энергия активации. На основании этих данных им предложена гипотеза активных соударений. Согласно этой гипотезе не все столкновения между молекулами приводят к разрыву химических связей. Для разрыва связи необходимо, чтобы молекула обладала определённой энергией, которая была бы избыточной по сравнению со средней величиной энергии молекул. **Избыточная энергия, благодаря которой становится возможной химическая реакция, называется энергией активации (E_a).** Энергия активации меньше энергии связей в молекуле, так как для протекания реакции достаточно только ослабить эти связи.

При взаимодействии молекул $A + B = D$ энергия системы изменяется согласно схеме, показанной на рис. 12а. Если молекулы A и B достигают некоторого энергетического уровня, то они образуют «агрегат» AB^* , называемый **активированным комплексом**. Активированный комплекс неустойчив и его распад приводит к

образованию продукта реакции D. Таким образом, энергия активации – это разность между средним уровнем энергии молекул и энергией активированного комплекса.

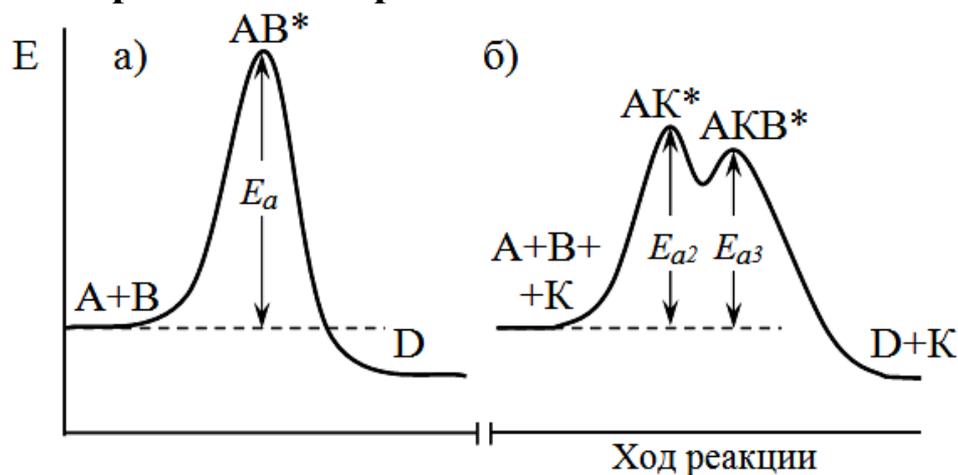


Рисунок 12. Изменение энергии системы при протекании химической реакции без катализатора (а) и в его присутствии (б).

Чем ниже энергетический барьер – энергия активации, тем больше молекул могут его преодолеть, и тем выше скорость реакции.

Логарифмическая форма уравнения Аррениуса используется для экспериментального определения энергии активации. Если измерить константу скорости процесса при разных температурах, то в координатах $\ln k - 1/T$ тангенс угла наклона полученной прямой будет равен $-E_a/R$. Энергия активации также может быть рассчитана по уравнению:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} (\ln k_1 - \ln k_2),$$

где T_1 и T_2 – температуры, k_1 и k_2 – соответственно константы скорости.

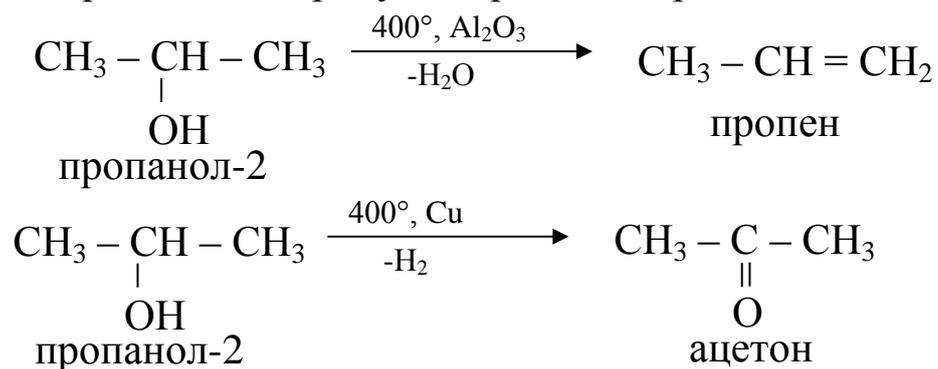
3.4 Катализ

Вещество, изменяющее скорость химической реакции и остающееся после реакции в неизменном состоянии и количестве, называется **катализатором**. Изменение скорости реакции в присутствии катализаторов называется **катализом**.

Если катализатор увеличивает скорость реакции, то он называется положительным, а если уменьшает – отрицательным (*ингибитором*). Применение тех или иных катализаторов связано с конкретными задачами. Если необходимо повышение выхода массы продукта, то используют положительные катализаторы, а если

необходимо предотвратить продукт от разложения или какого-либо химического превращения, то отрицательные. Отрицательные катализаторы используют при консервировании растениеводческой продукции, (уксусная, лимонная, салициловая кислоты), добавляют как антиокислители к полимерным изделиям для предотвращения их деструкции (например, в резину и другие материалы).

Характерной особенностью катализаторов является их избирательное действие. Например, разные катализаторы вызывают образование различных продуктов реакции пропанола-2:



Высшей степенью избирательности обладают биологические катализаторы – ферменты. Ферменты – это белки с большой молекулярной массой (~500 000 Да). Организм человека содержит около тысячи различных ферментов. Они обладают крайне дифференцированным каталитическим действием, абсолютной специфичностью. **Абсолютная специфичность** – это действие фермента на вещество строго определённого состава. Фермент уреазы действует только на мочевины, пепсин – расщепляет только белки и т. д. Кроме абсолютной специфичности ферменты обладают свойством во много раз увеличивать скорость биохимических процессов. Например, период полураспада мочевины при 25 °С в отсутствие катализатора составляет 10⁹ с (31,7 года), а в присутствии фермента уреазы – 10⁻⁴ с, то есть распад идёт практически мгновенно.

Действие катализаторов на скорость химических реакций заключается в осуществлении процессов, энергия активации которых отличается от энергии активации некатализируемых реакций. В присутствии положительных катализаторов энергия активации снижается (рис. 12б), а в случае отрицательных – увеличивается.

Механизм действия катализаторов объясняет **теория промежуточных соединений**. Согласно этой теории катализатор образует с одним из реагентов нестойкое промежуточное соединение, которое затем взаимодействует с другим реагентом, в результате чего

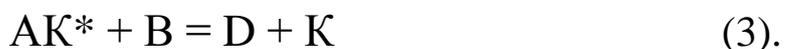
образуется продукт, а катализатор выходит из сферы реакции в том же состоянии и количестве. Например, реакция



без катализатора протекает медленно, ей соответствует энергия активации E_a на рис. 12а. Введённый в процесс катализатор К взаимодействует с одним из исходных веществ (А) и образует непрочное промежуточное соединение (АК*), формированию которого соответствует энергия активации $E_{a2} < E_a$ (рис. 12б):



Это соединение с большой скоростью реагирует с другим исходным веществом, при этом образуется продукт реакции D, а катализатор выделяется в свободном состоянии:



Скорость реакции 2 более медленная, чем реакции 3 ($E_{a2} > E_{a3}$), но более быстрая, чем скорость реакции 1, и поэтому общая скорость процесса в присутствии катализатора увеличивается.

Катализ бывает двух видов:

- **гомогенный** – катализатор и реакционная смесь образуют однородную (однофазную) систему.

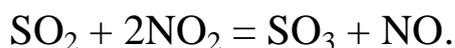
Примером гомогенного катализа является одна из стадий процесса при контактном способе получения серной кислоты, согласно которой оксид серы (IV) окисляется кислородом до оксида серы (VI):



Эта реакция протекает очень медленно. Катализатором реакции является оксид азота (II). Согласно теории промежуточных соединений и исходя из химических свойств газов, образующих смесь, сначала протекает реакция окисления катализатора:



Являясь сильным окислителем, оксид азота (IV) легко окисляет оксид серы (IV):



При этом катализатор NO выходит из реакции в неизменном состоянии и количестве.

- **гетерогенный** катализ отличается тем, что химическая реакция проходит на границе раздела двух фаз и протекает в большее

количество стадий, т.е. является сложным процессом. При этом катализатор, как правило, образует твёрдую фазу, а реагенты находятся в газообразном состоянии или в растворе.

Рассмотрим пример, когда реакционная смесь представляет собой водный раствор (рис. 13). Около поверхности раздела катализатора и реакционной смеси образуется диффузионная плёнка, и из массы раствора к поверхности катализатора растворённое вещество доставляется путём диффузии (стадия 1). У поверхности катализатора происходит сближение молекул реагирующих веществ (стадия 2), ориентация их на активных центрах катализатора (стадия 3), адсорбция молекул, сопровождающаяся деформацией связей (стадия 4), химическое превращение адсорбированных молекул (стадия 5), десорбция продукта реакции с поверхности катализатора (стадия 6) и удаление продукта с поверхности путём диффузии (стадия 7). Важнейшими стадиями процесса являются 3 и 4. При адсорбции на активных центрах катализатора (выступах, обладающими нескомпенсированными валентностями) происходит заметное изменение в структурно-энергетическом состоянии молекул, которое повышает их реакционную способность вследствие ослабления химических связей.

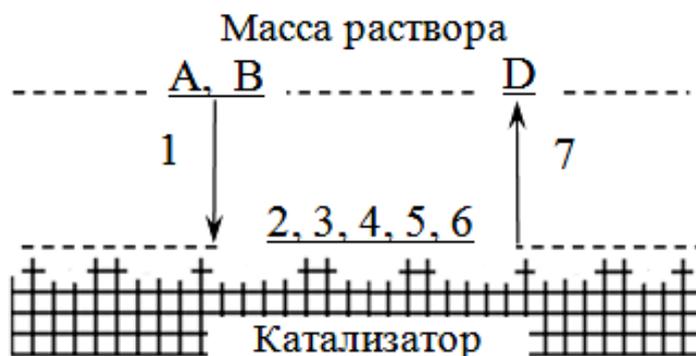
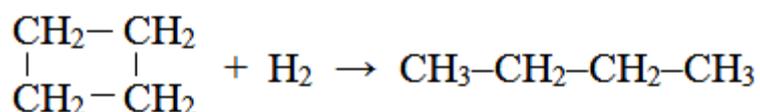


Рисунок 13. Схема гетерогенного катализа. 1-7 – стадии процесса. А, В – реагенты, D – продукт реакции.

Если при этом энергия взаимодействия между активными центрами и молекулами более 80 кДж/моль, то имеет место **хемосорбция**, при которой адсорбированные слои молекул являются промежуточными поверхностными соединениями, которые вследствие неустойчивости обладают повышенной реакционной способностью.

Существует несколько теорий гетерогенного катализа. Одной из них является мультиплетная теория Баландина. В основе этой теории лежит принцип структурного соответствия между расположением

атомов на активных центрах катализатора и строением молекул реагирующих веществ. Мультиплеты – это активные участки поверхности кристаллической решетки катализатора, имеющие правильную геометрическую конфигурацию. Индексные группы – это отдельные атомы или группировки атомов в молекулах. Процесс адсорбции молекул на катализаторе проходит так, что их индексные группы связываются с разными атомами мультиплета. При этом происходит деформация связей, образование активированного комплекса и протекание каталитической реакции. Например, в процессе



из двух катализаторов с различным расположением активных центров (рис.14) лучшим является первый (I), как отвечающий принципу структурного соответствия. При гидрировании бензола лучше использовать катализатор II.

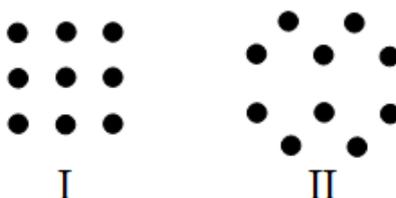
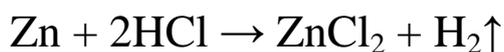


Рисунок 14. Расположение мультиплетов на разных катализаторах.

Каталитические процессы, протекающие в биологических системах, являются гетерогенными, так как ферменты можно рассматривать как отдельную твёрдую фазу в микрогетерогенных системах – клеточном соке, кровяных тельцах и т. д. Очень сложным гетерогенным каталитическим процессом, механизм которого до конца ещё не изучен, является фотосинтез, который подробнее рассматривается в разделе 4.

3.5 Химическое равновесие

Все химические реакции делятся на необратимые и обратимые. Если реакция протекает так, что все реагенты полностью превращаются в продукты, то такая реакция называется **необратимой**. Например, при растворении цинка в хлороводородной кислоте равновесие полностью смещено вправо вследствие образования газа водорода, который удаляется из системы:



Практически необратимыми являются также реакции, в результате которых образуются малорастворимые соединения и очень слабые электролиты.

Если в химической реакции возможно протекание обратного процесса превращения продуктов в реагенты, то такая реакция называется **обратимой**. На рис. 9 показано изменение концентрации реагентов и продуктов в обратимой реакции с течением времени процесса. По достижении некоторого времени концентрации реагентов и продуктов принимают постоянные значения и в системе устанавливается равенство скоростей прямой и обратной реакций. Это состояние системы называют **химическим равновесием**. По современным представлениям химическое равновесие является динамическим, т.е. каждая реакция при равновесии сбалансирована противоположной реакцией, протекающей с той же скоростью, при этом не происходит никаких суммарных изменений концентраций.

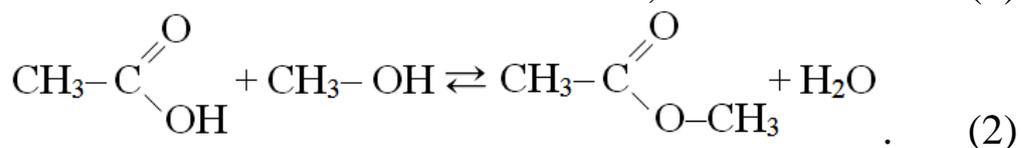
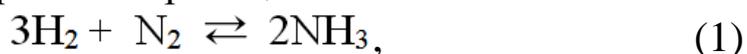
Обратимые реакции характеризуются величинами, называемыми **константами равновесия** K_p , которые представляют собой отношения константы скорости прямой реакции к константе скорости обратной. В соответствии с законом действующих масс константа равновесия характеризует также соотношение концентраций продуктов и реагентов в состоянии химического равновесия реакции. Для произвольных реагентов А, В и продуктов L, М запишем реакцию и выражение константы равновесия:



$$K_p = \frac{\vec{k}}{\bar{k}} = \frac{[\text{L}]^l [\text{M}]^m}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Концентрации веществ в этом случае называют равновесными и обозначают квадратными скобками. Константы равновесия вычисляют по данным, полученным исследованием систем методами аналитической химии.

Рассмотрим примеры обратимых реакций:



Эти реакции обратимы вследствие возможности разложения аммиака на водород и азот или гидролиза метилацетата. Согласно закону действующих масс, константы равновесия для приведенных реакций составляют:

$$K_P = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]}, \quad (1) \quad K_P = \frac{[\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}] [\text{CH}_3\text{-OH}]}. \quad (2)$$

Химические равновесия подчиняются законам термодинамики. Условием установления в системе равновесия является равенство нулю изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G = 0$. Для расчета химических процессов используют стандартные величины ΔG° , соответствующие стандартным условиям (давление 101,3 кПа, температура 298 К). Связь свободной энергии системы с константой равновесия описывается выражениями:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P \quad \text{или} \quad K_P = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}},$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К. Стандартные величины ΔG° для различных химических систем содержатся в специальных таблицах.

Если в стандартных условиях $K_P > 1$, то $\Delta G^\circ < 0$ и реакция проходит в прямом направлении. Если же $K_P < 1$, то $\Delta G^\circ > 0$, что определяет протекание обратной реакции. Когда процесс находится в состоянии равновесия, $\Delta G^\circ = 0$ и $K_P = 1$.

Для определения направления реакций в технологических процессах при температуре, отличной от стандартной, изменение свободной энергии рассчитывается по формуле

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ + RT \ln K_P$$

с использованием табличных данных ΔG° и значений K_P .

В процессах химической технологии часто является необходимым смещение равновесия для получения большего количества целевого продукта. Смещение равновесия подразумевает нарушение равенства скоростей прямой и обратной реакций. Для этого необходимо изменение действия различных факторов на положение равновесия. Общий принцип, отражающий их влияние на химический процесс, сформулирован в 1884 г. Ле Шателье:

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, производится внешнее воздействие, то равновесие смещается в

сторону той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие.

Внешнее воздействие может быть проведено изменением интенсивных параметров – концентрации, давления, температуры. В качестве примера рассмотрим приведенную ранее реакцию образования аммиака (1) из водорода и азота.

- **Влияние температуры.** Эта реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$). Естественно, что обратная реакция должна быть эндотермической ($\Delta H > 0$). Если повысить температуру, подводя к системе тепло извне, то согласно принципу Ле Шателье, такое воздействие вызовет усиление обратной реакции, при которой тепло поглощается.
- **Влияние давления.** Реакция 1 сопровождается уменьшением объема, так как из четырех молей газов образуется два, и следовательно, обратная реакция идет с увеличением объема системы. Повышение давления в данной системе будет вызывать уменьшение объема, т.е. повышать концентрацию аммиака за счет смещения равновесия вправо.
- **Влияние концентрации** на смещение равновесия можно определить по уравнению константы равновесия K' для этой системы. Увеличение концентрации водорода или азота способствует протеканию прямой реакции образования аммиака, так как K_p есть величина постоянная, а увеличение знаменателя в уравнении K' автоматически вызывает увеличение числителя $[\text{NH}_3]^2$.

Влияние давления на смещение равновесия характерно только для газовых систем. В жидких средах, в частности в воде, из-за их низкой сжимаемости на смещение равновесия оказывают влияние только концентрация и температура.

В природных условиях, в частности в биологических системах, химическое равновесие играет важнейшую роль. В неживой природе в основном протекают самопроизвольные процессы, приводящие системы в состояние равновесия. Однако бывают случаи, например, процессы выветривания, проходящие несамопроизвольно вследствие действия температуры или механического воздействия. Например, разрушение горных пород происходит при циклах замораживания и размораживания попавшей в их трещины воды при переходе температур через 0°C .

Другим примером несамопроизвольного смещения равновесия в неживой природе является растворение карбонатов кальция (мел, известняк) под действием диоксида углерода и воды



Продукт реакции – гидрокарбонат кальция, растворим в воде и ее потоком выводится из системы, в результате чего равновесие этой реакции смещается вправо. В связи с этим в известняковых породах образуются так называемые карстовые пещеры (от названия плоскогорья Карст в Доломитовых Альпах). При недостатке же диоксида углерода реакция идет в обратном направлении с образованием в пещерах сталактитов и сталагмитов, состоящих из карбоната кальция.

В живых организмах распространены реакции как синтеза, с образованием биологически важных продуктов, так и их разложения. Например, в организме человека проходят экзотермические реакции гидролиза белков, потребляемых с пищей, а продукта гидролиза – аминокислоты участвуют в построении собственных белков, чему способствует подводимая к системе тепловая энергия.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ

1. Понятие о скорости химической реакции. Закон действующих масс. Порядок и молекулярность химических реакций.
2. Элементарные и сложные процессы. Механизм химических реакций. Последовательные, параллельные, обратимые, сопряженные и цепные реакции.
3. Влияние температуры на скорость химической реакции. Энергия активации.
4. Катализ. Теория катализа. Ферментативный катализ.
5. Скорость гетерогенных химических процессов. Понятие о лимитирующей стадии процесса. Диффузия и ее роль в скорости природных процессов.
6. Химическое равновесие. Связь константы равновесия и свободной энергии.
7. Смещение равновесий. Правило Ле Шателье.