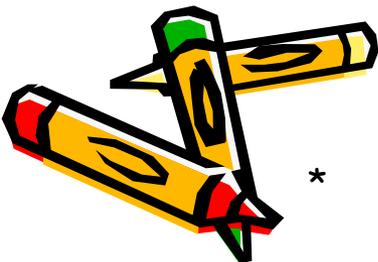
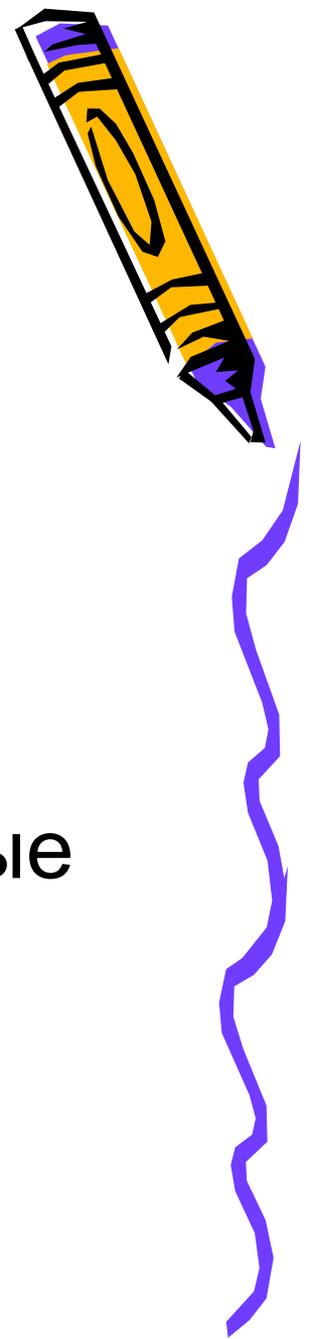
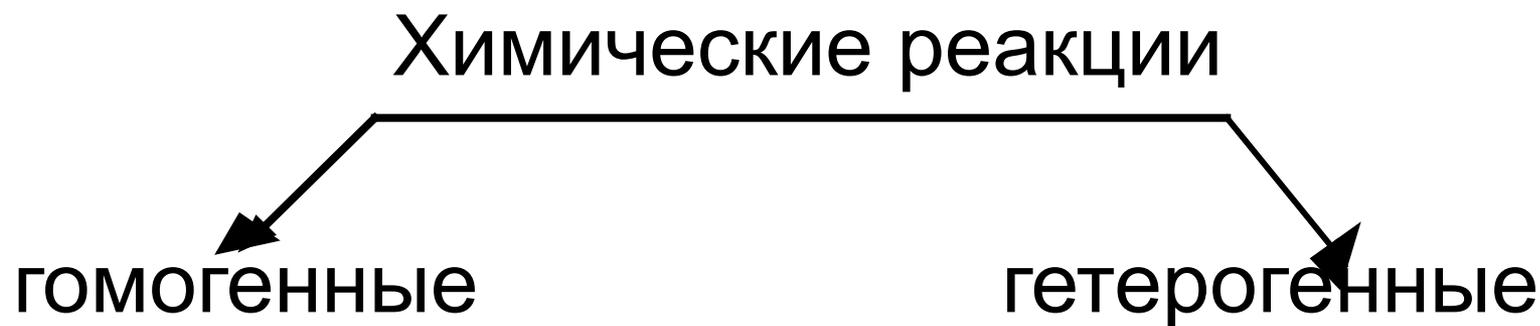


Химическая кинетика,  
химическое  
равновесие и катализ

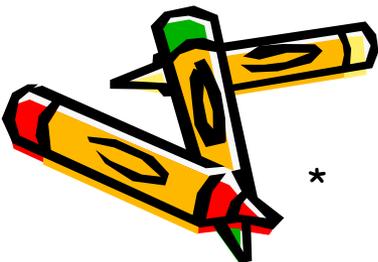
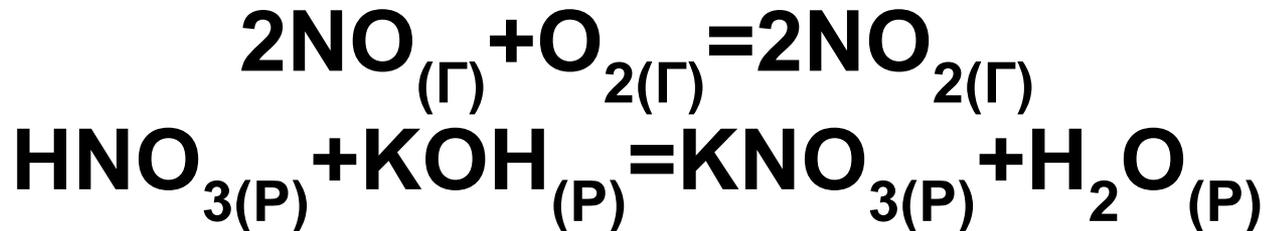


# Химическая кинетика

– это раздел химии, изучающий механизмы химических реакций и скорости их протекания.

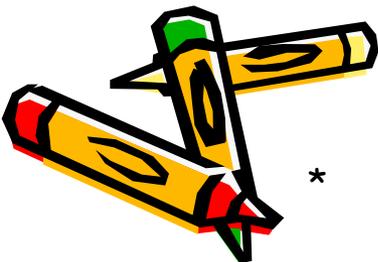


**В гомогенных реакциях** отсутствуют поверхности раздела между реагентами (реагирующие вещества находятся в одном агрегатном состоянии), поэтому их взаимодействие протекает по всему объёму системы.

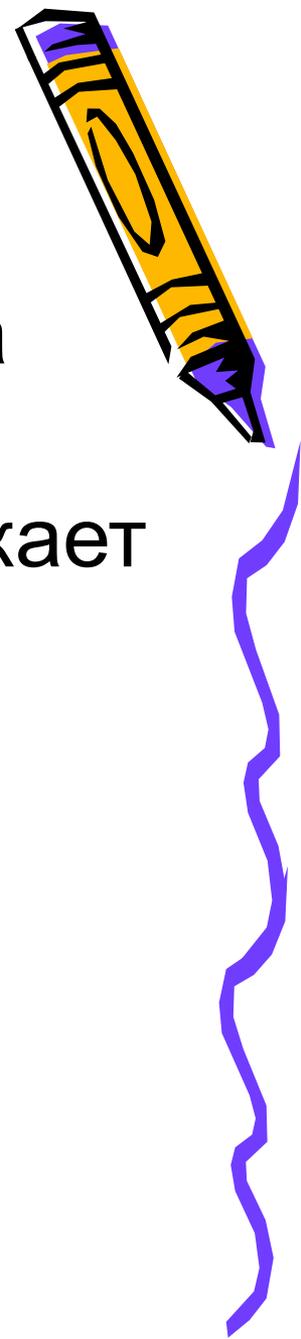


## В гетерогенных реакциях

есть поверхность раздела между реагентами (реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях), взаимодействие протекает на поверхности раздела фаз.



\*



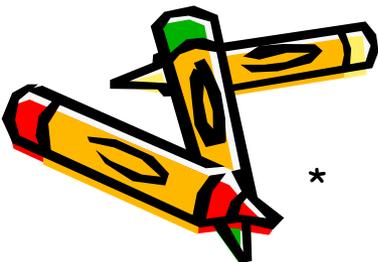
# Скорость химической реакции

- изменение концентрации любого участника реакции в единицу времени:

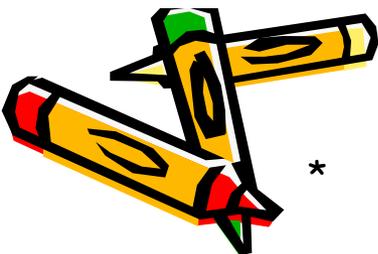
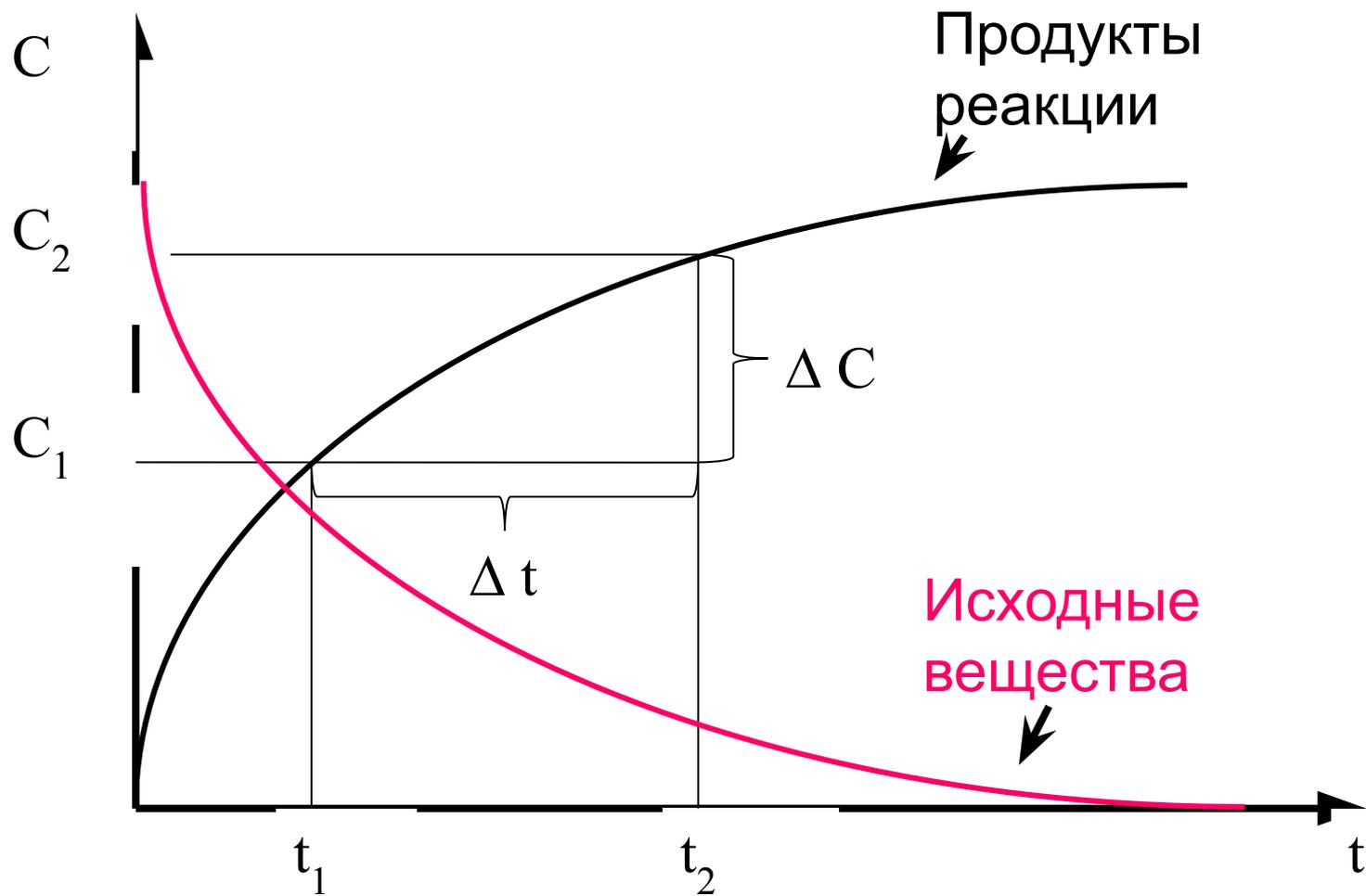
$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Знак «+» – для продуктов реакции, знак «-» – для исходных веществ.

Ед. измерения: моль/л·с, или моль/м<sup>2</sup>·с.



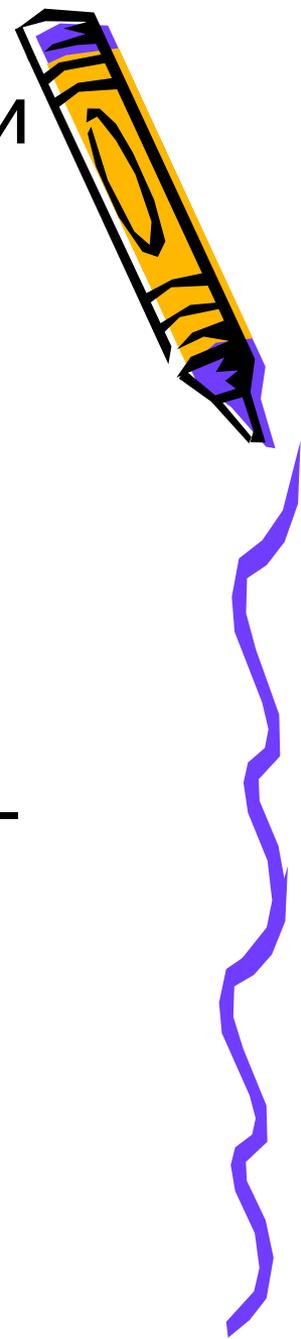
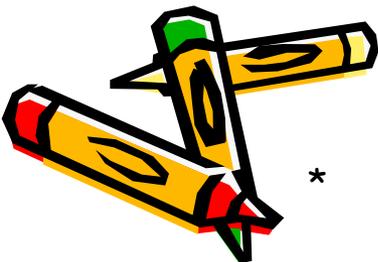
\*



Скорость в данный момент времени  
(  $\Delta t \rightarrow 0$  ) называется истинной  
скоростью реакции

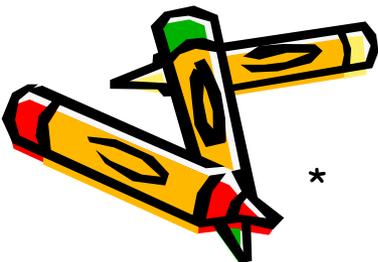
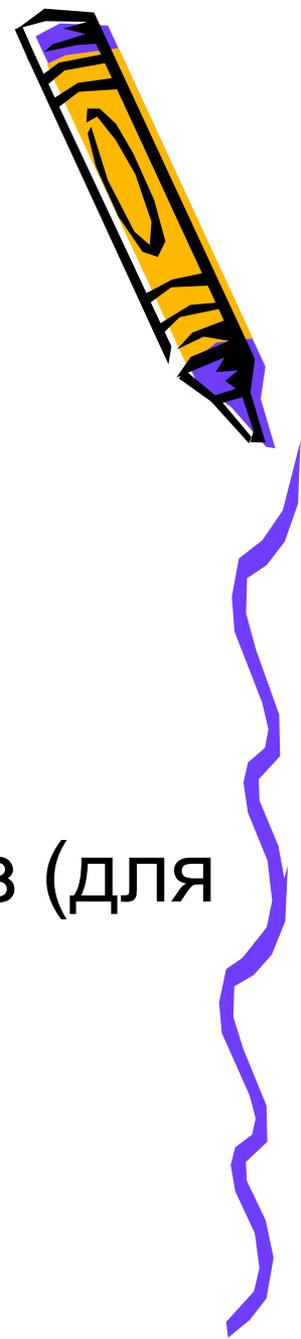
$$v_{ист} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left| \frac{\Delta C}{\Delta t} \right|$$

Скорость за промежуток времени  $\Delta t$  –  
средняя скорость.



# Факторы, влияющие на скорость реакции:

- природа реагирующих веществ;
- концентрация;
- давление (только для газов);
- температура;
- наличие катализатора;
- площадь поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций).

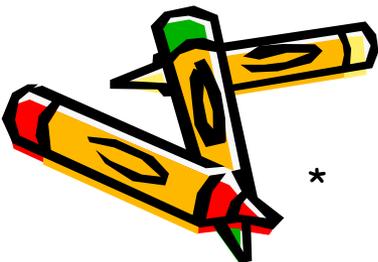
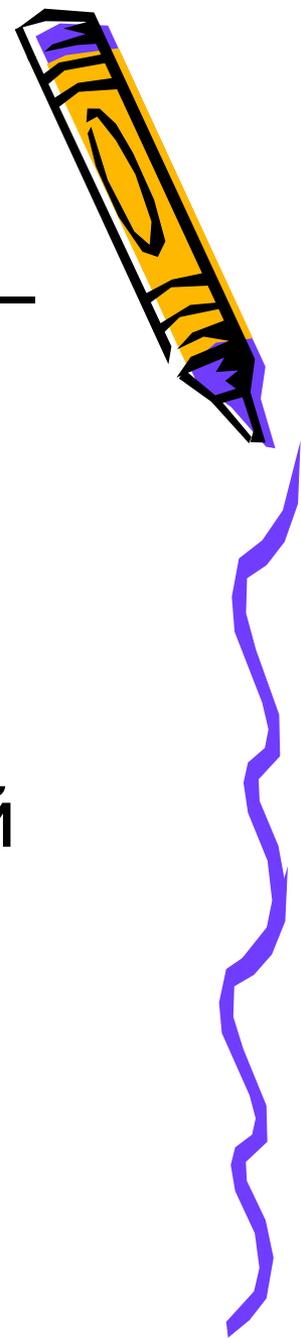


Реакции по механизму их протекания

**простые (элементарные реакции)** –

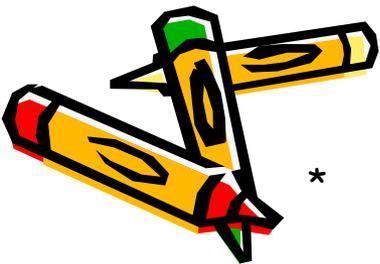
это реакции, протекающие в одну стадию.

**сложные реакции** – это реакции, протекающие в несколько стадий, каждая из которых является простой реакцией.



Большинство хим. и все биохим.  
реакции – сложные.

В сложных реакциях скорости отдельных стадий могут резко отличаться друг от друга. В этом случае скорость сложной реакции в целом будет определяться скоростью наиболее медленной стадии, называемой **скоростью определяющей** или **лимитирующей** стадией.



\*



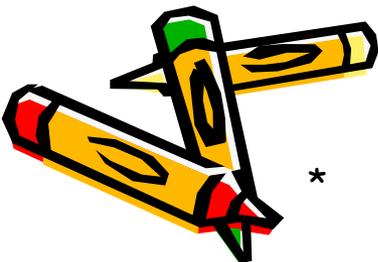
1 стадия (медленная):



2 стадия (быстрая):



Скорость всей реакции определяется скоростью 1 стадии.

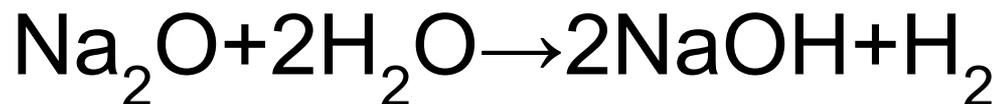


\*

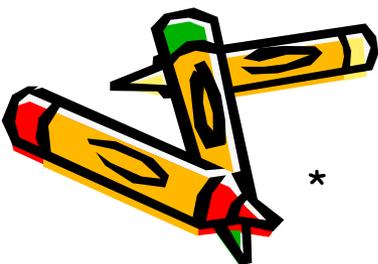
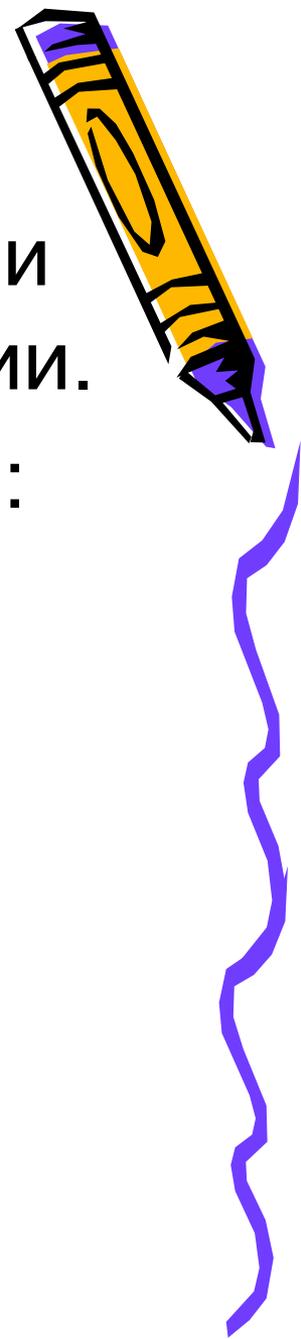
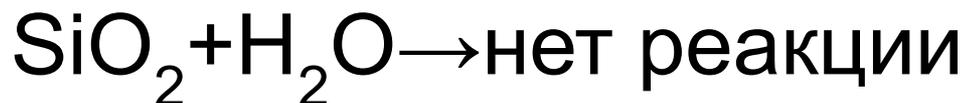
# Влияние природы реагирующих

**веществ** определяется их составом и видом частиц, участвующих в реакции.

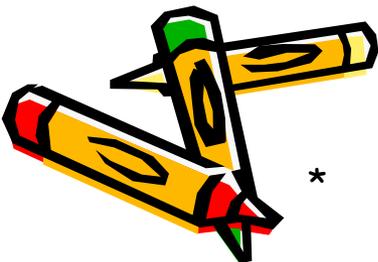
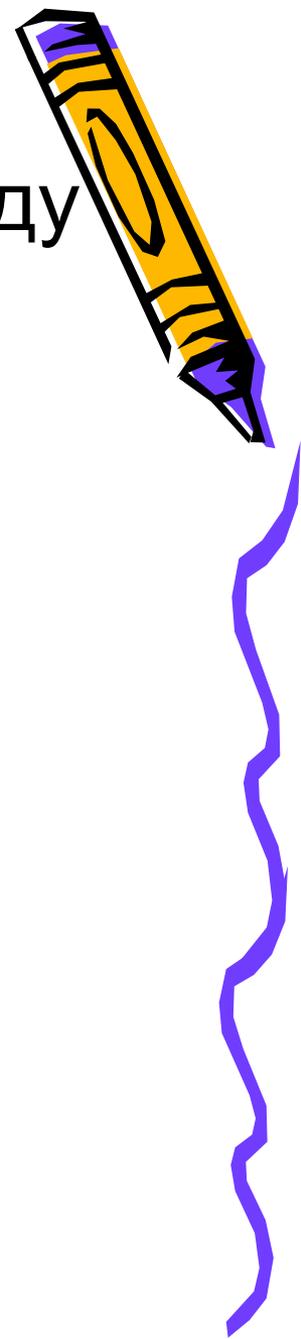
Оксид натрия бурно реагирует с водой:



Оксид кремния в воде не растворим:



Реакции между молекулами протекают обычно медленно, между ионами и радикалами – быстро:

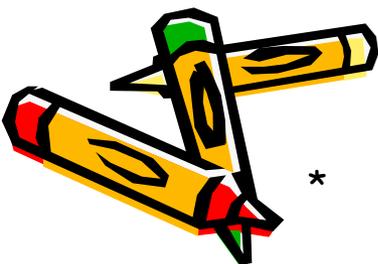


\*

# Влияние концентрации и давления на скорость реакции.

Для элементарных реакций справедлив **закон действующих масс** Гульберга-Вааге:

при постоянной температуре скорость гомогенной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.



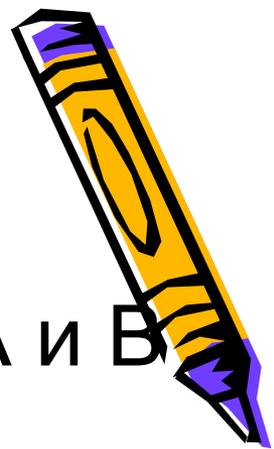
Для простой реакции  $aA_{(p)} + bB_{(p)} = dD_{(p)}$

$$v = k \cdot C_{(A)}^a \cdot C_{(B)}^b$$

где  $C_{(A)}$  и  $C_{(B)}$  - концентрации веществ А и В соответственно;

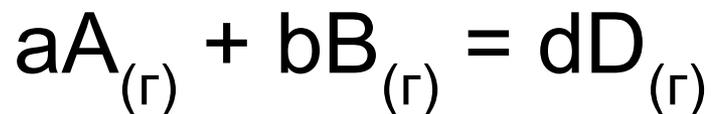
$a$  и  $b$  - стехиометрические коэффициенты реагентов;

$k$  - константа скорости реакции, численно равна скорости реакции при концентрациях всех реагирующих компонентов равных 1 М



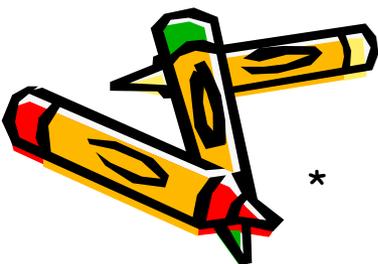
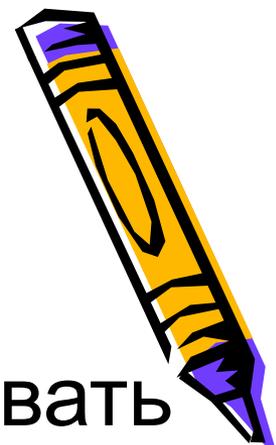
\*

Для реакции в газовой фазе



Вместо концентраций можно использовать  
давления:

$$v = k \cdot p_{(A)}^a \cdot p_{(B)}^b$$



\*

# Выражения

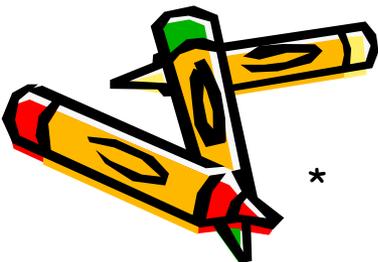
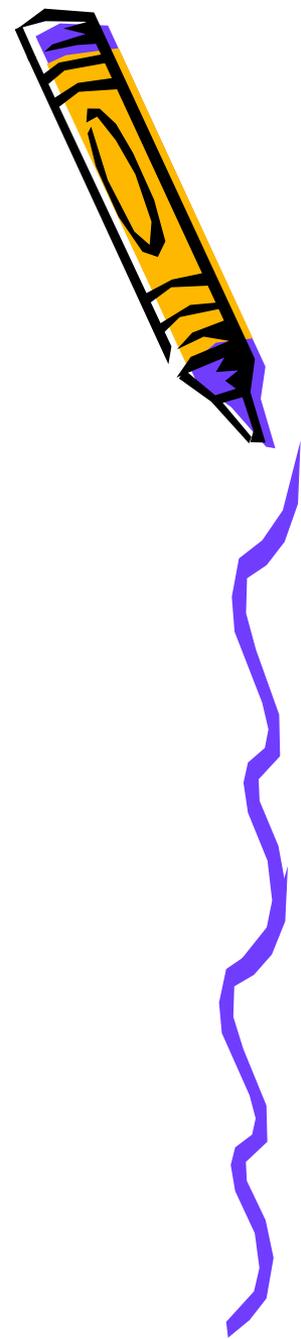
$$v = k \cdot C_{(A)}^a \cdot C_{(B)}^b \text{ и } v = k \cdot P_{(A)}^a \cdot P_{(B)}^b$$

называются **КИНЕТИЧЕСКИМИ**  
**уравнениями** реакции.

коэффициент  $a$  - порядок реакции по  
реагенту А,

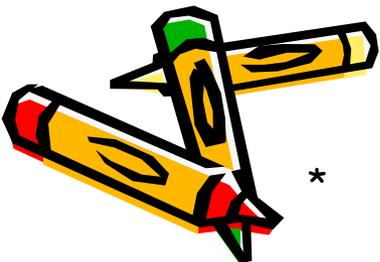
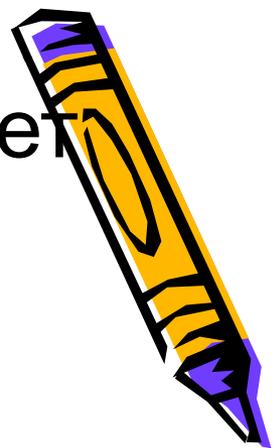
коэффициент  $b$  - порядок реакции по  
реагенту В (это частные порядки по  
реагентам).

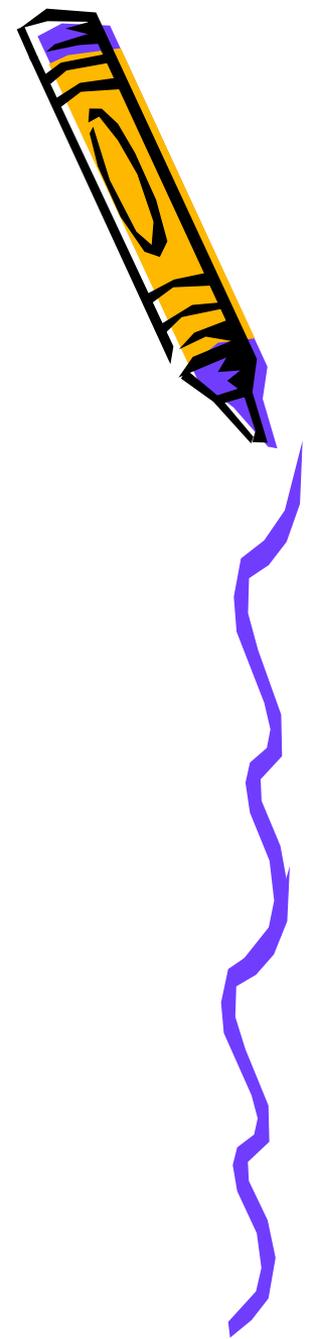
Общий порядок реакции равен сумме  
коэффициентов  $a+b$ .



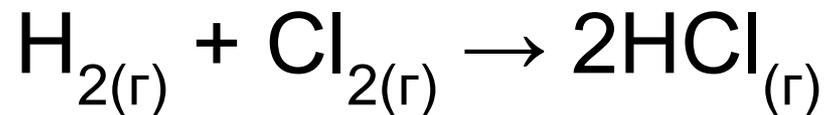
Порядок сложной реакции не совпадает со стехиометрическими коэф-ми реакции, поэтому кинетическое уравнение для сложной реакции определяют экспериментально.

Концентрация твердого вещества и растворителя в кинетическом уравнении не учитывается, так как остается практически постоянной, поэтому частный порядок по твердому реагенту и по растворителю всегда равен нулю.





Например, для реакции



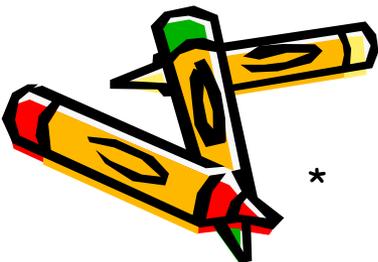
кинетическое уравнение

$$v = k \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Cl}_2}$$

частный порядок по  $\text{H}_2$  равен 1,

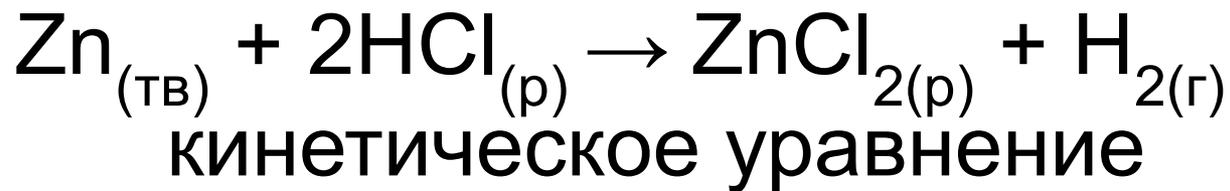
частный порядок по  $\text{Cl}_2$  равен 1,

общий порядок равен 2.



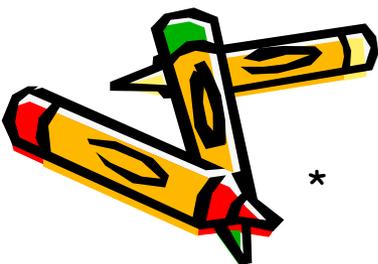
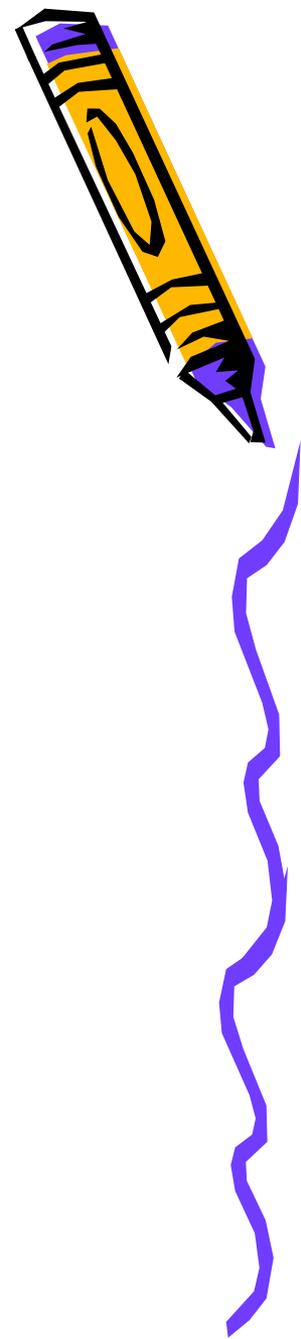
\*

Для реакции



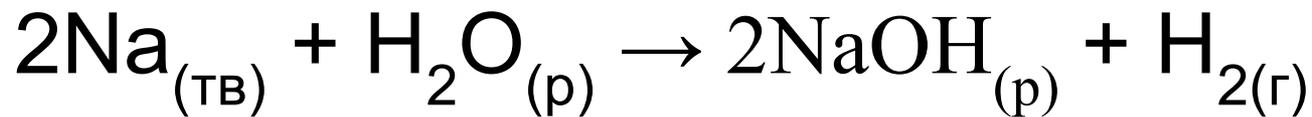
$$v = k \cdot C_{\text{HCl}}^2$$

частный порядок по Zn равен 0,  
частный порядок по HCl равен 2,  
общий порядок равен 2.



\*

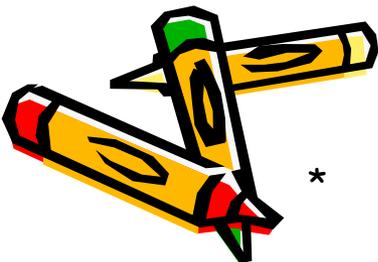
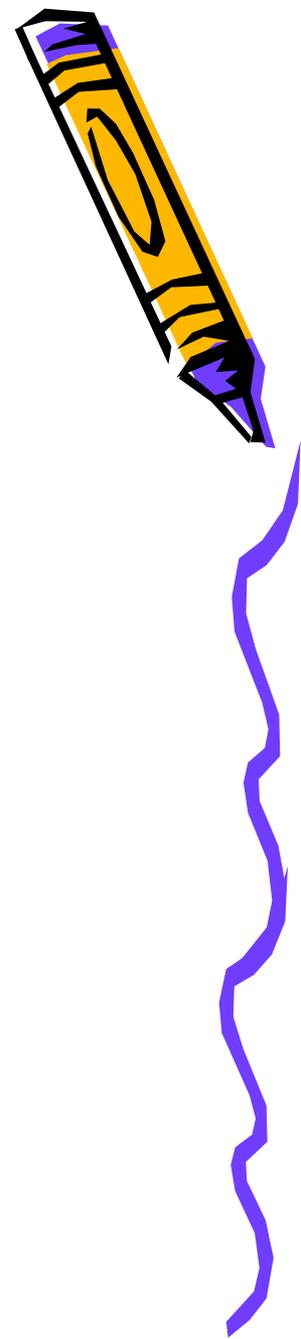
Для реакции



кинетическое уравнение

$$v = k$$

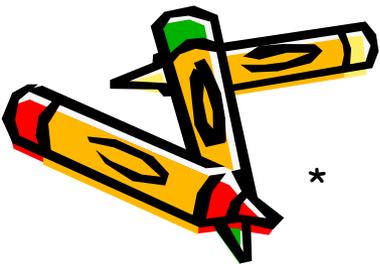
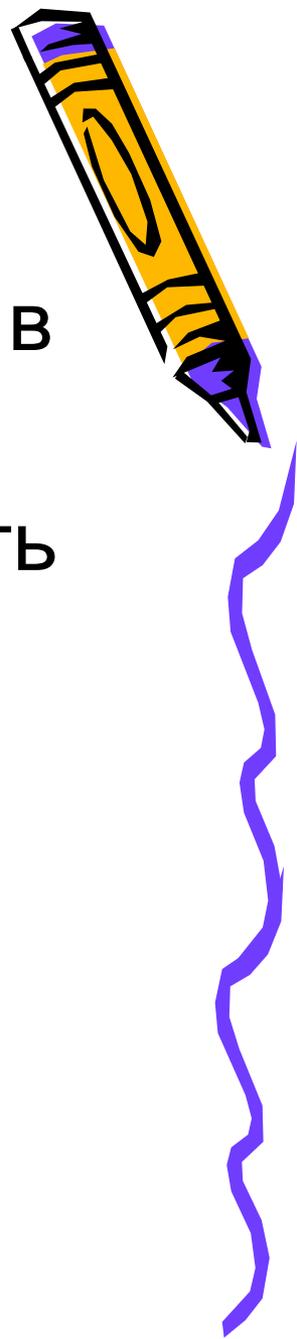
частный порядок по Na равен 0,  
частный порядок по H<sub>2</sub>O равен 0,  
общий порядок равен 0.



\*

**Молекулярность реакции** – это количество молекул, участвующих в элементарном процессе.

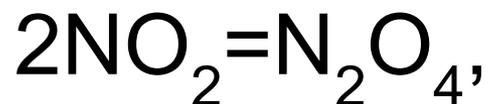
Для простых реакций молекулярность совпадает с порядком реакции.



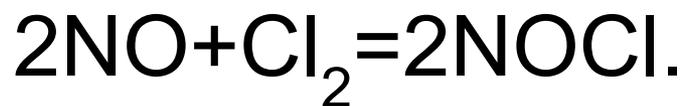
- **мономолекулярные** (участвует одна частица)



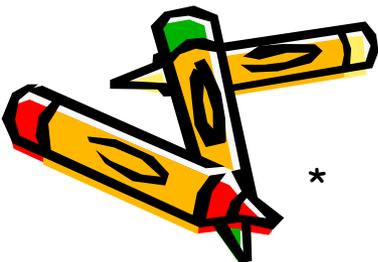
- **бимолекулярные** (участвуют две частицы)



- **тримолекулярные** реакции (участвуют три частицы)



Молекулярность >3 не бывает



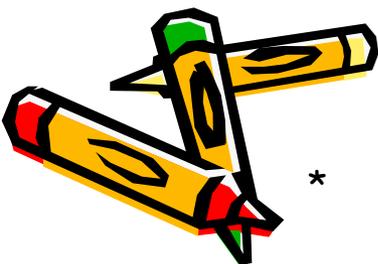
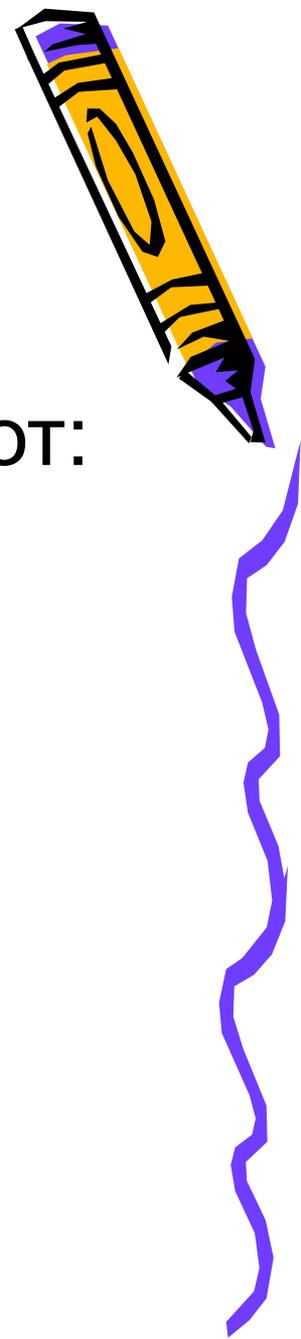
\*



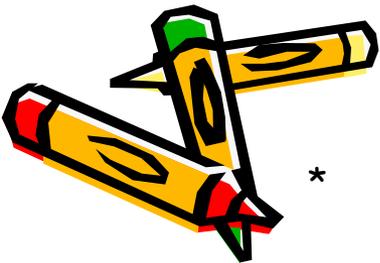
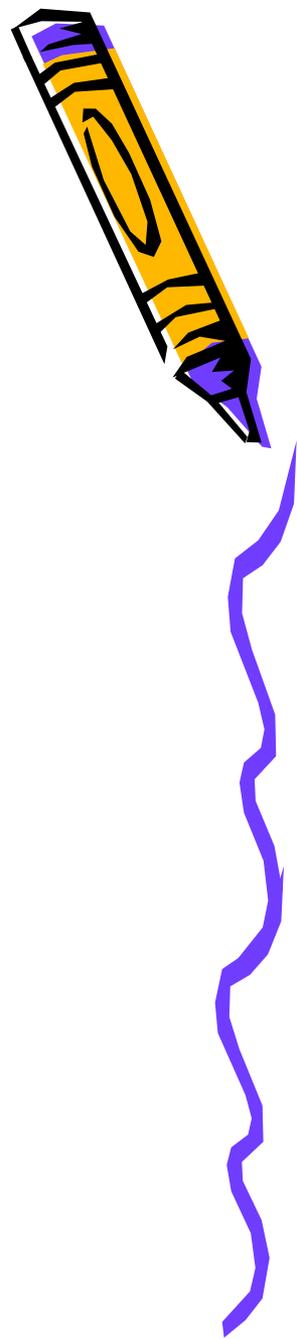
Для кинетической характеристики реакции используют не скорость, а **константу скорости реакции  $k$** .

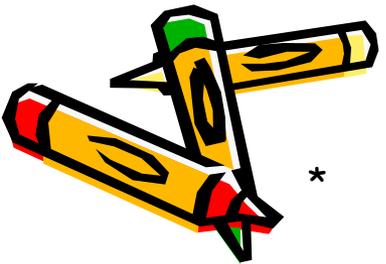
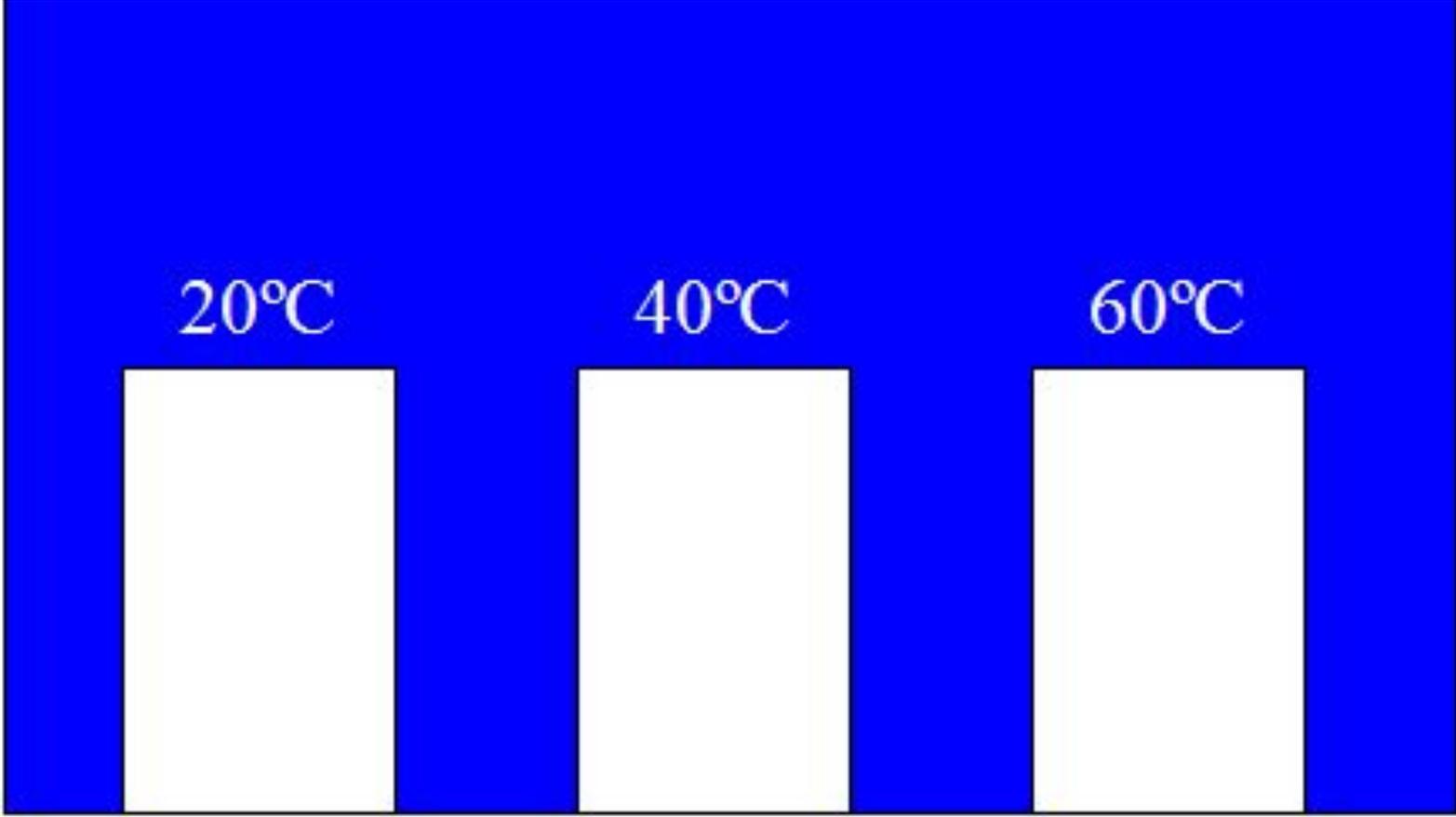
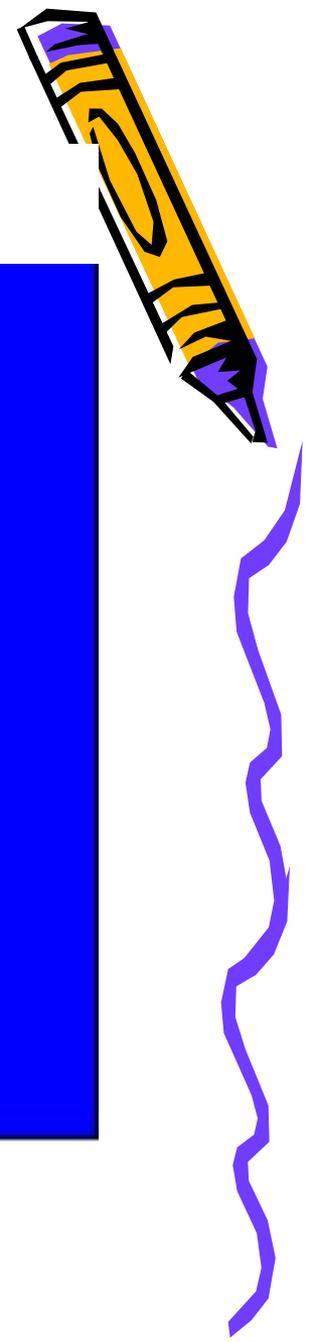
Константа скорости реакции зависит от:

- природы реагирующих веществ;
- температуры системы;
- наличия в ней катализатора.



# Влияние температуры на скорость реакции.



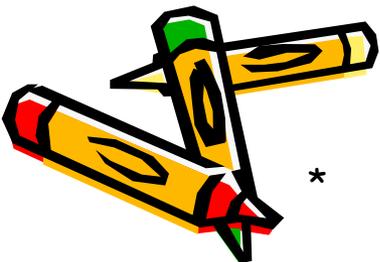


## Правило Вант-Гоффа:

С увеличением температуры на каждые  $10^{\circ}$  скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где  $v_2$  и  $v_1$  - скорости реакции при температурах  $T_2$  и  $T_1$  соответственно;  
 $\gamma$  - температурный коэффициент.

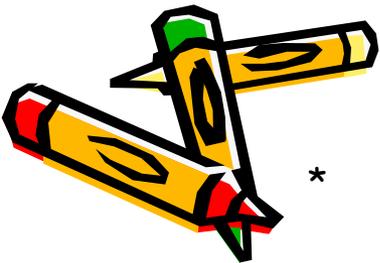
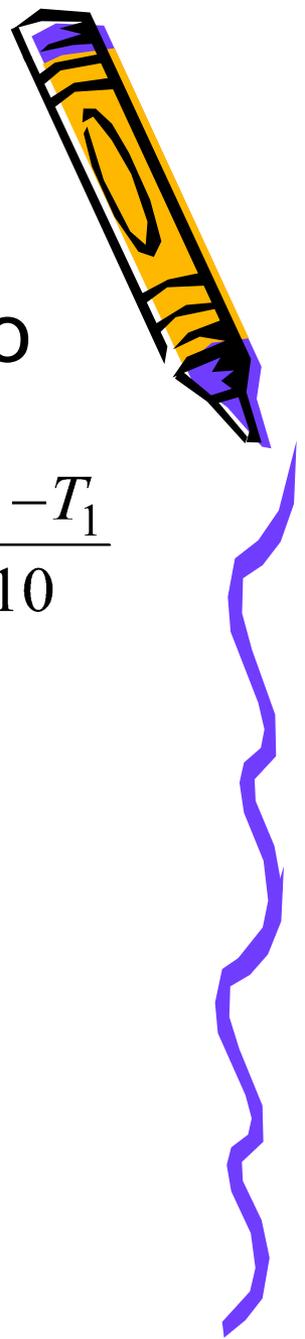


\*

Так как скорость реакции обратно пропорциональна времени, затраченного на реакцию, то правило Вант-Гоффа можно записать так:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где  $\tau_2$  и  $\tau_1$  - время, затраченное на реакцию при температурах  $T_2$  и  $T_1$  соответственно.



\*

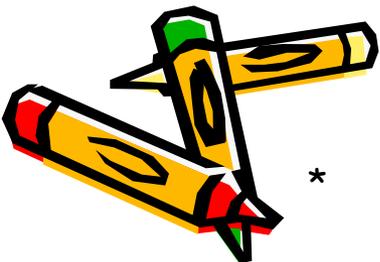
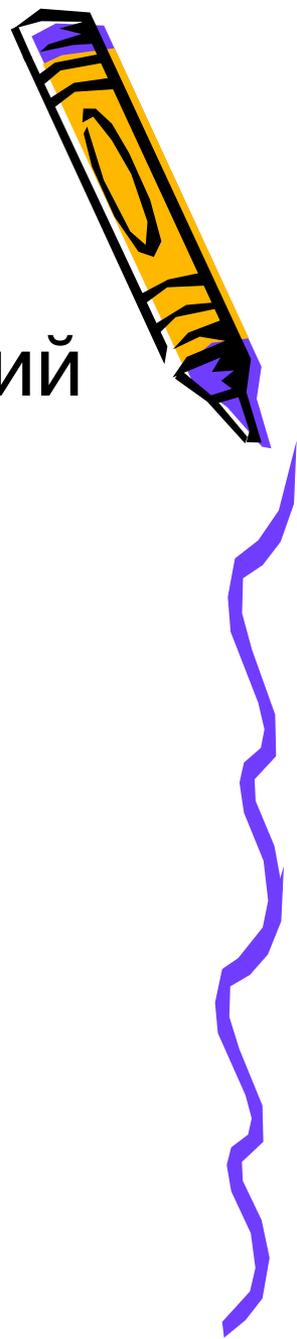
для хим. реакций

$$\gamma = 2 - 4$$

для ферментативных (биохим.) реакций

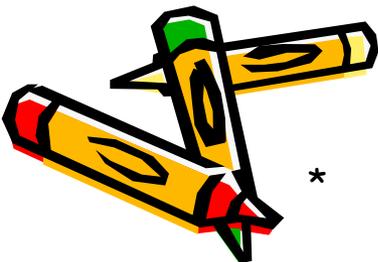
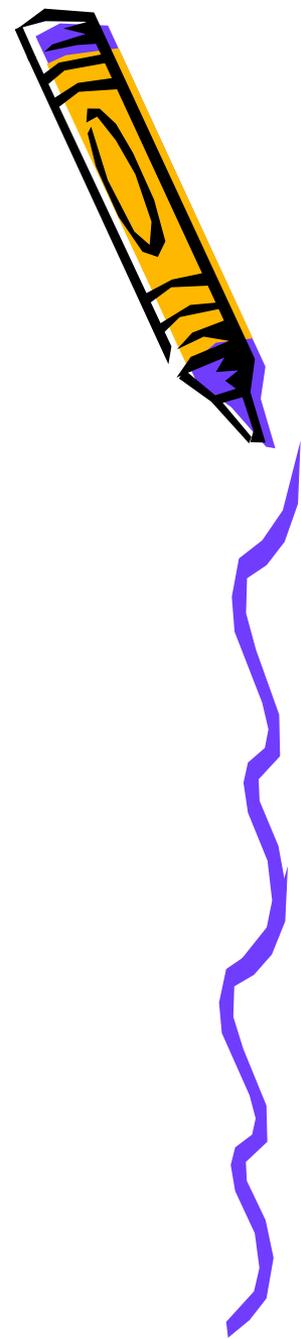
$$\gamma = 7 - 9$$

Поэтому колебания температуры тела человека в пределах даже  $1^\circ$  очень сильно сказывается на биохим. процессах.

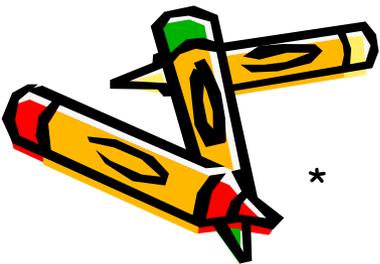


Зависимость скорости реакции от температуры более точно описывается

**теорией активных столкновений  
Аррениуса:**



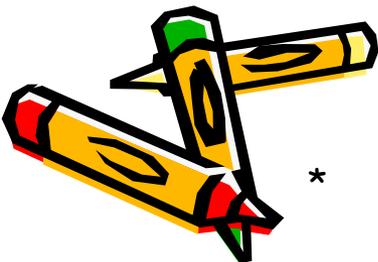
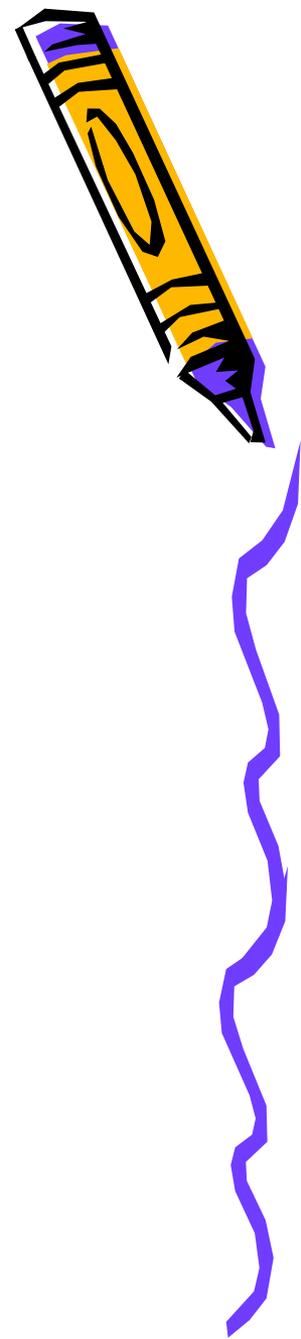
К химическому взаимодействию приводит не каждое столкновение частиц, а только те столкновения, в которых участвуют частицы, обладающие энергией, необходимой для данного взаимодействия (энергией активации), при этом частицы при столкновении должны быть определенным образом сориентированы относительно друг друга.

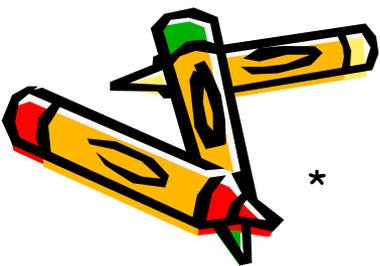
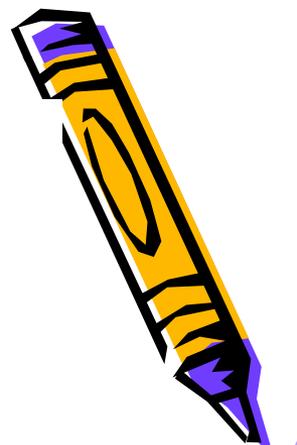
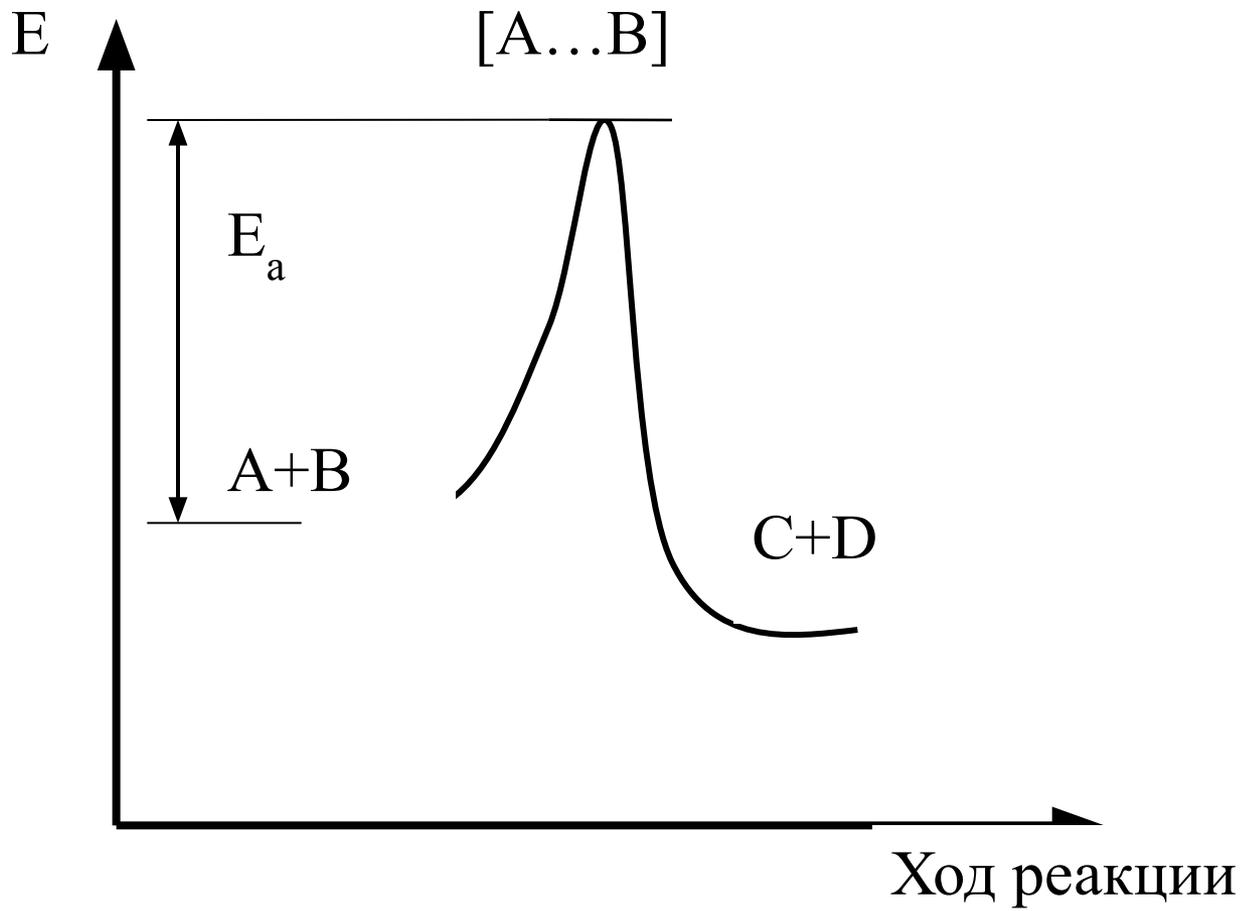


# Энергия активации $E_a$

– это минимальная энергия взаимодействующих частиц, достаточная для того, чтобы все частицы вступили в химическую реакцию.

Для реакции  $A+B=C+D$





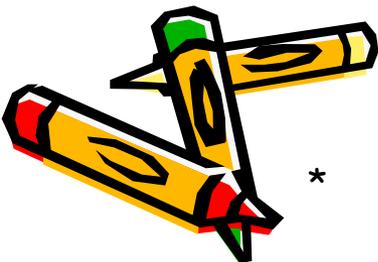
\*

[A...B] – активированный комплекс  
(промежуточный комплекс молекул, в  
котором одновременно разрываются  
старые связи и образуются новые).

Энергия активации связана с константой  
скорости реакции **уравнением**

**Аррениуса**

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$



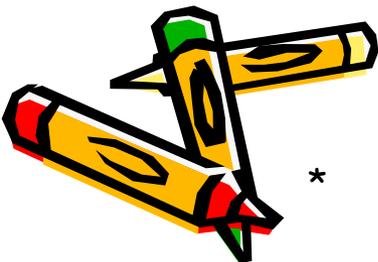
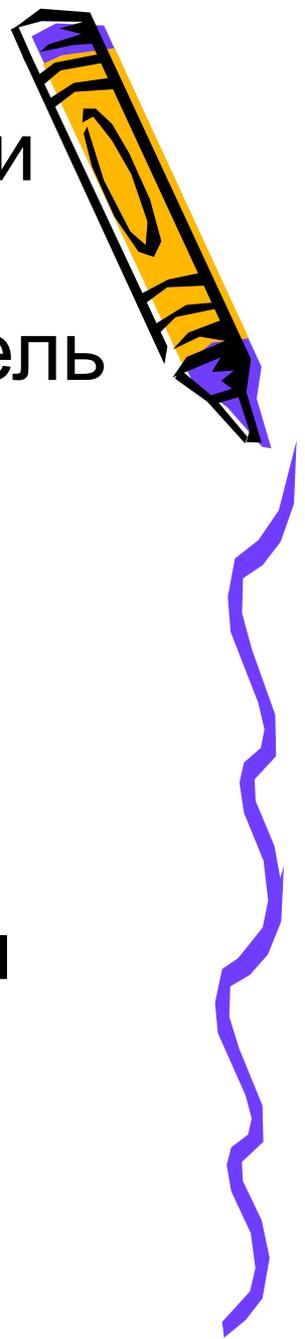
где  $k$  - константа скорости реакции  
при температуре  $T$  (К),

$A$  – предэкспоненциальный множитель  
(коэффициент Аррениуса),

$e$  – основание натурального  
логарифма,

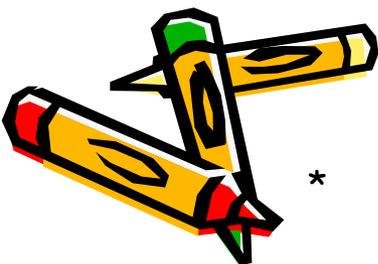
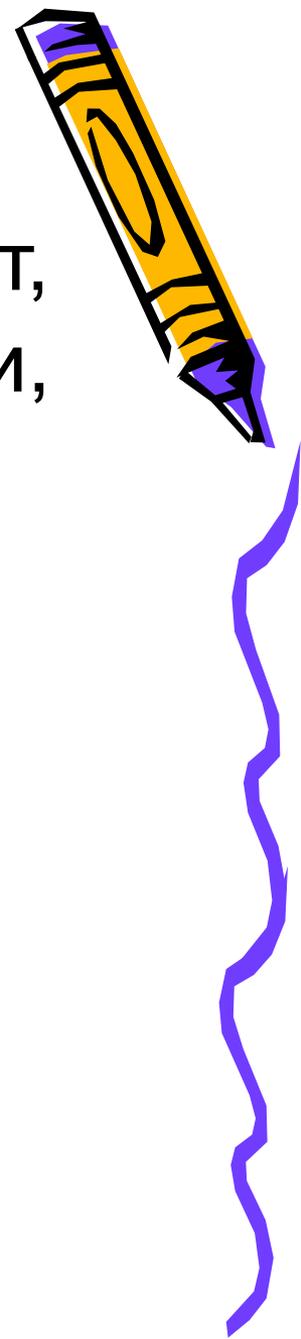
$E_a$  – энергия активации реакции,  
Дж/моль,

$R=8,314$  Дж/моль·К – универсальная  
газовая постоянная.



\*

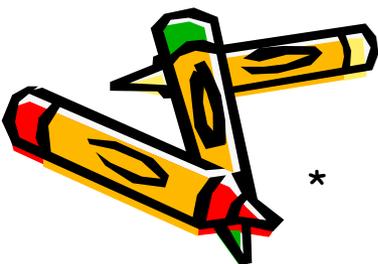
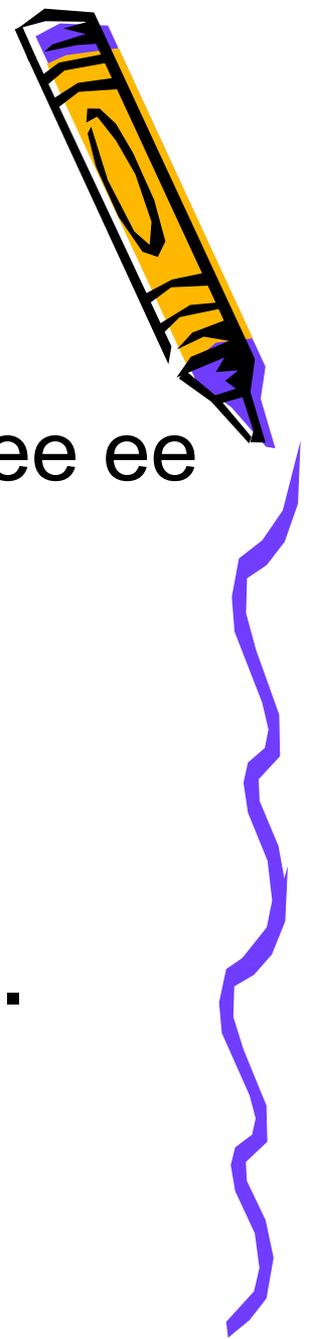
Уравнение Аррениуса выведено экспериментально, из него следует, что чем больше энергия активации, тем меньше будут константа и скорость химической реакции.



# Влияние катализатора на скорость реакции.

**Катализатором** называют вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся химически неизменным в результате реакции.

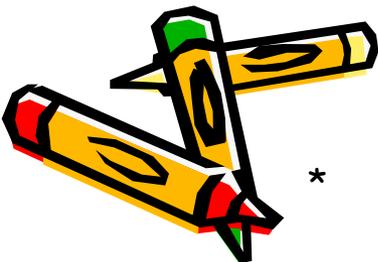
Селективное изменение скорости химической реакции под действием катализатора называется **катализом**.



Катализ бывает положительный, когда скорость реакции возрастает, и отрицательный, когда скорость реакции уменьшается (в этом случае катализатор называют **ингибитором**).

Два типа каталитических реакций:

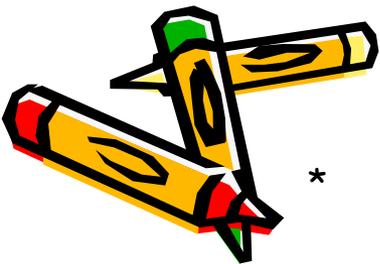
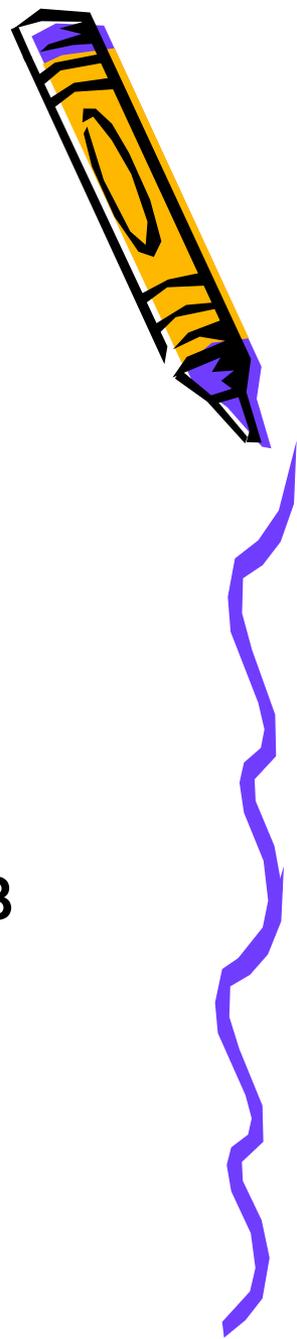
**гомогенный катализ** (катализатор и реакционная смесь находятся в одной фазе) и **гетерогенный катализ** (катализатор и реакционная смесь находятся в разных фазах).



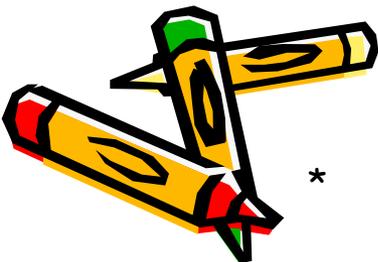
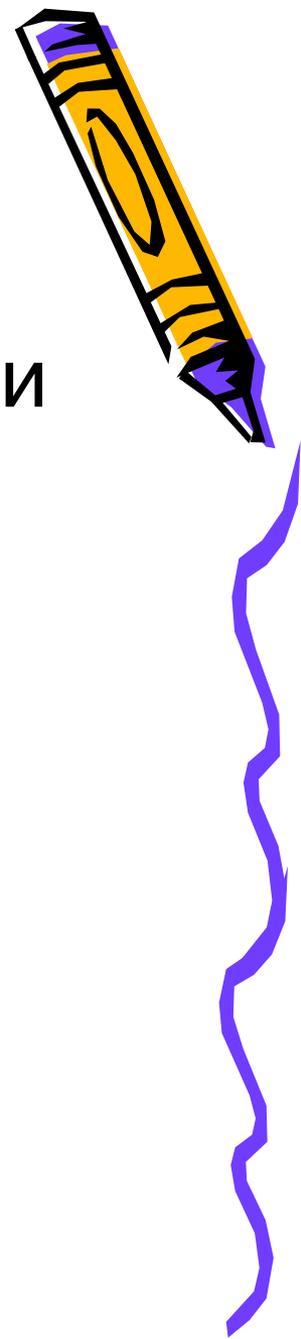
# Гомогенный катализ

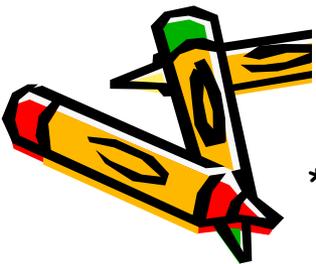
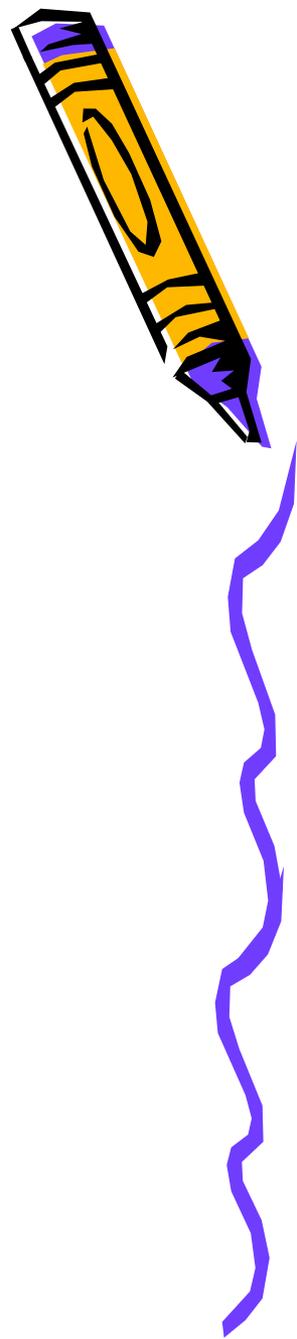
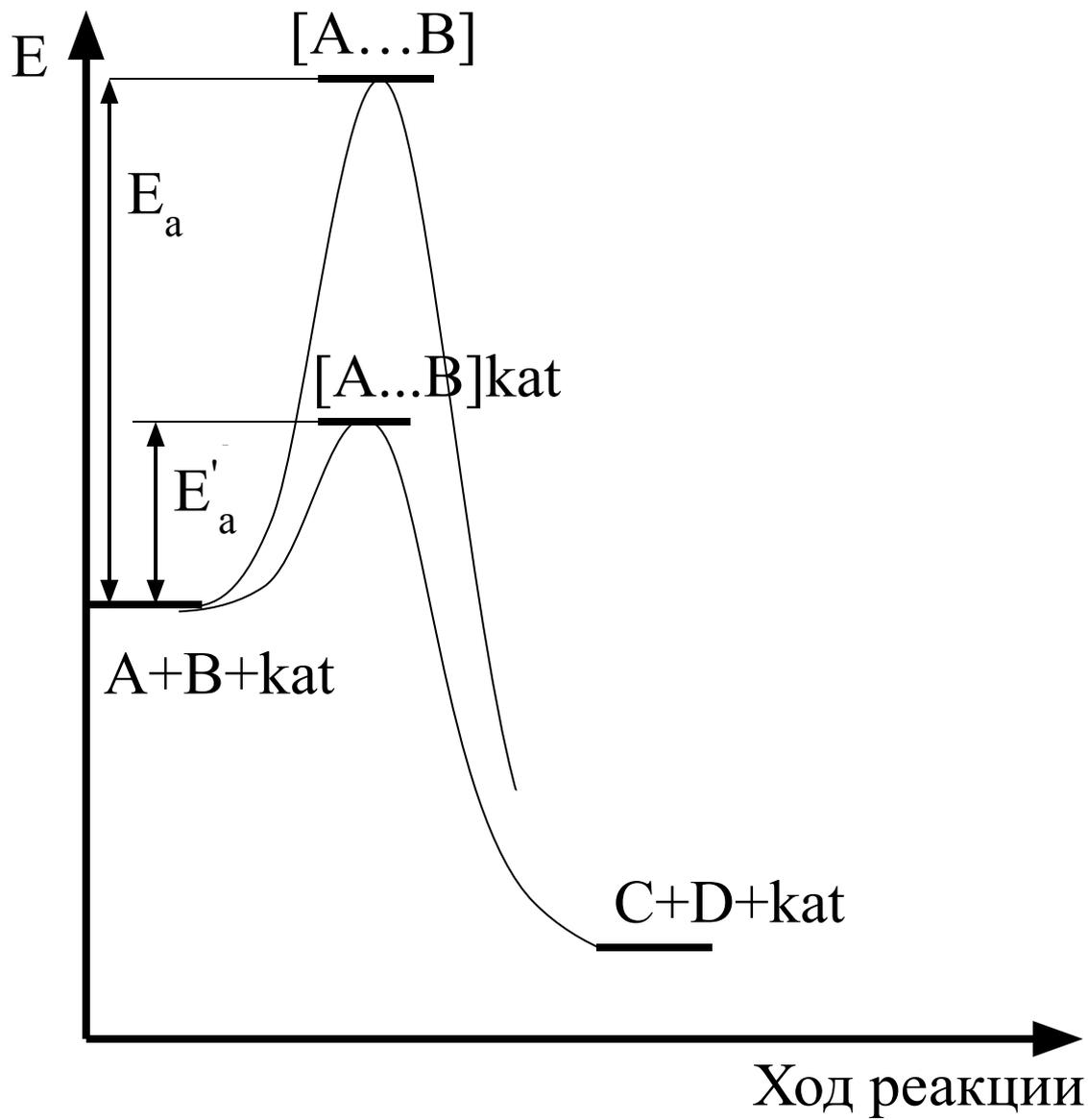
В гомогенных каталитических реакциях скорость пропорциональна количеству катализатора.

Реакция направляется по пути с меньшей энергией активации, или катализатор способствует определенной ориентации молекул в пространстве.



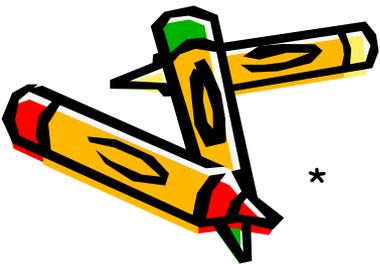
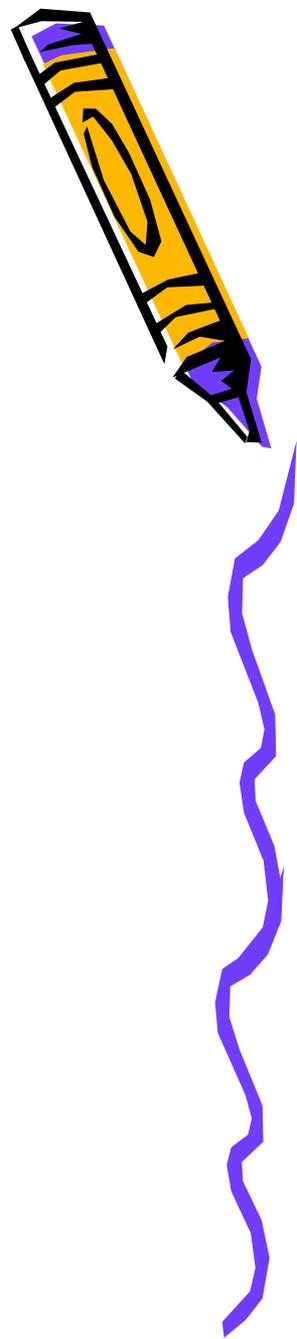
Сущность механизма действия катализатора при гомогенном катализе заключается в образовании промежуточного реакционноспособного соединения:





\*

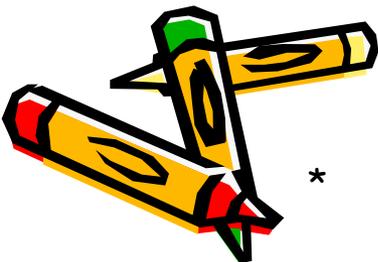
Механизм действия ингибитора не связан с понижением энергии активации. Ингибитор вступает во взаимодействие с каким-либо промежуточным веществом, тем самым удаляя его из реакционной смеси.

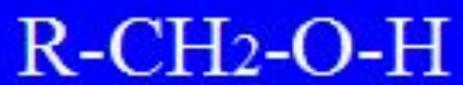


# Гетерогенный катализ

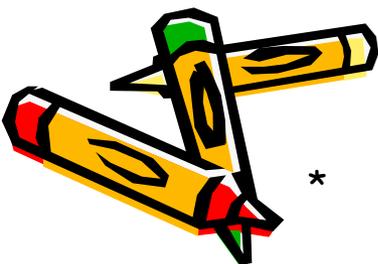
Механизм гетерогенного катализа объясняется теорией активированной адсорбции.

Адсорбция – это свойство вещества поглощать на своей поверхности другие вещества.

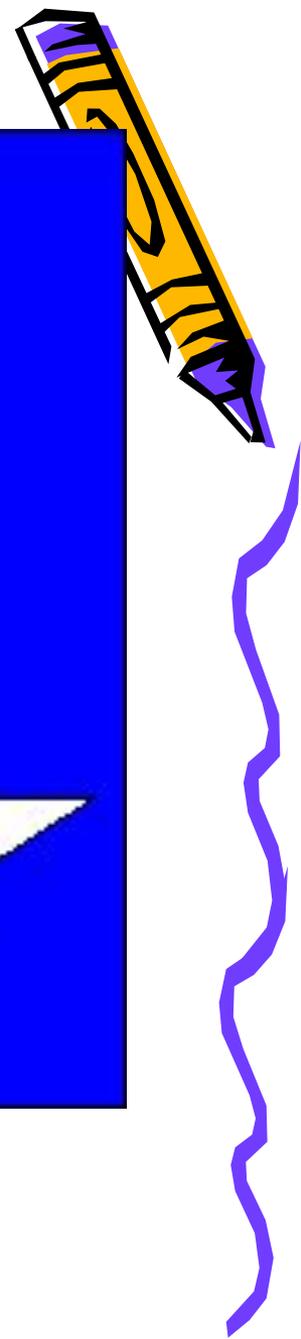




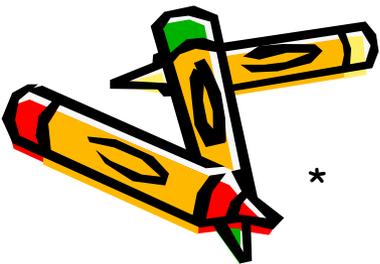
Ni



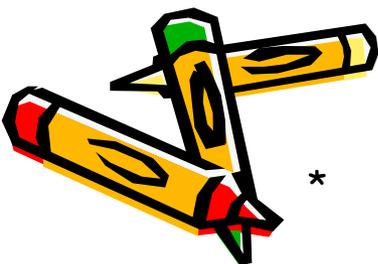
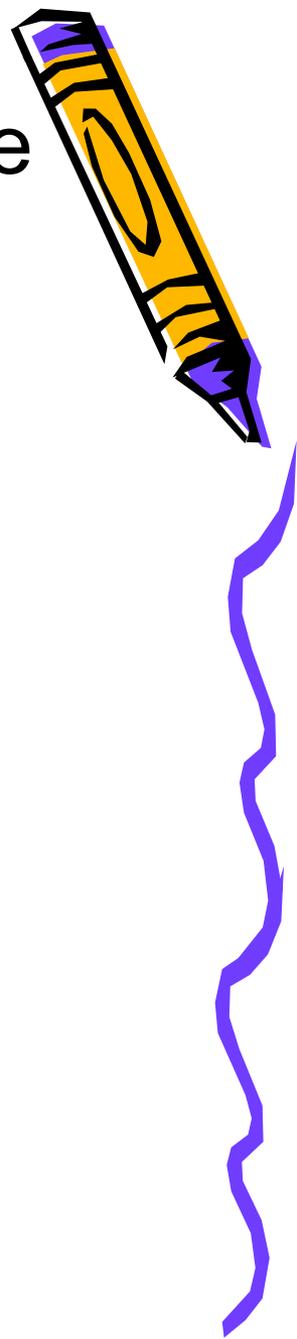
\*



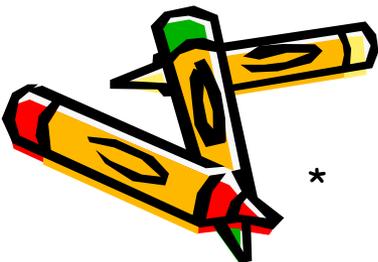
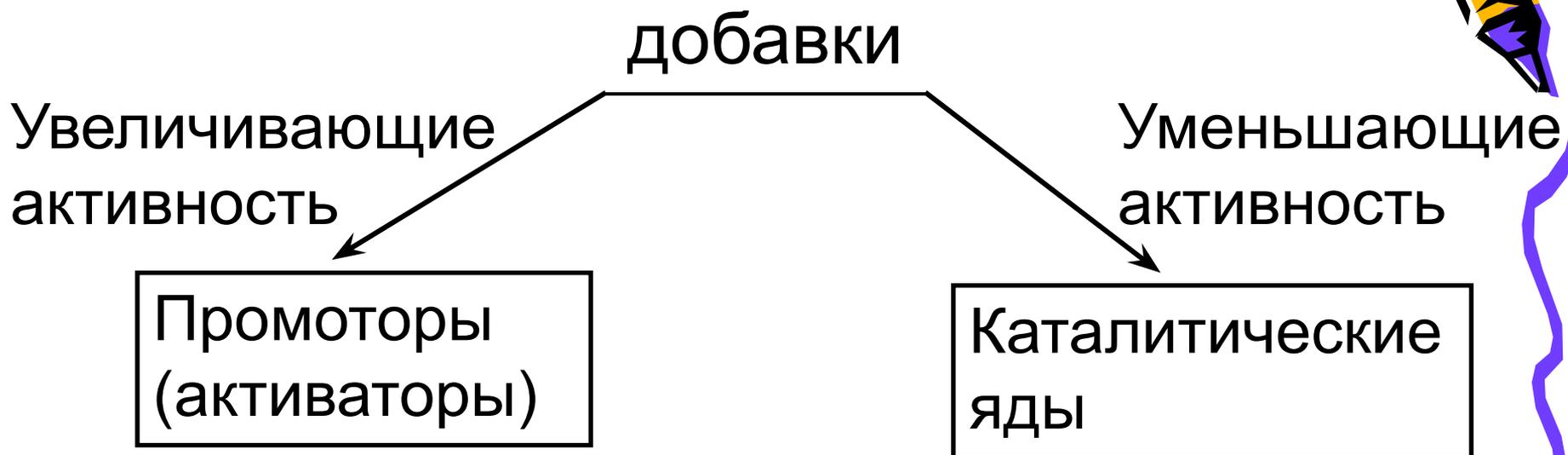
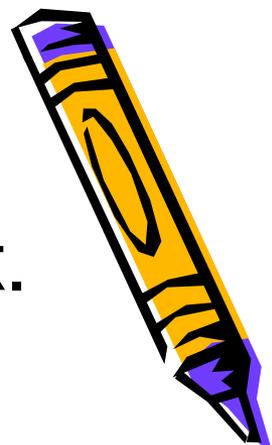
На активных центрах поверхности катализатора адсорбируются реагирующие вещества. Процесс протекает в несколько стадий, и промежуточными являются поверхностные соединения. Это приводит к снижению энергии активации. Катализатор ведет реакцию по другому пути, чем тот, по которому реакция протекает без катализатора.



В гетерогенных реакциях увеличение поверхности соприкосновения фаз равносильно увеличению концентрации, поэтому катализатор всегда измельчают и наносят на инертный носитель с развитой поверхностью (пемза, силикагель).



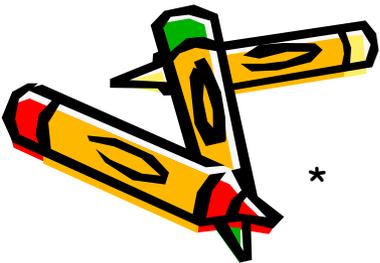
Активность катализатора может  
изменяться под влиянием добавок.



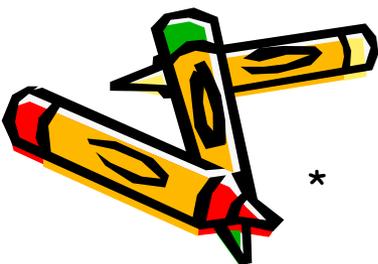
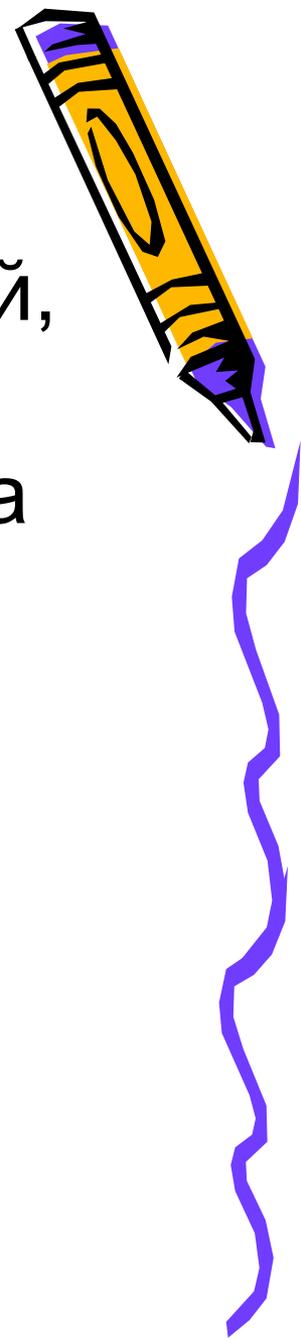
\*



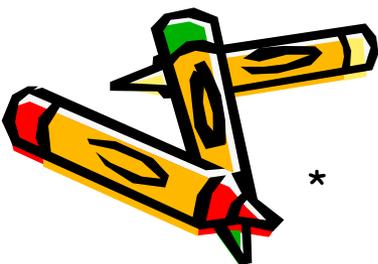
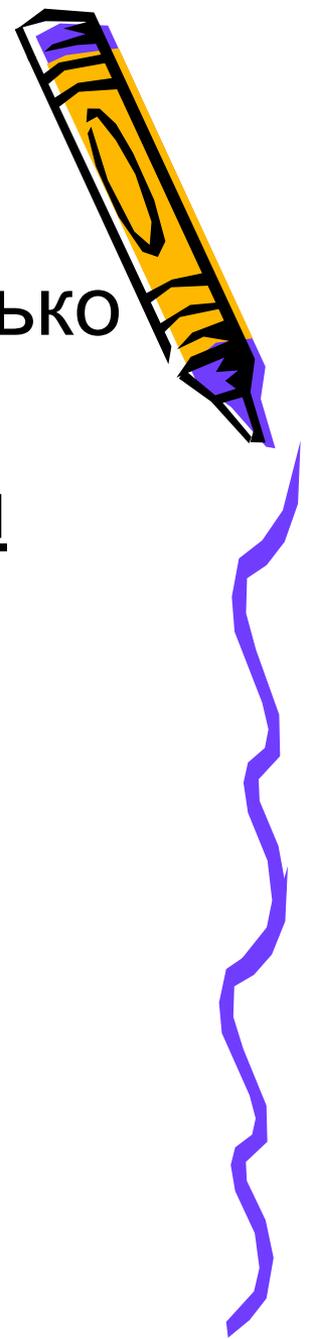
биологические катализаторы –  
**ферменты (энзимы)** – это белковые  
молекулы, которые катализируют  
химические реакции в живых системах.



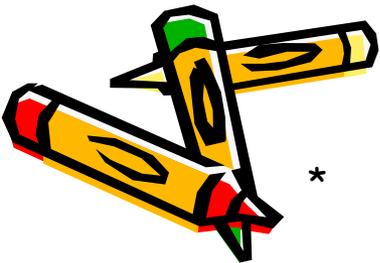
В живой клетке одновременно протекают много химических реакций, одно и то же вещество является реагентом или продуктом не одной, а нескольких (сопряженных) реакций.

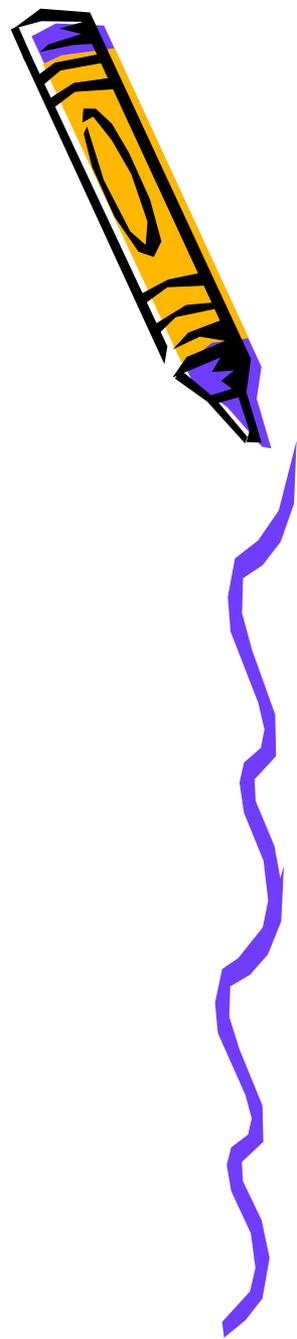


**Сопряженными** называют реакции, каждая из которых происходит только при условии протекания другой реакции, причем обе имеют общий промежуточный продукт.

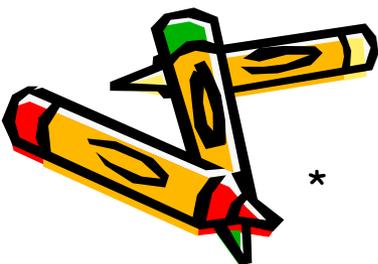


Такой продукт может играть роль катализатора или ингибитора для реакций, протекающих в клетке:  
явление автокатализа или  
автоингибирования.





**Автокатализ** – это самоускорение реакции, обусловленное накоплением конечного или промежуточного продукта, обладающего каталитическим действием на данную реакцию.

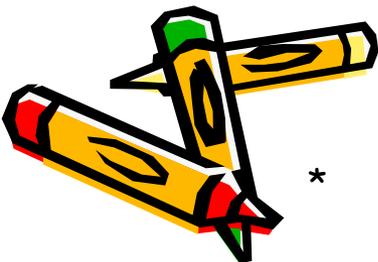


# Химическое равновесие.

## Химические реакции

Необратимые  
(протекают  
только в одном  
направлении)

Обратимые  
(одновременно  
протекают две  
взаимно  
противоположенные  
реакции)



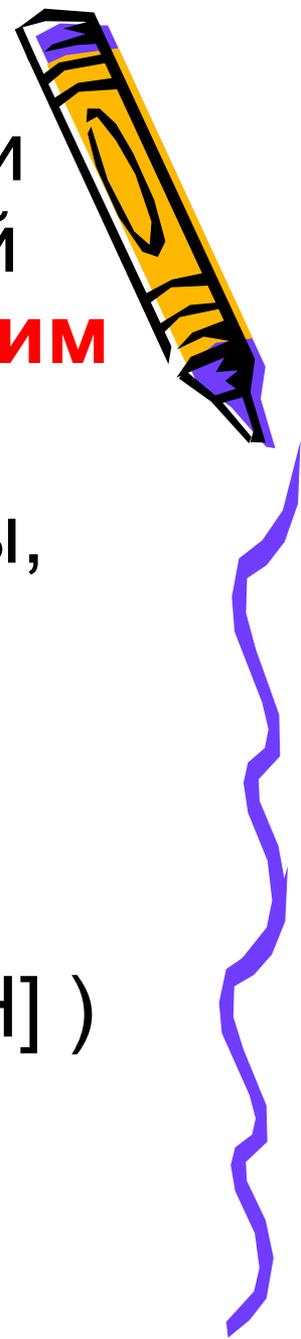
\*



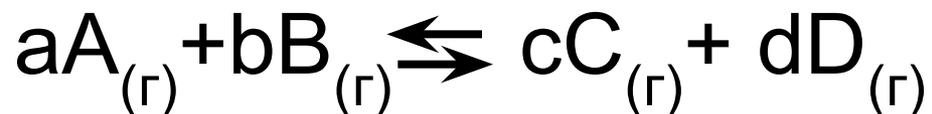
Состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, называют **ХИМИЧЕСКИМ РАВНОВЕСИЕМ**.

Концентрации всех веществ системы, которые устанавливаются в ней при наступлении состояния химического равновесия, называются **равновесными концентрациями**.

( [HCl], [CH<sub>3</sub>COOH] )



Для реакции

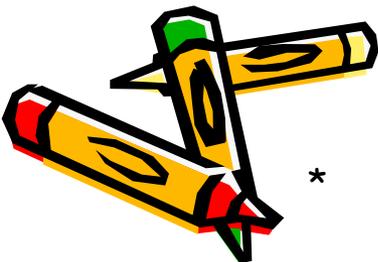


кинетическое уравнение прямой  
реакции

$$\vec{v} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

кинетическое уравнение обратной  
реакции

$$\vec{v} = k \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

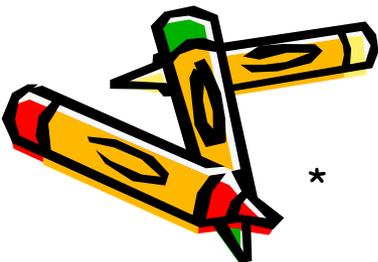


\*

В условиях равновесия  $\vec{v} = \vec{v}$   
тогда  $\vec{k} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = \overleftarrow{k} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

- математическое выражение закона действующих масс для обратимых процессов.

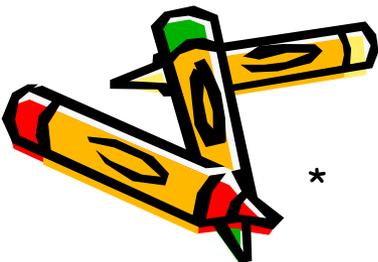


\*

$K_p$  - константа химического равновесия, зависит от природы реагирующих веществ, от температуры, но не зависит от присутствия катализатора.

если  $K_p > 1$  - в равновесной смеси преобладают продукты прямой реакции;

если  $K_p < 1$  - преобладают исходные вещества.



## Химические реакции:

- **экзотермические** (с выделением теплоты,  $Q > 0$ ,  $\Delta H < 0$ )

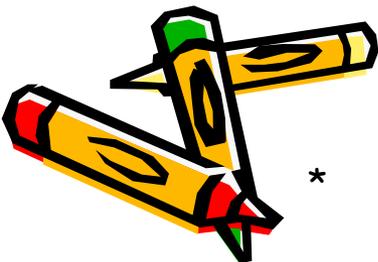
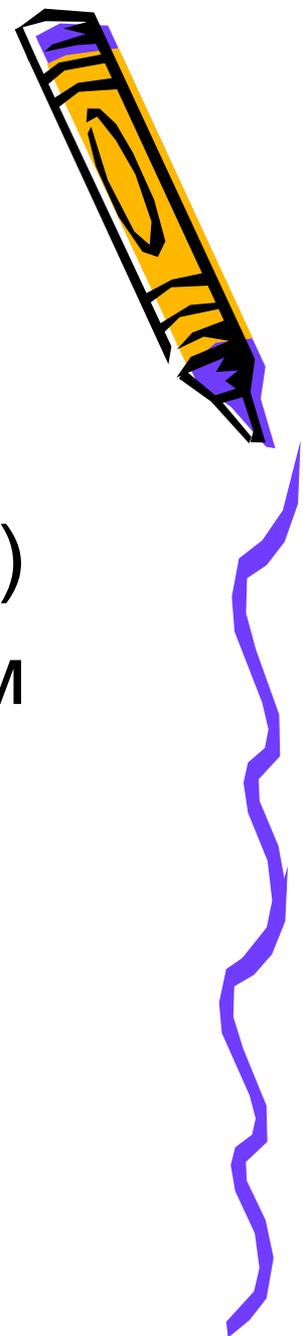


(или  $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ ;  $\Delta H = -113 \text{ кДж}$ )

- **эндотермические** (с поглощением теплоты,  $Q < 0$ ,  $\Delta H > 0$ ).



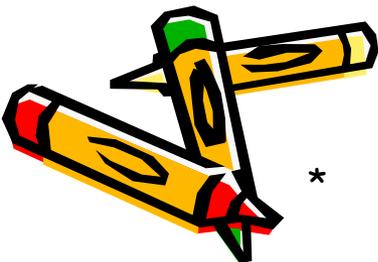
(или  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$ ;  $\Delta H = +180 \text{ кДж}$ )



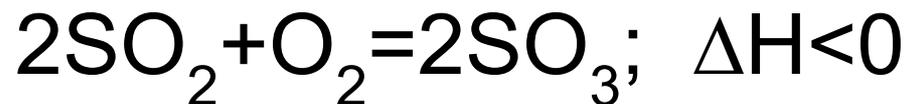
\*

## принцип Ле Шателье:

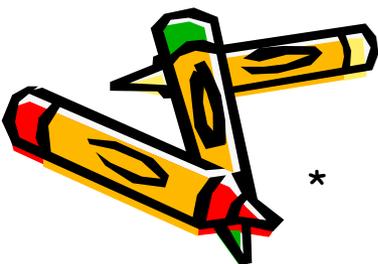
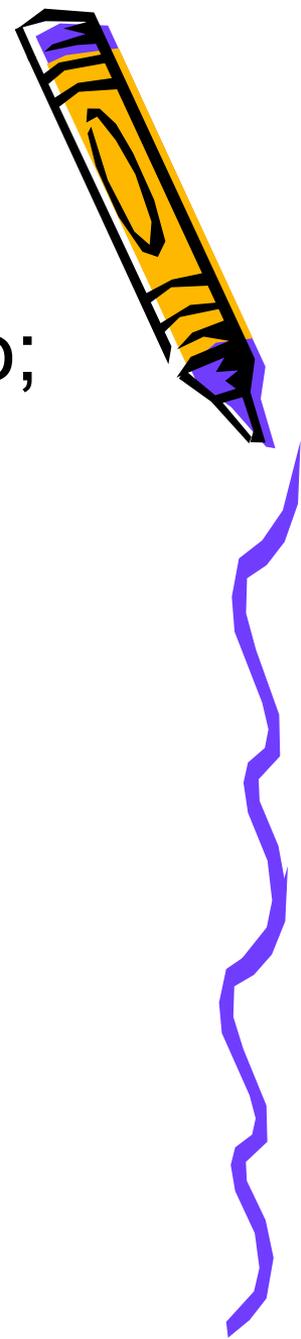
Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать воздействие путем изменения концентрации реагентов, давления или температуры в системе, то равновесие всегда смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет это воздействие.



для реакции



- $\uparrow [\text{SO}_2]$  смещает равновесие вправо;
- $\downarrow [\text{SO}_2]$  смещает равновесие влево;
- $\uparrow p$  смещает равновесие вправо;
- $\downarrow p$  смещает равновесие влево;
- $\uparrow T$  смещает равновесие влево;
- $\downarrow T$  смещает равновесие вправо.



\*