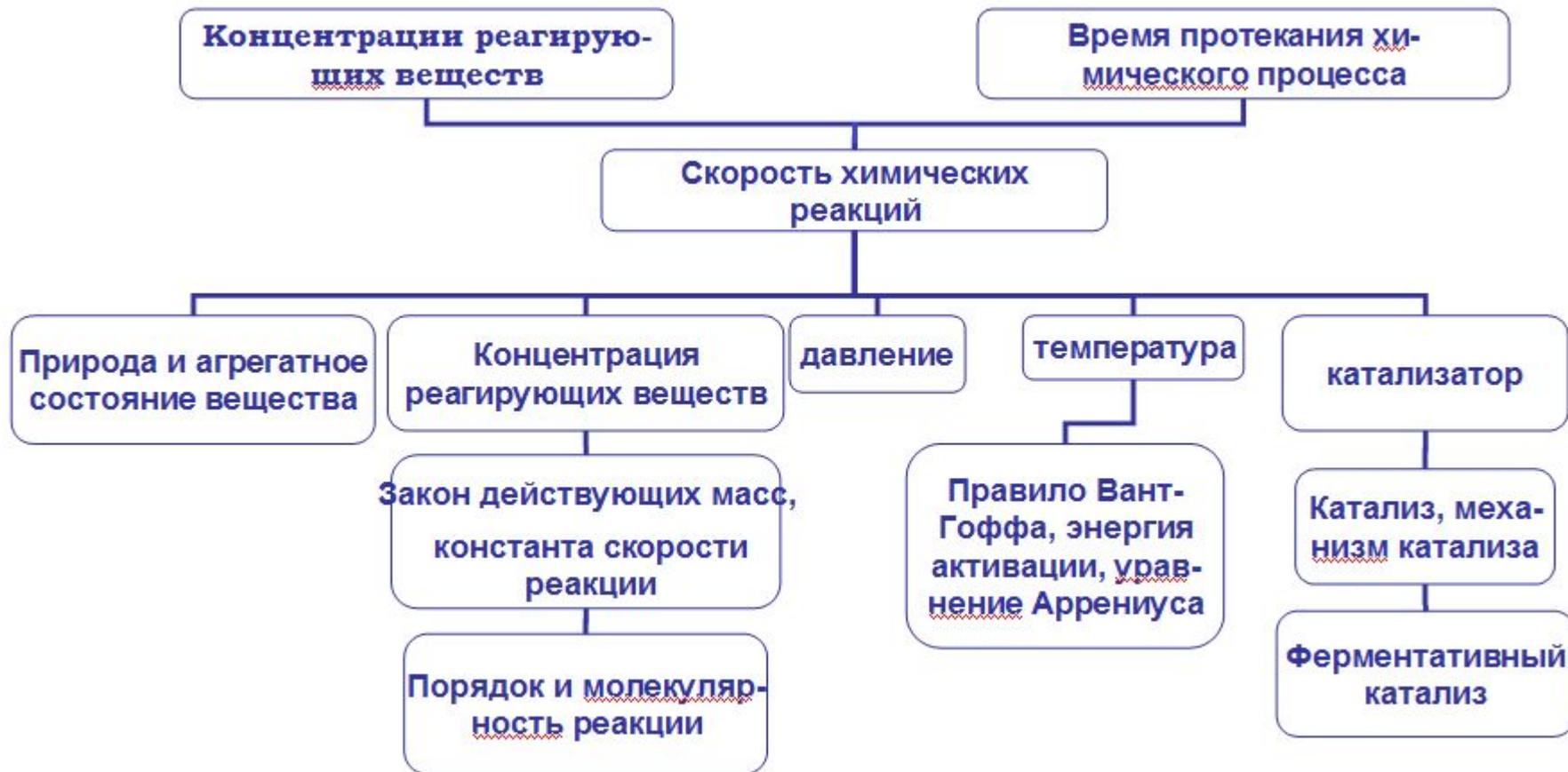




Кафедра общей и медицинской химии

«Химическая кинетика и катализ».

Граф структуры

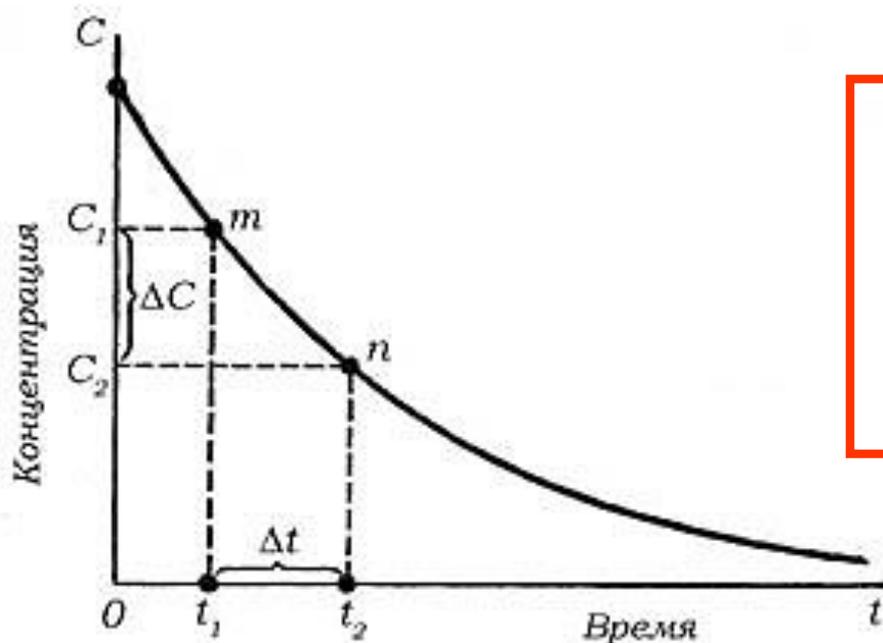


ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Химическая кинетика – учение о скоростях химических реакций и зависимости их от различных факторов.

Главная задача химической кинетики – управление химическим процессом.

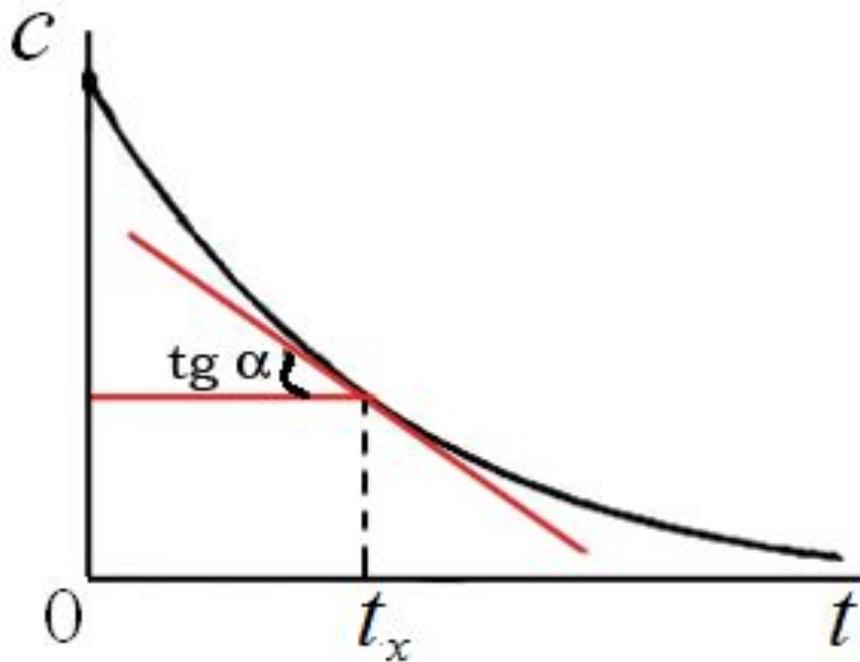
Скорость реакции пропорциональна числу актов взаимодействия частиц реагентов в единице объема системы (для гомогенной реакции) или на единице площади поверхности раздела фаз (для гетерогенной реакции) за единицу времени. **Средняя скорость $v_{\text{ср}}$** – модуль изменения концентрации c участника реакции в единицу времени t .



$$v_{\text{ср}} = \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right|, \text{ МОЛЬ}/(\text{Л} \cdot \text{С})$$

За промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$ концентрация реагентов уменьшается на $\Delta c = c_2 - c_1$

Средняя скорость не отражает истинной скорости в каждый момент времени, поэтому **мгновенную (истинную) скорость** реакции **v** в данный момент **t_x** принято выражать модулем отношения бесконечно малого изменения концентрации **dc** к бесконечно малому отрезку времени **dt** , в течение которого произошло изменение концентрации, т. е. модулем производной от **c** по **t** :

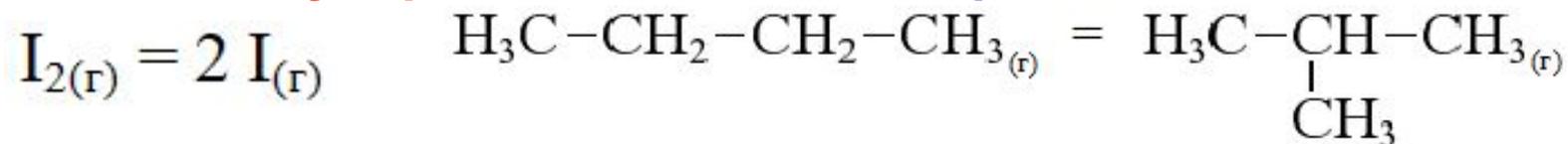


$$v = \left| \frac{dc}{dt} \right|, \text{ МОЛЬ}/(\text{Л} \cdot \text{С})$$

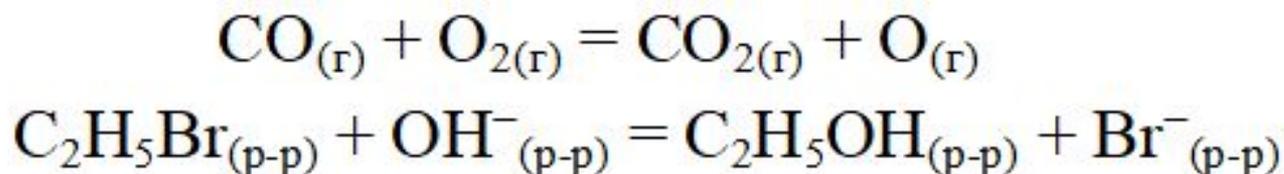
Классификация химических реакций по числу стадий.

Элементарная стадия реакции – превращение одной (распад или изомеризация) или нескольких столкнувшихся частиц реагентов (молекул, атомов, ионов) в частицы продуктов. Реакции, протекающие в одну элементарную стадию – **простые**, в две и более – **сложные**. Простые по **молекулярности** (общему числу частиц реагентов, участвующих в одной элементарной стадии) делятся на:

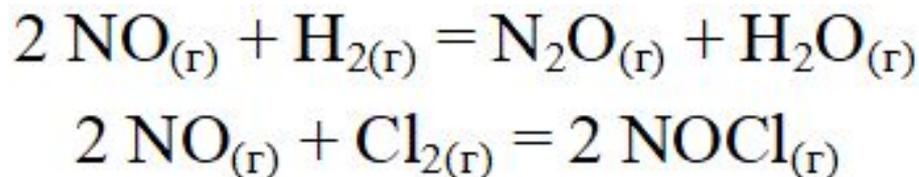
Мономолекулярные – одна частица реагента



Бимолекулярные – две частицы реагентов

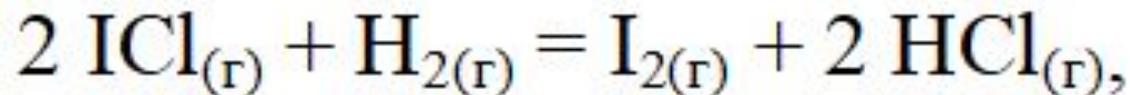


Тримолекулярные – три частицы реагентов

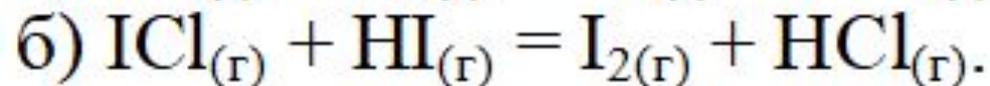
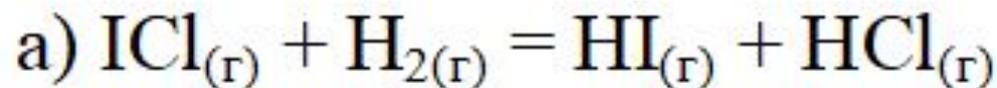


Подавляющее большинство реакций является сложными и протекает через две и более элементарных стадий.

Сложная реакция, уравнение которой



протекает через две элементарные стадии, уравнения которых



Скорость реакции в целом определяется **лимитирующей** (самой медленной) стадией реакции. В приведенном примере таковой является стадия, описываемая уравнением а).

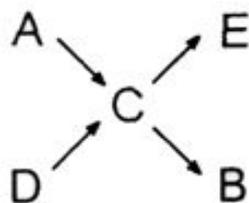
Классификация химических реакций по механизму

Последовательные – идущие через несколько промежуточных стадий.



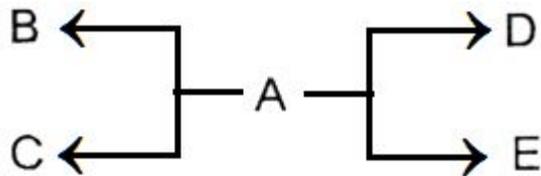
Например, фотосинтез и биологическое окисление глюкозы.

Сопряженные – идущие через общую промежуточную стадию.

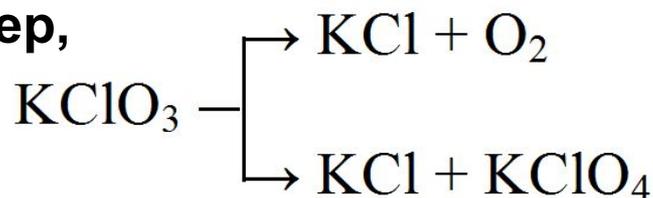


Например, окисление углеводов и липидов вызывает синтез аденозинфосфорной кислоты (С), которая индуцирует биосинтез белков и нуклеиновых кислот.

Параллельные – идущие сразу в нескольких направлениях.



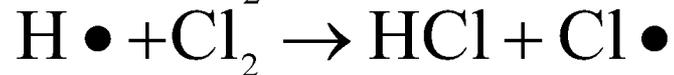
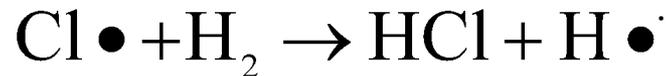
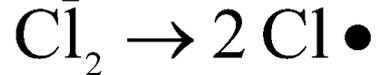
Например,

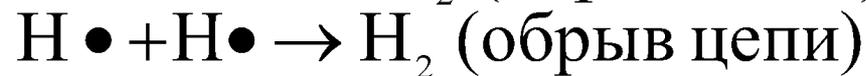


, крекинг углеводородов,
брожение глюкозы

Цепные – стадии превращения реагентов в продукты многократно повторяются.

- – неспаренный электрон





Свободные радикалы – частицы с неспаренными электронами.

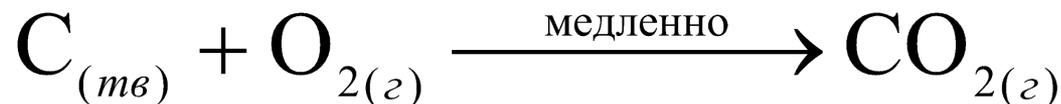
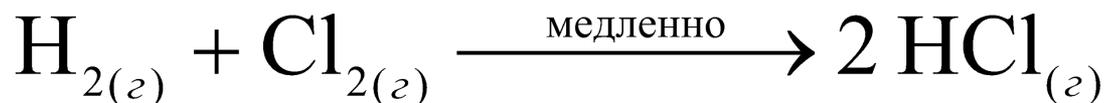
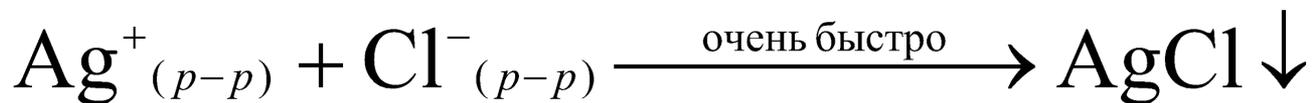
Радиоактивное, ультрафиолетовое и лазерное облучение, шум, вибрация, способствуют накоплению свободных радикалов в организме. Свободно-радикальное окисление в организме приводит к патологическим биопроцессам – канцерогенезу, лучевой болезни.

ВАЖНЕЙШИЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

- ✓ природа реагентов
- ✓ концентрация реагентов
 - ✓ температура
 - ✓ давление
 - ✓ катализатор

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РЕАГЕНТОВ

Скорость химической реакции зависит от природы реагентов. Например, F_2 реагирует с H_2 значительно быстрее, чем I_2 . Гомогенные реакции в газовой фазе между радикалами и в растворах между ионами протекают быстро, между молекулами – медленнее, гетерогенные реакции – ещё медленнее.



Влияние природы реагентов на скорость проявляется через константу скорости и энергию активации реакции.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГЕНТОВ

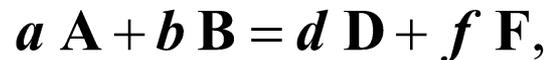
Необходимым условием химического взаимодействия является столкновение частиц реагентов. Чем больше концентрации реагентов, тем больше их частиц в единице реакционного объема, и тем чаще эти частицы сталкиваются. Т. о., с ростом концентраций реагентов скорость реакции должна возрастать.

Зависимость скорости от концентраций количественно описывает **закон действующих масс (ЗДМ)** для скорости реакции:

Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению текущих (неравновесных) концентраций реагентов, возведенных в некоторые степени, показатели которых определяются экспериментально, и называются **частными порядками по данным реагентам**.

Математическое выражение ЗДМ, т. е. уравнение зависимости скорости реакции от концентраций реагентов, называется **кинетическим уравнением реакции**.

Для реакции, уравнение которой



где a, b, d, f – коэффициенты; A, B, D, F – формулы участников; кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = k \cdot \{c(\text{A})\}^{n_{\text{A}}} \cdot \{c(\text{B})\}^{n_{\text{B}}},$$

где k – константа скорости, (л/моль)^($n-1$)/с;

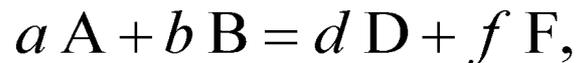
$c(\text{A})$ и $c(\text{B})$ – концентрации соответствующих реагентов, моль/л;

n_{A} и n_{B} – частные порядки по соответствующим реагентам;

$n = n_{\text{A}} + n_{\text{B}}$ – общий порядок реакции.

Вместо $c(\text{A})$ и $c(\text{B})$ иногда используют обозначения [A] и [B] соответственно, но это нежелательно, т. к. приводит к смешению текущих и равновесных концентраций.

Для **простой** реакции, уравнение которой



кинетическое уравнение имеет вид

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

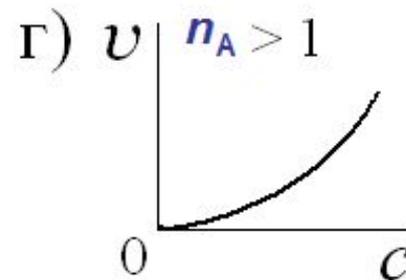
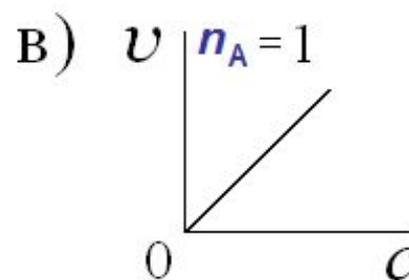
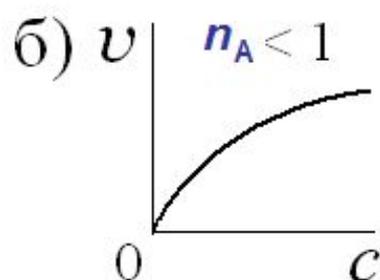
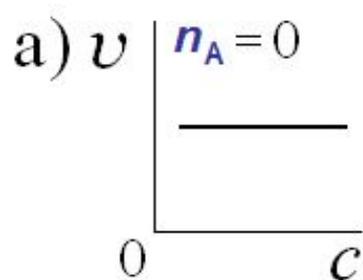
Константа скорости химической реакции ***k*** численно равна скорости химической реакции ***v*** при концентрациях всех реагентов ***c***, равных 1 моль/л и зависит от:

- ✓ природы реакции
- ✓ температуры
- ✓ катализатора

k не зависит от концентрации реагентов!

Стехиометрическое уравнение реакции описывает процесс в целом, но не отражает механизма.

- ✓ У сложных реакций молекулярности нет, а порядок реакции в общем виде не совпадает с суммой коэффициентов в левой части уравнения.
- ✓ Частные порядки по реагентам и общий порядок сложной реакции могут быть нулевыми и дробными.
- ✓ По графику зависимости скорости от концентрации можно судить о величине частного порядка.



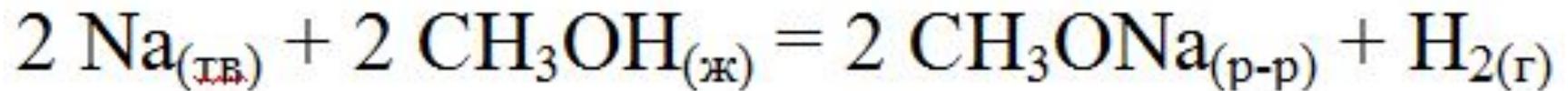
В реакциях нулевого порядка скорость реакции не зависит от концентраций реагентов.

В реакциях первого порядка скорость реакции линейно зависит от концентрации реагента.

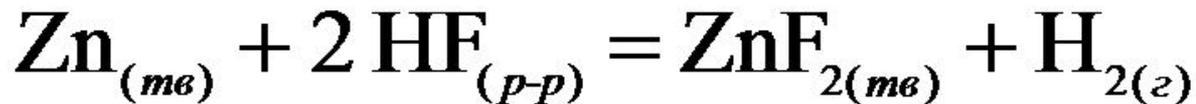
Концентрации твердых и жидких (не растворённых!) веществ не входят в кинетические уравнения гетерогенных реакций, так как они (концентрации) постоянны и учитываются величинами констант скорости.



$$v = k$$



$$v = k$$



$$v = k \{c(\text{HF})\}^{n_{\text{HF}}}.$$

Чем больше поверхность соприкосновения, тем быстрее протекает реакция. Поверхность твердых веществ может быть увеличена их измельчением, а растворимых веществ – и растворением.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Столкновение частиц реагентов необходимо, но не достаточно для химического взаимодействия. Частицы могут столкнуться и разлететься без изменения своей природы (**неэффективное столкновение**), а могут образовать частицы другой природы (**эффективное столкновение**). Характер столкновения зависит от соотношения между суммарной кинетической энергией столкнувшихся частиц и потенциальной энергией отталкивания («прочности» частиц). Частицы, кинетическая энергия которых не меньше потенциальной энергии отталкивания, называются **активными**.

С ростом температуры растет доля активных частиц, увеличивается доля эффективных столкновений и возрастает скорость реакции.

Правило (закон) Вант-Гоффа

При повышении температуры на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (10 K) скорость большинства химических реакций возрастает в γ (**температурный коэффициент скорости**) раз.

Уравнение Вант-Гоффа

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

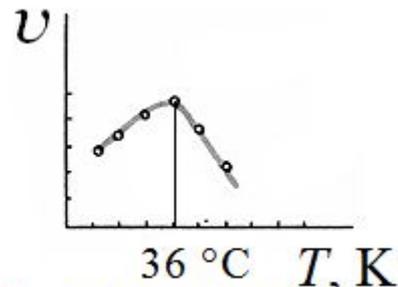
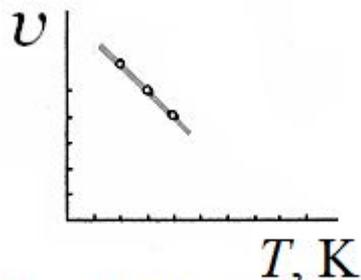
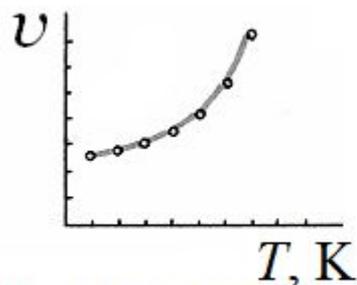
где v_2 и v_1 – скорости реакции при температурах T_2 и T_1 соответственно; Δt_1 и Δt_2 – времена реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Температурный коэффициент скорости γ у большинства реакций находится в интервале $\gamma = 2 - 4$, но для биохимических реакций $\gamma = 7 - 9$, поэтому небольшие колебания температуры тела сильно влияют на самочувствие человека.

Например, если повысить температуру на 100 °С (100 К), то скорость реакции, температурный коэффициент которой равен 2, увеличится в:

$$\frac{v_2}{v_1} = 2^{\frac{100}{10}} = 1024 \text{ раза.}$$

Типы температурной зависимости скорости химических реакций:

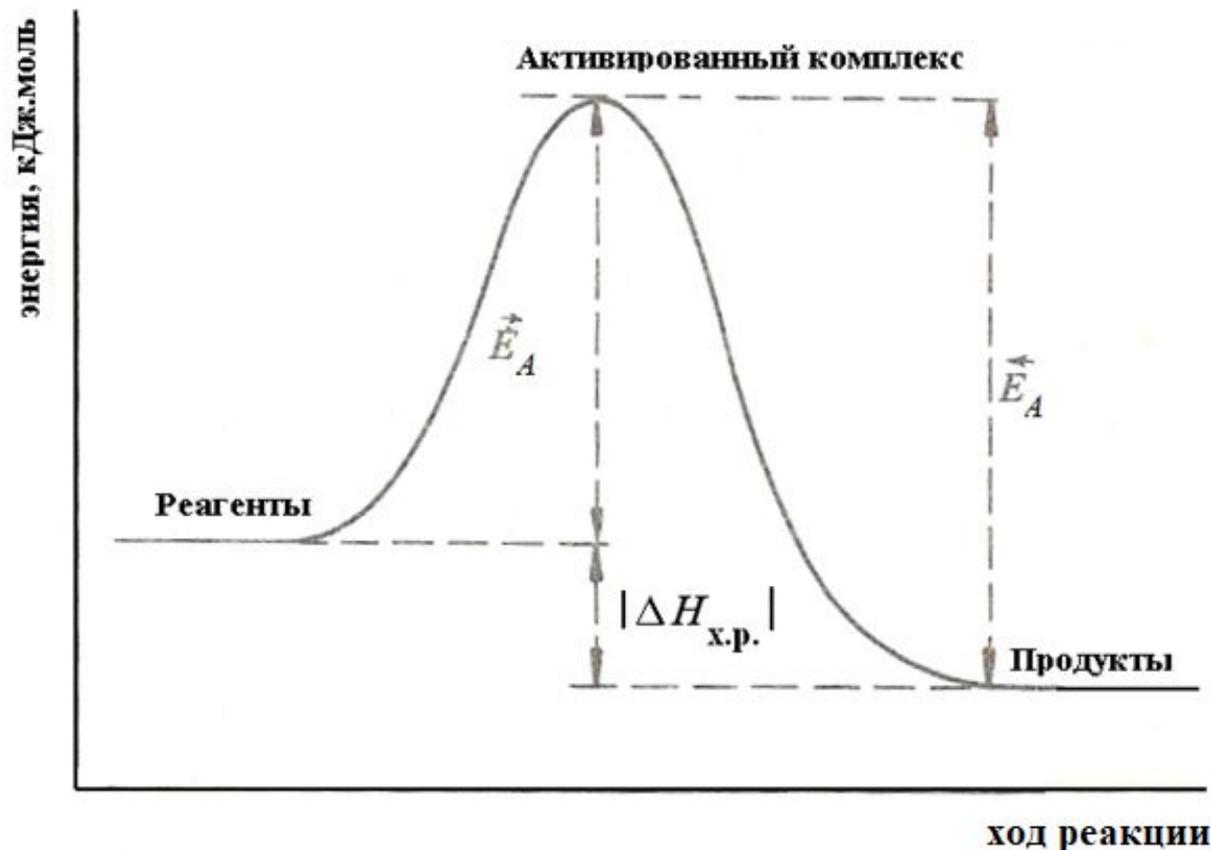


а – нормальная; **б** – аномальная; **в** – ферментативная.

Энергия активации E_A – минимальная энергия, которую надо добавить к средней суммарной кинетической энергии сталкивающихся частиц реагентов для того, чтобы столкновение стало эффективным. Если суммарная кинетическая энергия сталкивающихся частиц реагентов не меньше энергии **активированного комплекса** (короткоживущей промежуточной частицы, образующейся при столкновении), то реакция между ними происходит, в противном случае – нет.

Чем **больше E_A** , тем **меньше** скорость реакции **v** .

Энергетическая диаграмма экзотермической реакции



\vec{E}_A – энергия активации прямой реакции;

\overleftarrow{E}_A – энергия активации обратной реакции;

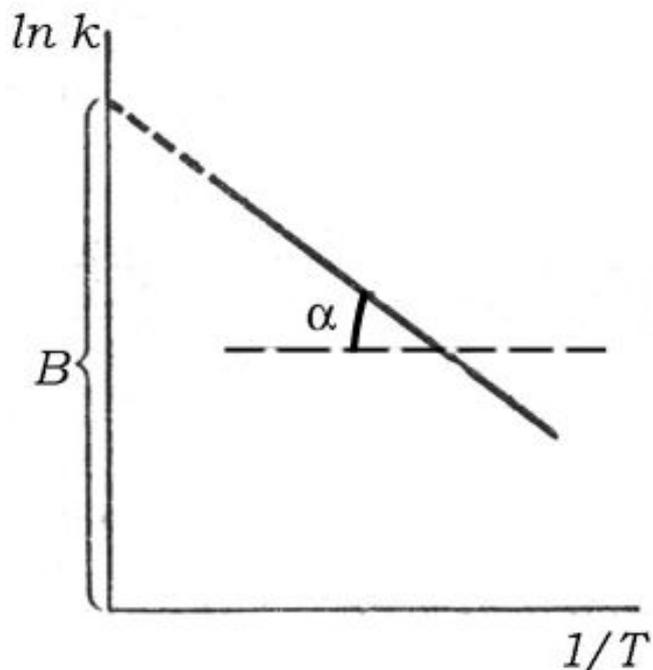
$|\Delta H_{\text{х.р.}}|$ – модуль энтальпии прямой реакции.

Уравнение Аррениуса

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

где E_A – энергия активации; k – константа скорости реакции;
 $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;
 T – температура, К; A – **предэкспоненциальный множитель**
(равен константе скорости при $T \rightarrow \infty$, или при нулевой E_A).

Графический способ нахождения E_A и A из уравнения Аррениуса



$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$B = \ln A \Rightarrow A = e^B$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_A}{R} \Rightarrow E_A = R \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

Аналитический способ нахождения E_A из уравнения Аррениуса

$$E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1},$$

где k_2 и k_1 – константы скорости реакции при температурах T_2 и T_1 соответственно.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Уравнение Клапейрона-Менделеева

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow \frac{n}{V} = c = \frac{p}{R \cdot T},$$

где p – давление; V – объем; n – количество вещества.

Из ЗДМ и уравнения Клапейрона-Менделеева вытекает **закон общего давления:**

скорость реакции, среди реагентов которой имеются газообразные вещества, при постоянной температуре прямо пропорциональна общему давлению системы, возведенному в степень суммы частных порядков по всем газообразным реагентам.

Например, при повышении давления в 4 раза скорость **газофазной** (все участники – газы) реакции общего 3-го порядка ($n = 3$) вырастет в

$$4^3 = 64 \text{ раза} \quad 23$$

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

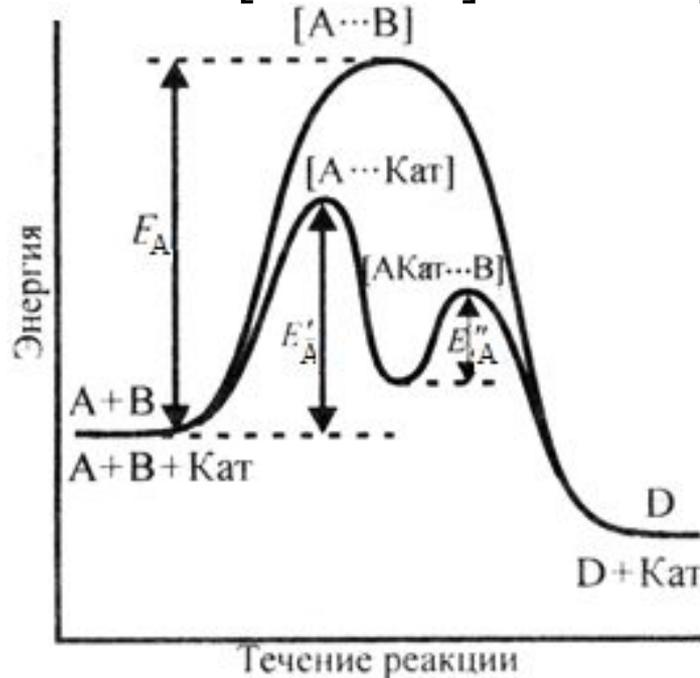
Катализаторы – вещества, увеличивающие скорость химических реакций, но не расходующиеся в них.

Ингибиторы – вещества, замедляющие скорость химических реакций.

Роль катализатора – понижение энергии активации за счет создания нового пути протекания реакции.

Катализаторы и ферменты изменяют скорости и прямой и обратной реакций, но не смещают равновесие!!!

Механизм **гомогенного катализа** (катализатор и реагенты находятся в одной фазе) – это образование **промежуточных соединений**.



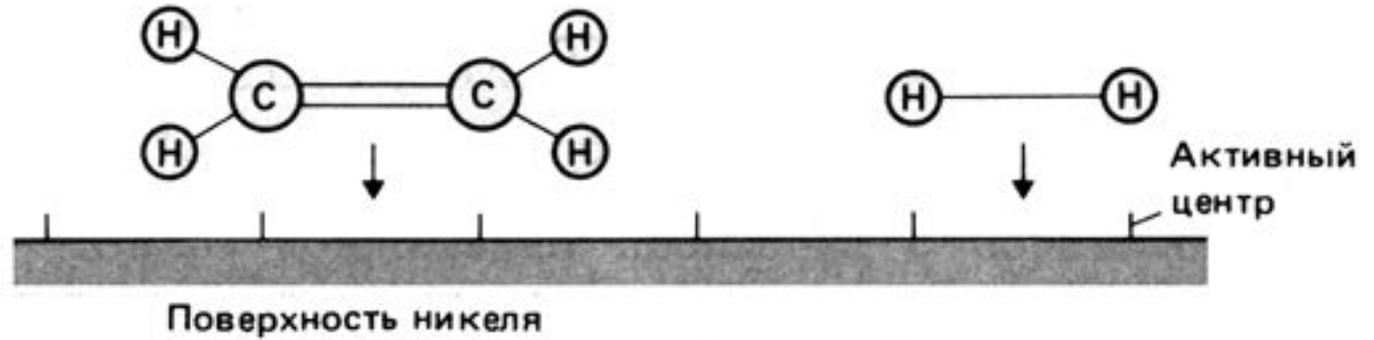
Катализатор
вновь готов к работе

Из одного вещества
можно получить
различные продукты
в зависимости от
катализатора

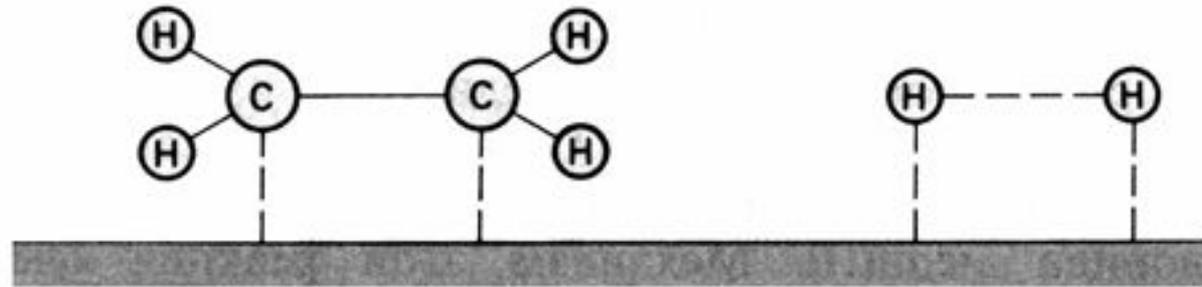
Механизм **гетерогенного катализа**: частицы реагентов поглощаются **активными центрами** поверхности твердого катализатора, обладающими избыточной энергией; связи в частицах ослабляются, энергия активаций падает.

Схематическое изображение стадий гетерогенного катализа при гидрировании этена.

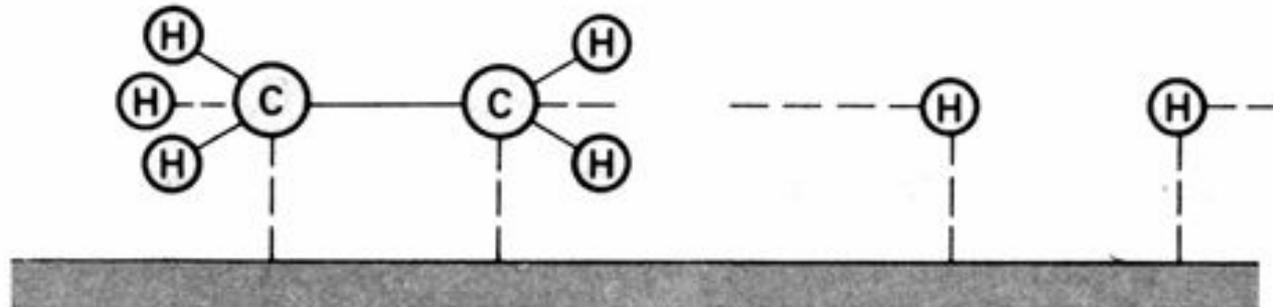
1. Диффузия



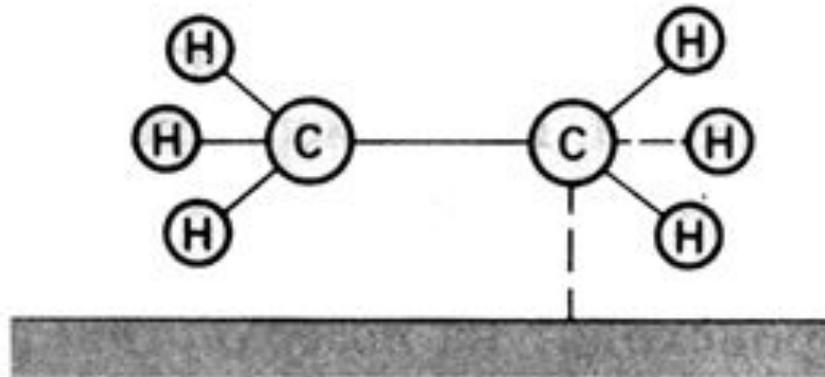
2. Адсорбция



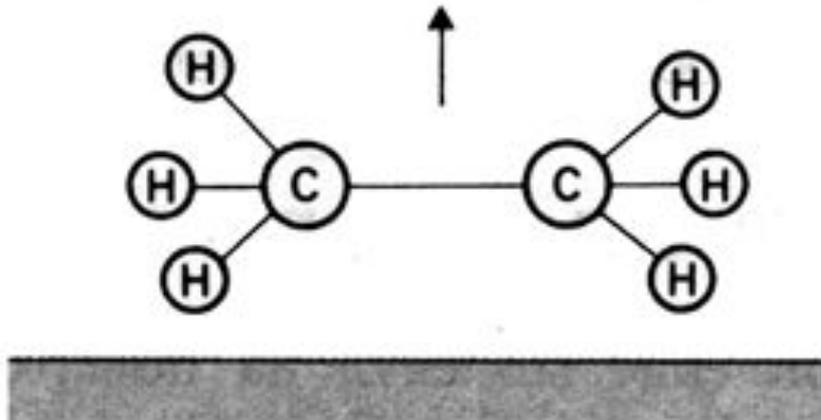
3. Реакция



4. Десорбция



5. Диффузия

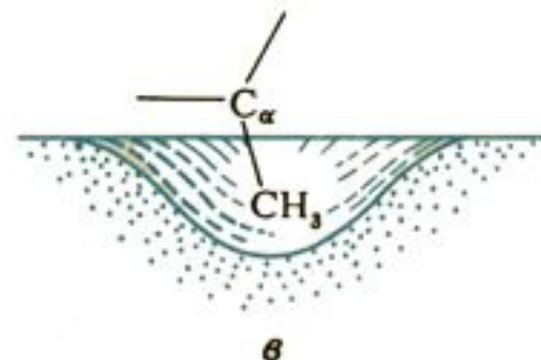
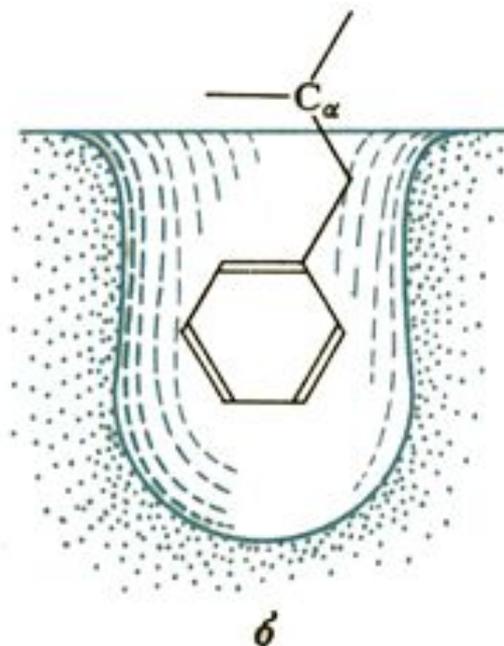
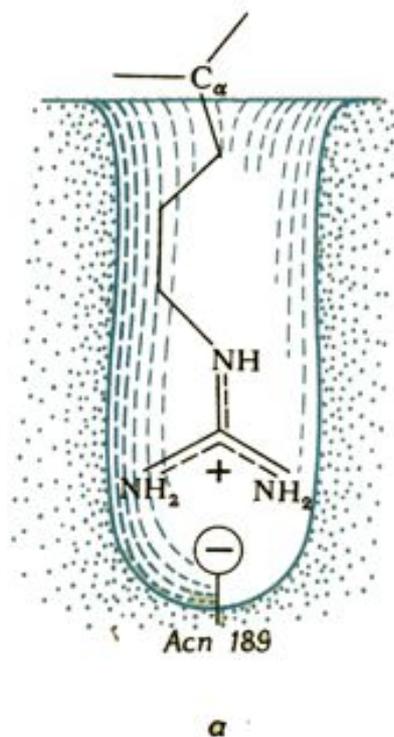


Ферментативный катализ

Ферменты (энзимы) – белковые молекулы, которые катализируют химические реакции в живых системах

Отличия от химического катализа:

1. Высокая каталитическая активность, в миллионы раз превосходящая активность химических катализаторов.
Например, 1 г пепсина расщепляет 50 кг яичного белка;
1 г кристаллического ренина свертывает 72 т молока.
2. Высокая химическая специфичность, каждый фермент действует лишь на строго определенную реакцию или группу реакций, протекающих в организме.
Например, уреаза катализирует только гидролиз мочевины;
пепсин расщепляет только белки.

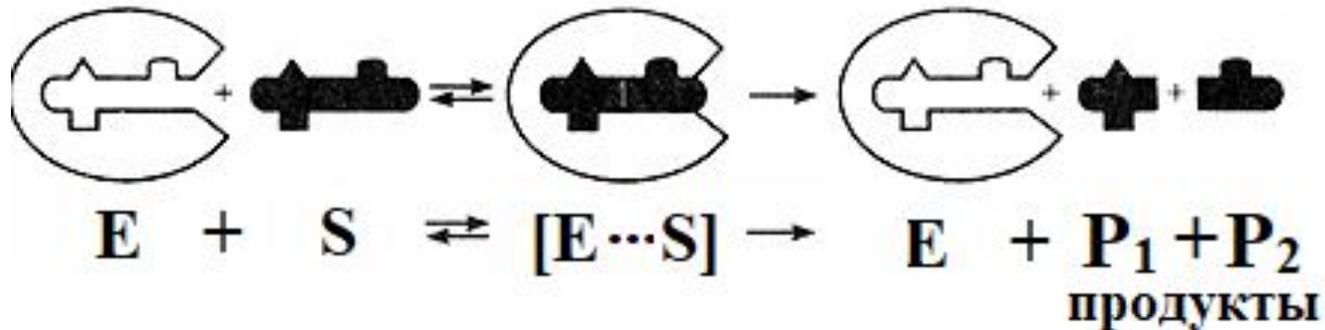


**Карманы специфичности
трипсина (а), хемотрипсина (б) и эластазы (в).**

Размеры каждого кармана и природа образующих его радикалов определяют тип аминокислотной цепи, которую он удерживает лучше всего.

Механизм высокой специфичности ферментов

а) Немецкий химик Фишер для объяснения предложил гипотезу «замка и ключа» – молекула субстрата **S** точно соответствует по своей форме некоторому участку в молекуле фермента **E**.



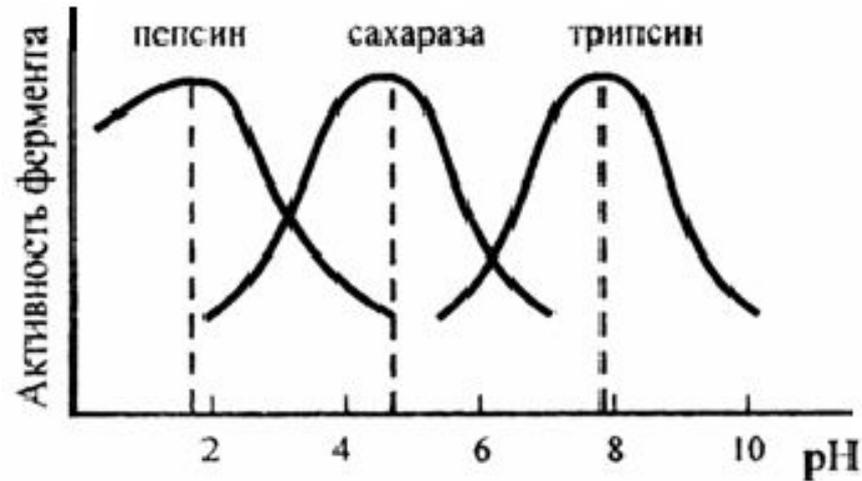
Некоторые факты гипотеза Фишера не может объяснить.

б) Американский биохимик Кошланд предложил модель «руки и перчатки» – субстрат, присоединяясь к гибкому активному центру, изменяет его форму, обеспечивая таким образом идеальное их соответствие.



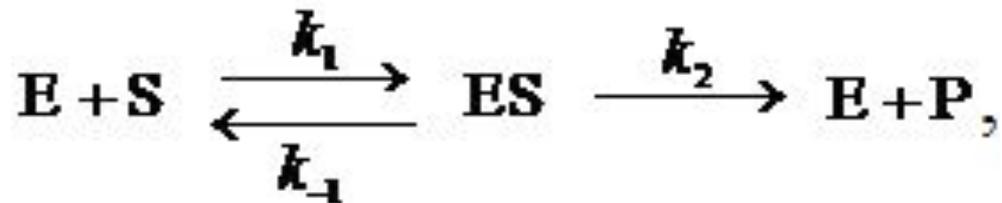
Влияние кислотности среды на активность ферментов

У каждого фермента есть свое оптимальное значение pH



Влияние концентрации субстрата на скорость реакций

Схема ферментативного процесса:



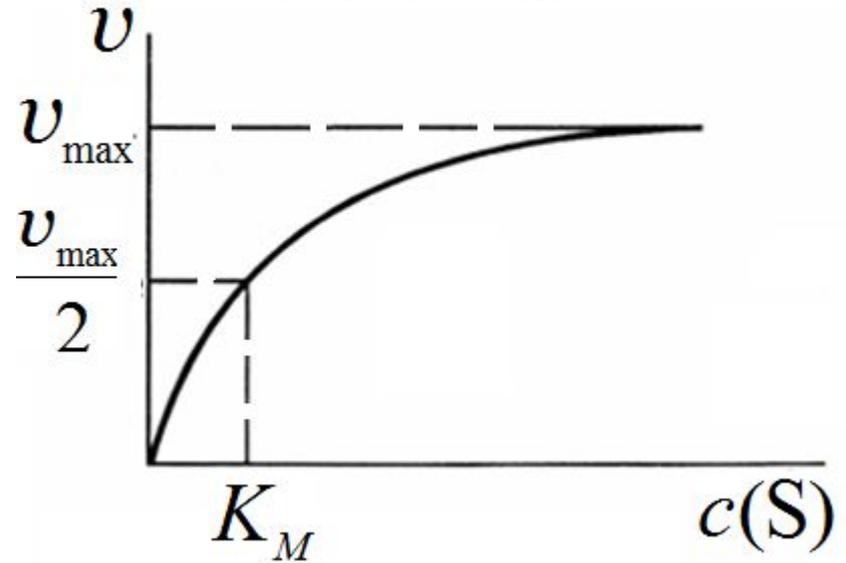
где **E** — фермент (энзим); **S** — субстрат;

ES — фермент-субстратный комплекс;

P — продукт реакции;

k_1 , k_{-1} , k_2 — константы скоростей реакций.

Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.



Уравнение Михаэлиса-Ментен

$$v = \frac{v_{\max} \cdot c(S)}{K_M + c(S)},$$

где $c(S)$ – концентрация субстрата; v_{\max} – максимальная скорость (соответствует такой $c(S)$, при которой активные центры всех молекул фермента насыщены молекулами субстрата); K_M – **константа Михаэлиса** (зависит от pH, температуры и природы субстрата).

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

Физический смысл константы Михаэлиса

Она численно равна концентрации субстрата $c(S)$, при которой

$$v = \frac{v_{\max}}{2}.$$

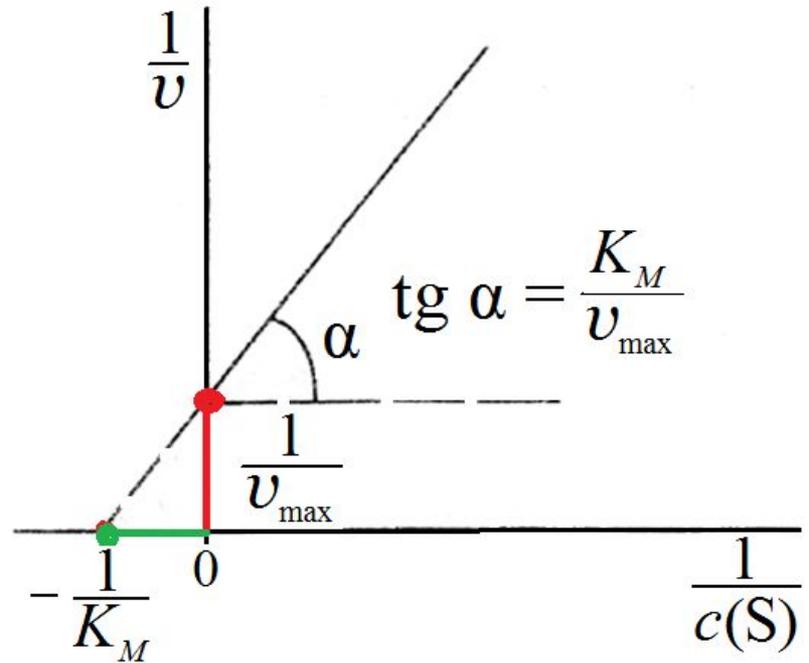
- ✓ Чем она меньше, тем больше сродство фермента к субстрату.
- ✓ При $k_1 \gg k_{-1}$ K_M минимальна, скорость реакции максимальна, достигается высокое сродство.
- ✓ Сравнивая значения K_M , можно определить, какой тип молекул наиболее прочно связывается с ферментом.

Эффективность ферментативного действия определяется **числом оборотов фермента** – максимальным количеством частиц субстрата, которое одна молекула фермента превращает в продукт в единицу времени.

Например, для карбоангидразы число оборотов составляет около $6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, т. е. одна молекула фермента за 1 с превращает примерно $6 \cdot 10^5$ молекул CO_2 в гидрокарбонат-ионы.

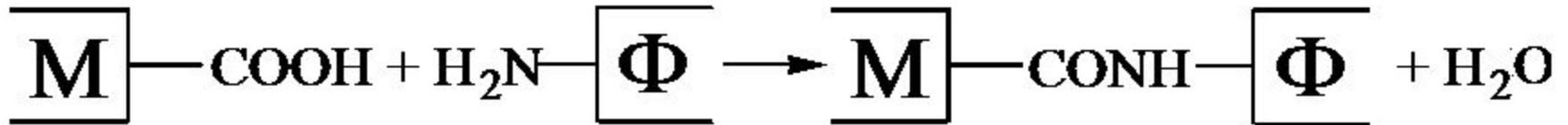
Графическое определение K_M и v_{\max}

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{c(S)}$$



Неустойчивость ферментов к денатурирующему действию среды (изменению температуры и pH) и значительное снижение их активности со временем при хранении привели к необходимости иммобилизации.

Иммобилизация – физико-химический процесс прикрепление ферментов в активной форме к нерастворимой основе (полимерной матрице) или заключение в полупроницаемую мембранную систему.

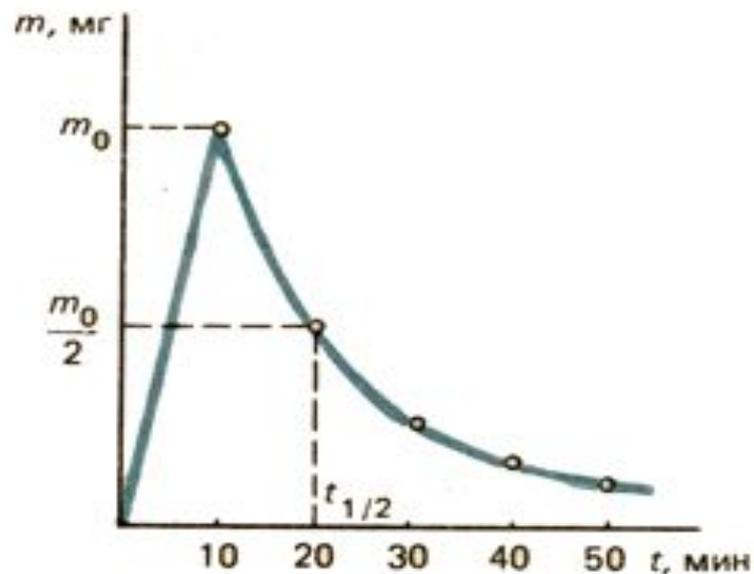
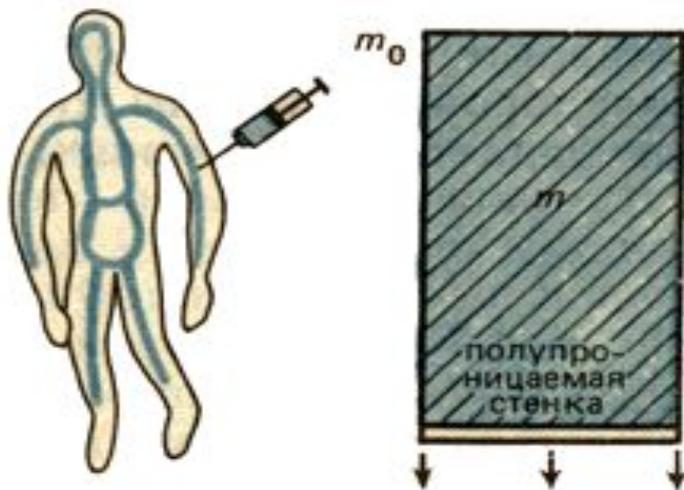


М – полимерная часть матрицы; **Ф** – основная часть молекулы фермента.

Значение ферментов и ферментативных реакций

- ✓ Применение ферментов в качестве лекарственных препаратов;
- ✓ Разработка методов диагностики с помощью ферментов;
- ✓ Производство антибиотиков;
- ✓ Синтез гидрокси- и аминокислот, гидролиз крахмала;
- ✓ Изготовление кисломолочных продуктов, сыра, алкогольных напитков, обработка фруктов и овощей;
- ✓ Использование иммобилизованных ферментов для аналитических целей и в методах очистки биологических жидкостей.

✓ **Определение дозировки лекарственных препаратов и интервалов их приема по полупериоду выведения**



$$\frac{dm}{dt} = -k_e \cdot m$$

Фармакокинетика введения и выведения препарата из организма

где k_e – константа элиминирования; dm/dt – скорость выведения лекарственного препарата из организма; $t_{1/2}$ – полупериод выведения.

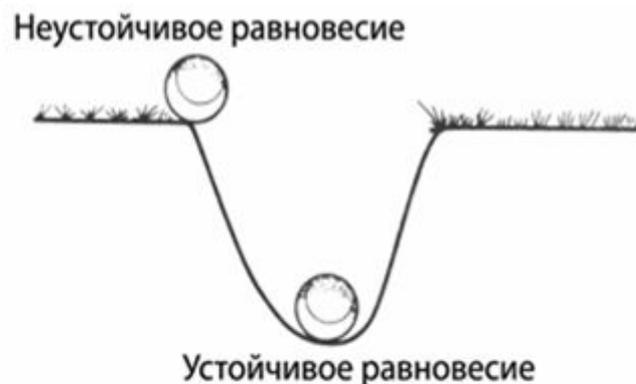
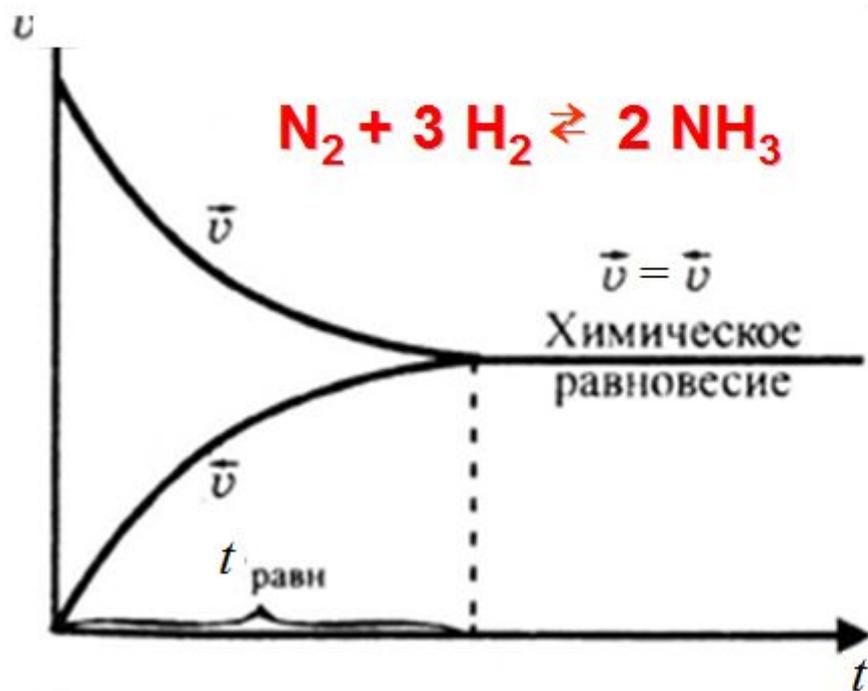


«Химическое равновесие»

Химическое равновесие (граф структуры)

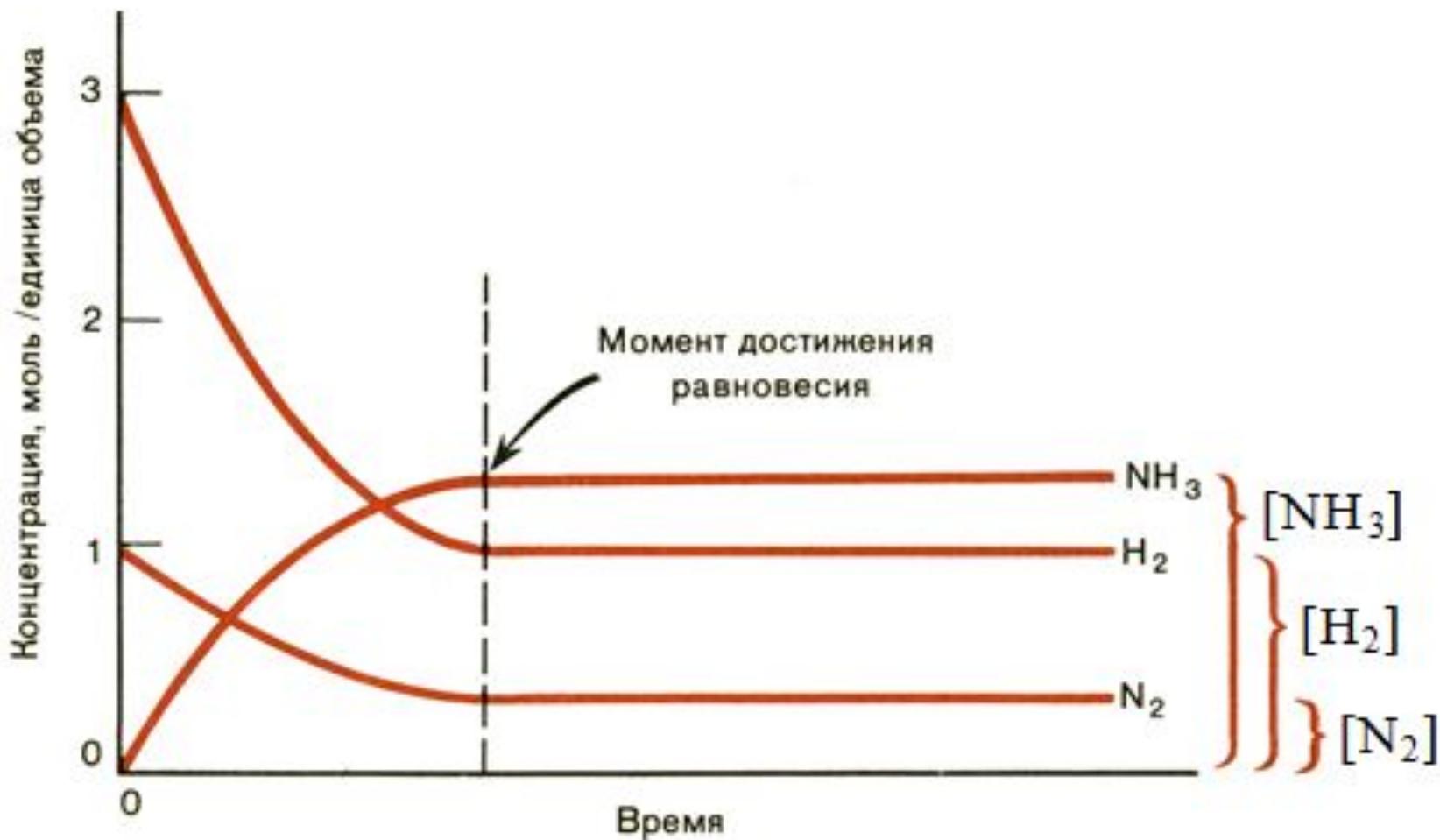


Химическое равновесие – состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, а энергия Гиббса (Гельмгольца) реакции равна нулю.



Равновесными называются концентрации участников реакции, которые устанавливаются при наступлении состояния химического равновесия. Они обозначаются формулами веществ (частиц), заключенными в квадратные скобки, например $[\text{NO}]$ или $[\text{H}^+]$.

Изменение концентраций реагентов и продуктов в реакции синтеза аммиака по мере достижения равновесия.



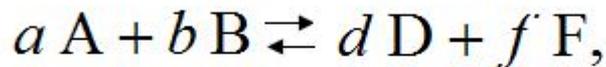
Количественной характеристикой состояния равновесия является **константа равновесия** – постоянная при данной температуре для данной реакции величина, связывающая между собой равновесные концентрации участников реакции. Она зависит только от **природы реакции** и от **температуры**.

Если значение константы равновесия $\ll 1$, то продуктов намного меньше, чем реагентов, т. е. степень превращения близка к 0. Если значение константы $\gg 1$, то степень превращения близка к 1. Наконец, если значение константы близко к 1, то это означает, что количества реагентов и продуктов сопоставимы между собой.

Закон действующих масс (ЗДМ) для равновесия:

отношение произведения равновесных концентраций (парциальных давлений, мольных долей) продуктов, возведенных в степени, показатели которых равны их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, к такому же произведению равновесных концентраций (парциальных давлений, мольных долей) реагентов, есть постоянная при данной температуре величина, называемая **константой равновесия**.

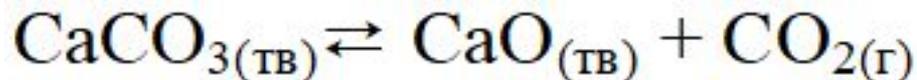
Для гомогенной реакции, уравнение которой



где a, b, d, f – коэффициенты; A, B, D, F – формулы участников;
выражение константы равновесия через концентрации имеет вид

$$K_c = \frac{[D]^d \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

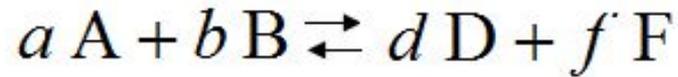
Концентрации твёрдых и жидких (не растворённых!) веществ не входят в выражение констант равновесия гетерогенных реакций, вместо них при необходимости ставят единицу:



$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{1} = [\text{CO}_2]$$

Если считать, что прямая и обратная реакции являются простыми, то выражение константы равновесия может быть выведено из кинетических уравнений обеих реакций и условия их равенства при равновесии. Однако, т. к. большинство реакций является сложными, то для них этот вывод осуществляется из термодинамических соотношений.

Для гомогенной реакции, уравнение которой



уравнение изотермы выглядит так:

$$\Delta A_{\text{х.р.},T} = \Delta A_{\text{х.р.},T}^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{\{c(D)\}^d \cdot \{c(F)\}^f}{\{c(A)\}^a \cdot \{c(B)\}^b},$$

где $c(\dots)$ – текущие концентрации. При равновесии

$\Delta A_{\text{х.р.}} = 0$, а $c(\dots) = [\dots]$, откуда

$$\Delta A_{\text{х.р.}}^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{[D]^d \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b} = -R \cdot T \cdot \ln K_c \Rightarrow K_c = \frac{[D]^d \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b};$$

$$\Delta A_{\text{х.р.},T}^0 = \Delta G_{\text{х.р.},T}^0 - \Delta n \cdot R \cdot T,$$

при $\Delta n = 0$ (например, в растворе) $\Delta A_{\text{х.р.},T}^0 = \Delta G_{\text{х.р.},T}^0$.

Состоянию равновесия соответствует определенное значение константы, т. е. соотношение равновесных концентраций. В одном состоянии может быть много **положений равновесия**, каждому из которых соответствует совокупность конкретных значений равновесных количеств вещества всех газообразных и растворенных участников реакции.

Смещение химического равновесия – переход из одного положения равновесия в другое.

Если после смещения равновесия продуктов стало больше, чем в исходном положении, то произошло **смещение равновесия в сторону продуктов реакции (вправо)**, а если стало больше реагентов, то говорят о **смещении равновесия в сторону реагентов (влево)**.

Если смещение равновесия вызвано изменением количества вещества одного из участников реакции, то судить о направлении смещения можно только по изменению количеств остальных участников.

Принцип Ле Шателье

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается (или может сместиться) в таком направлении, чтобы свести к минимуму влияние этого воздействия.

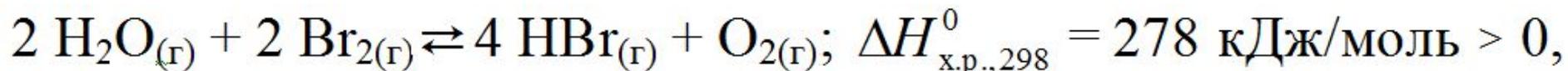
1. Влияние изменения температуры на смещение равновесия.
 Если температуру **повышают**, то равновесие сместится **в сторону продуктов эндотермической реакции**. Если температуру **понижают**, то равновесие сместится **в сторону продуктов экзотермической реакции**. Равновесие **атермической реакции** изменение температуры не смещает. Эти положения вытекают из термодинамических соотношений:

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \Delta H_{\text{х.р.}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{х.р.}}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p \Rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta H_{\text{х.р.}}^0}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S_{\text{х.р.}}^0}{R}}$$

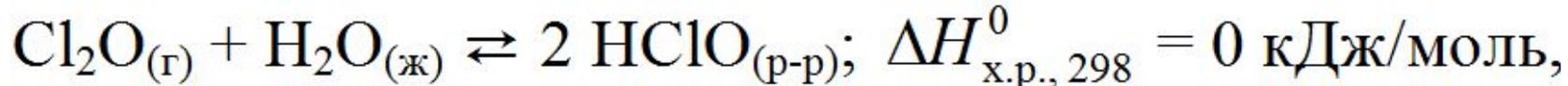
	$T \nearrow$		равновесие	$T \searrow$		равновесие
$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 > 0$	$K_p \nearrow$	\rightarrow	в сторону продуктов эндотермической реакции	$K_p \searrow$	\leftarrow	в сторону продуктов экзотермической реакции
$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 < 0$	$K_p \searrow$	\leftarrow		$K_p \nearrow$	\rightarrow	
$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = 0$	$K_p = \text{const}$		не смещается	$K_p = \text{const}$		не смещается



прямая реакция – экзотермическая, обратная – эндотермическая, повышение температуры смещает равновесие влево, а понижение – вправо.



прямая реакция – эндотермическая, обратная – экзотермическая, повышение температуры смещает равновесие вправо, а понижение – влево.



реакция – атермическая, изменение температуры не смещает равновесие.

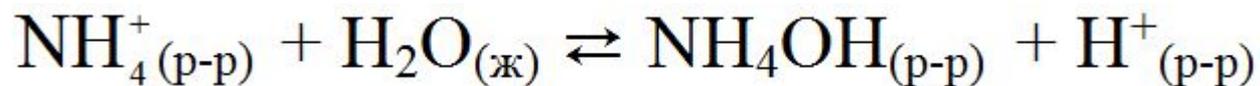
2. Влияние изменения концентраций (точнее, количеств вещества) на смещение равновесия.

Изменение количества вещества участника реакции смещает равновесие только при условии, что этот участник является газообразным или находится в растворе.

Если **реагент добавляют** в реакционную систему (*повышают его концентрацию*), то равновесие смещается **вправо**. Если же его **отводят** из реакционной системы (*понижают концентрацию*), то равновесие смещается **влево**.

Если **продукт добавляют** в реакционную систему (*повышают его концентрацию*), то равновесие смещается **влево**. Если же его **отводят** из реакционной системы (*понижают концентрацию*), то равновесие смещается **вправо**.

Изменение количеств твердых и жидких (не растворителей!) веществ не смещает равновесие.



$$K_c = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ (при } 298 \text{ K)}.$$

Добавление ионов H^+ (растворенного продукта) повышает $[\text{H}^+]$, для сохранения неизменным значения K_c должна вырасти $[\text{NH}_4^+]$, т. е. равновесие должно сместиться влево.

Добавление ионов OH^- , которые связывают ионы H^+ в воду, уменьшая $[\text{H}^+]$, приводит к уменьшению $[\text{NH}_4^+]$, т. е. равновесие должно сместиться вправо.

Рассмотрим **добавление в эту систему жидкой воды**, являющейся не только участником (реагентом), но и растворителем (**разбавление**). Концентрация воды при этом практически не изменяется, влияние этого фактора сказывается через изменение концентраций остальных участников. Пусть начальная концентрация катиона аммония равна **1 моль/л**, тогда к моменту достижения равновесия его прореагирует **x моль/л**:

$$[\text{NH}_4\text{OH}]_1 = [\text{H}^+]_1 = x; K_c = \frac{x \cdot x}{1 - x} = 5,6 \cdot 10^{-10} \Rightarrow x = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{NH}_4^+]_1 = 1 - x = 1 - 2,4 \cdot 10^{-5} = 1 \text{ моль/л.}$$

Разбавим раствор в 2 раза, тогда

$$[\text{NH}_4^+]_2 = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ моль/л, } c_2(\text{H}^+) = c_2(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{2,4 \cdot 10^{-5}}{2} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

т. е. произведение концентраций, стоящих в числителе K_c , сразу после разбавления уменьшится в $2^2 = 4$ раза, а концентрация, стоящая в знаменателе, уменьшится только в 2 раза. Для сохранения K_c неизменным, произведение концентраций, стоящих в числителе, должно после разбавления вырасти в 2 раза, или каждая из концентраций должна увеличиться в $\sqrt{2}$ раз

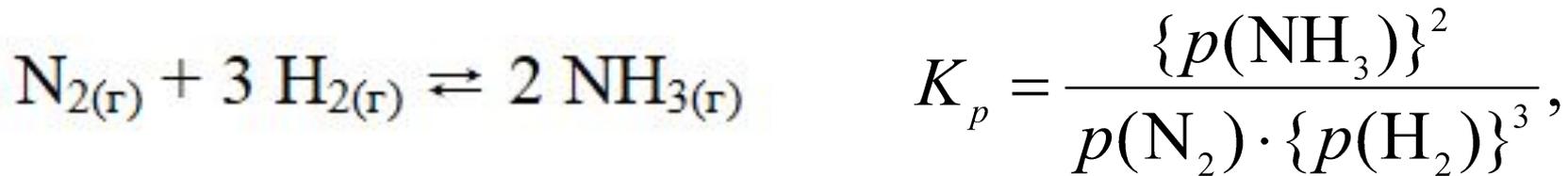
$$[\text{NH}_4\text{OH}]_2 = [\text{H}^+]_2 = c_2 \cdot \sqrt{2} = 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt{2} = 1,748 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Другими словами, после разбавления концентрации продуктов растут, что эквивалентно смещению равновесия вправо, т. е. добавление воды (разбавление) смещает равновесие этой реакции в сторону продуктов.

3. Влияние изменения давления на смещение равновесия.

Изменение общего давления (за счет изменения объема системы) смещает равновесие только тех реакций, в которых участвуют газы, и при этом $\Delta n \neq 0$.

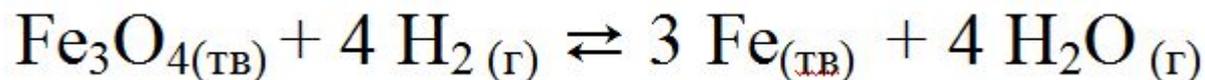
Если общее давление системы повышают (уменьшают ее объем), то равновесие сместится в сторону меньшей суммы коэффициентов при формулах газов, а если понижают, то в сторону большей.



где $p(\dots)$ – равновесные парциальные давления.

При повышении давления (уменьшении объема) в 2 раза числитель K_p вырастет в $2^2 = 4$ раза, а знаменатель – в $2 \cdot 2^3 = 16$ раз. Для сохранения значения K_p неизменным числитель в процессе смещения равновесия должен вырасти, а знаменатель – уменьшиться, равновесие сместится вправо, в сторону меньшей суммы коэффициентов при формулах газов ($2 < 1 + 3 = 4$).

Если же суммы коэффициентов при формулах газов в обеих частях уравнения одинаковы и $\Delta n = 0$ (в частности, в реакциях, протекающих без участия газов), то изменение общего давления не смещает равновесие.



В обеих частях уравнения суммы коэффициентов при формулах газов одинаковы и равны 4, поэтому изменение общего давления не смещает равновесие. 50



Спасибо за внимание!