

Лекция 3

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

План

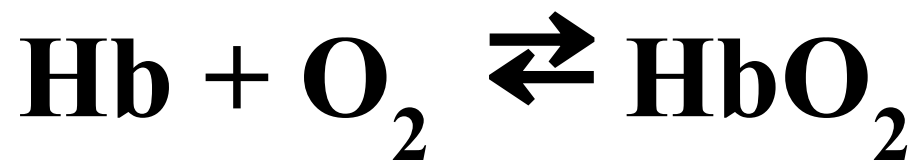
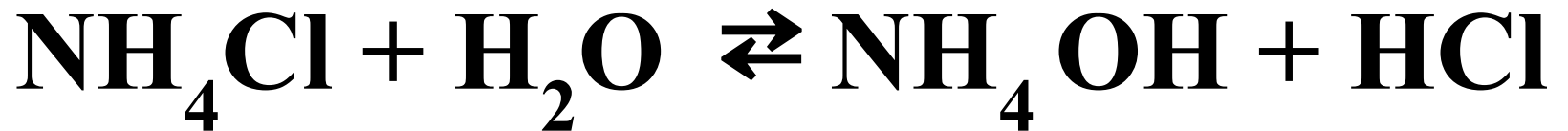
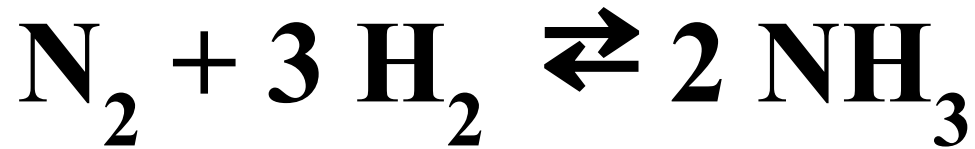
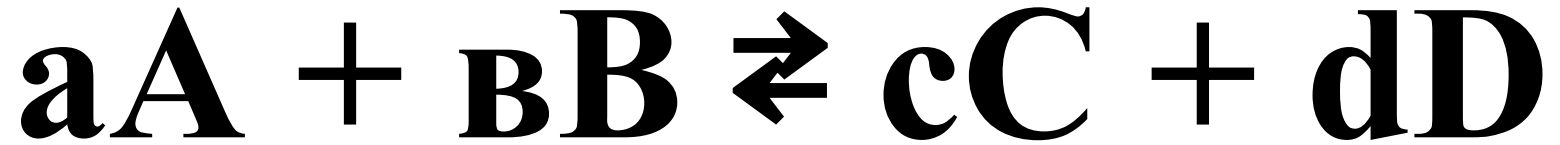
3.1. Кинетическое и термодинамическое описание химического равновесия

3.2. Смещение химического равновесия (принцип Ле Шателье).

3.3. Равновесие в биосредах.

3.1 **Обратимыми**

называются химические реакции и физико-химические процессы, самопроизвольно протекающие как в прямом, так и в обратном направлении



**Изучая реак-
ции выпаде-
ния осадков из
растворов,
Бертолле
первым при-
шел к выводу
об **обратимос-
ти химических
процессов****



К.Л.Бертолле (1748-1822)

Участвуя в Египетском походе французской армии как научный консультант Наполеона, Бертолле обнаружил отложения Na_2CO_3 на берегу озер с соленой водой, что позволило ему сделать вывод об обратимости изученной ранее химической реакции:

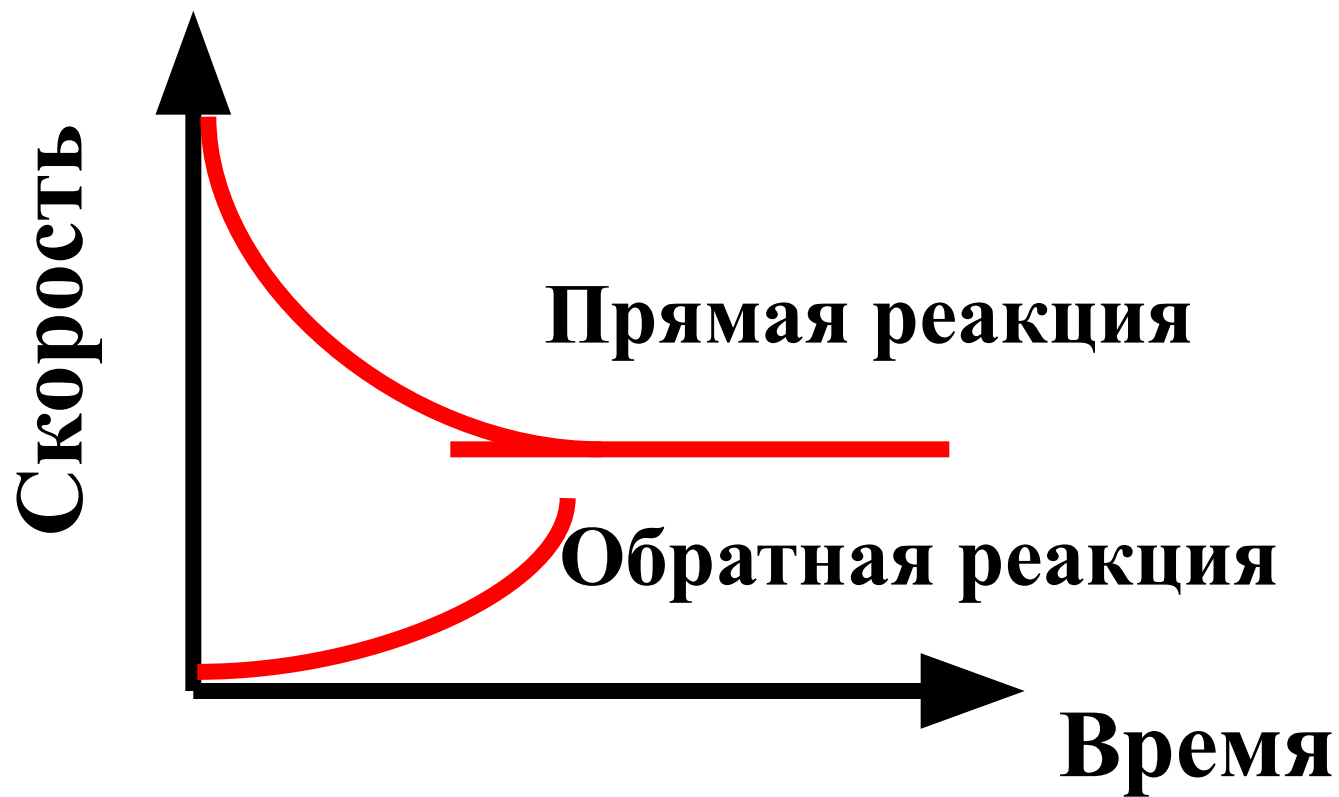


**Пределом
протекания
обратимых процессов
является состояние
химического
равновесия**

Химическое равновесие

- это такое состояние обратимого процесса, в котором скорость прямой и обратной реакций равны между собой.

Изменение скорости прямой и обратной реакций в ходе обратимого процесса

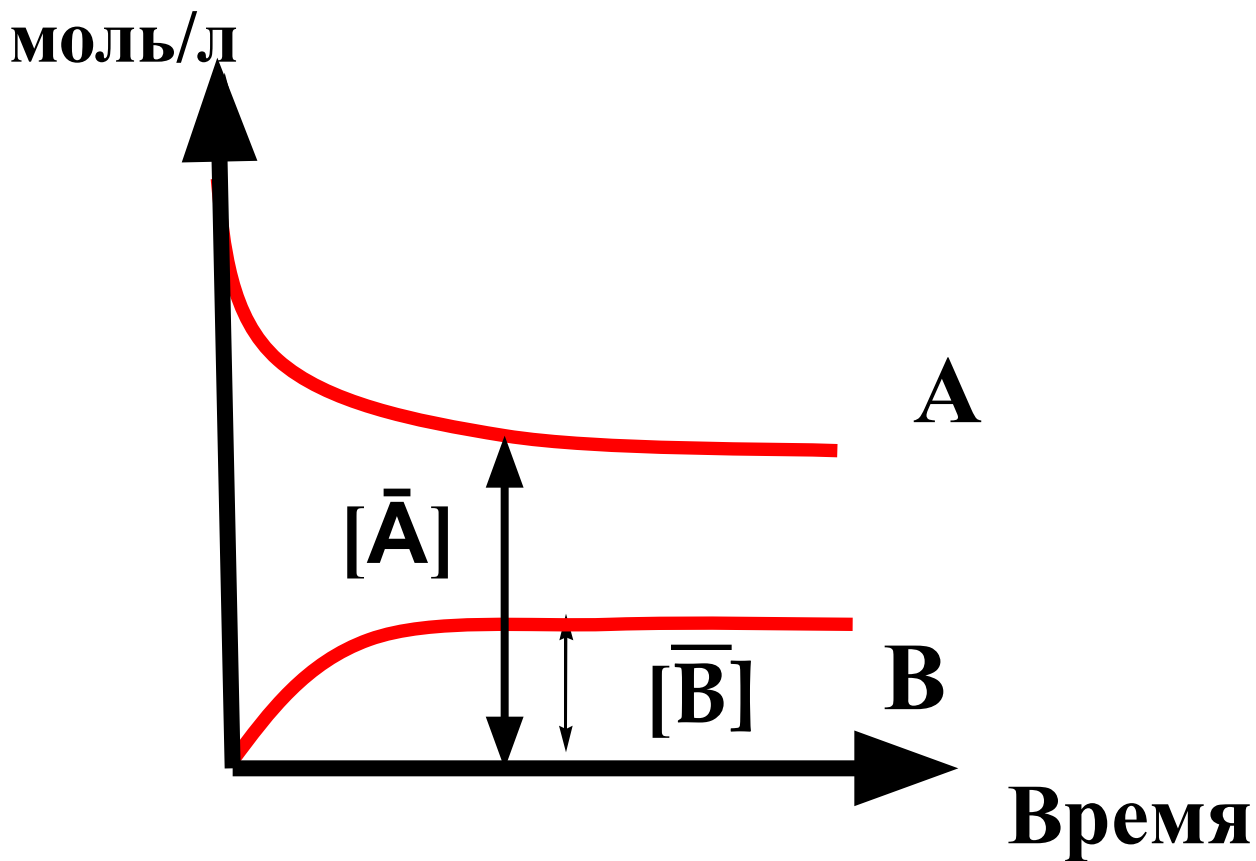


**Признаком
химического
равновесия является
постоянство во времени
концентраций всех
веществ, участвующих
в процессе.**

**Концентрации веществ
в состоянии
химического
равновесия
называются**

***равновесными: $[\bar{A}]$,
моль/л.***

Кинетические кривые обратимой реакции $a A \rightleftharpoons b B$



Кинетическое описание

химического равновесия основано

на законе действующих масс:

скорость реакции прямо

пропорциональна

произведению концентраций

реагирующих веществ

(Гульдберг-Вааге, 1884)

В состоянии равновесия

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [\overline{A}]^a [\overline{B}]^b$$

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [\overline{C}]^c [\overline{D}]^d$$

k - константа скорости

Так как

$$\mathbf{U}_{\text{пр}} = \mathbf{U}_{\text{обр}},$$

следовательно

$$\frac{\mathbf{k}_{\text{пр}}}{\mathbf{k}_{\text{обр}}} = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

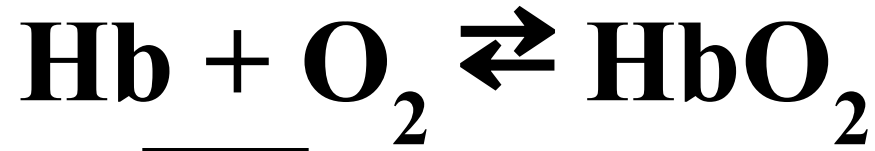
$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = K_c$$

где K_c – **концентрационная
константа равновесия**

Закон действующих масс для обратимой реакции

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Например:



$$K_c = \frac{\text{-----}}{[\text{Hb}][\text{O}_2]} = 1300$$

**Если в химической
реакции участвуют
газообразные, жидкие и
твердые вещества, то для
расчета K_c используют
только равновесные
концентрации **газов****

Например:



$$K_c = \frac{[\overline{\text{H}_2\text{O}}]}{[\overline{\text{CO}_2}] \times [\overline{\text{NH}_3}]^2}$$

Для описания обратимых
газофазных реакций
используют константу
химического равновесия,
обозначаемую K_p :

$$K_p = \frac{\bar{p}_c \times \bar{p}_d}{\bar{p}_a \times \bar{p}_b}$$

\bar{p} – равновесное парциальное
давление газа в смеси

**Соотношение K_c и K_p
описывается уравнением:**

$$K_c = K_p (RT)^{(a+b-c-d)}$$

Если $K \gg 1 \rightarrow$

равновесие смещено

вправо, $v_{\text{пр}} > v_{\text{обр}}$;

Если $K \ll 1 \rightarrow$

равновесие смещено

влево, $v_{\text{пр}} < v_{\text{обр}}$

В основе термодинамического описания обратимого процесса лежит уравнение изотермы химической

реакции

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

**В состоянии химического
равновесия $\Delta G = 0$,**

**а концентрации веществ А, В,
С, D являются **равновесными**.**

Соответственно

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

**- уравнение химического
средства**

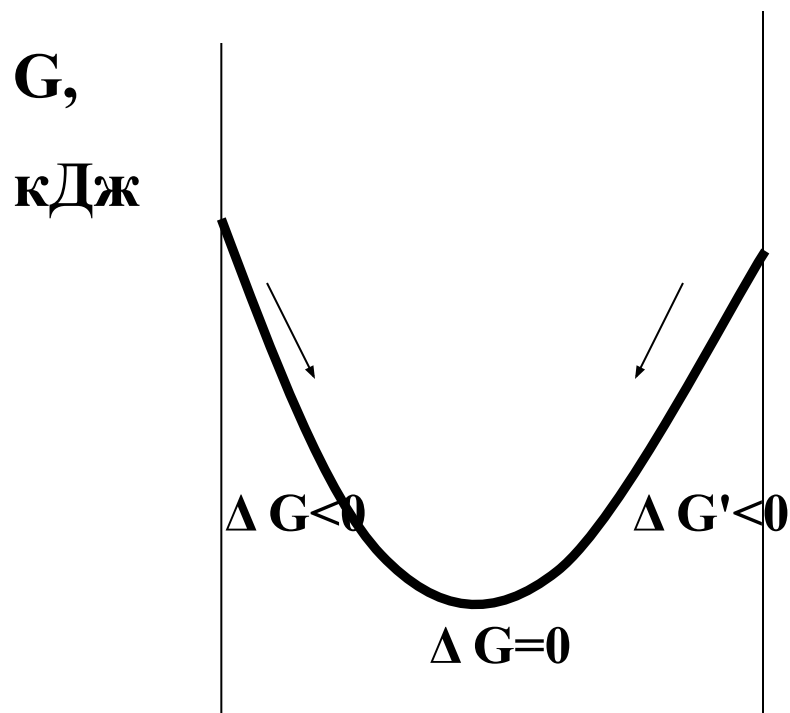
Термодинамический расчет константы равновесия:

$$K = e^{-G^0 / RT}$$

К зависит только от
температуры и природы
реагирующих веществ

3.2 Состояние химического равновесия является наиболее энергетически выгодным состоянием обратимого процесса, так как характеризуется минимальным запасом внутренней энергии системы (**G min**)

Энергетическая диаграмма обратимой реакции



**Любой
обратимый
процесс
стремится к
равновесию**

Координата реакции

**В 1884 г.
французский
физико-химик
и металлург**

Ле Шателье
сформулировал
общий закон
смещения
химического
равовесия



**Анри Луи Ле Шателье
(1850–1936)**

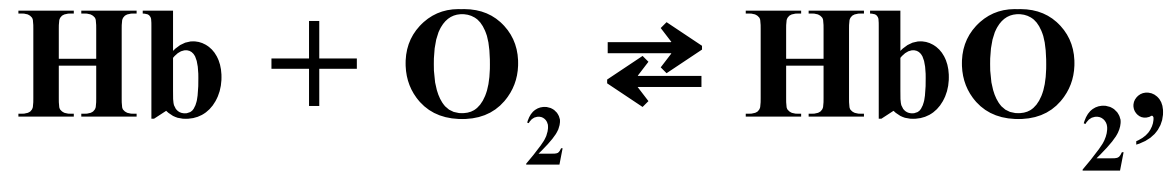
Принцип Ле Шателье: «Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать внешнее воздействие (изменив температуру, давление или концентрации веществ), то положение равновесия сместится таким образом, чтобы ослабить внешнее воздействие».

В любом случае равновесие будет смещаться до тех пор, пока не наступит новое положение равновесия, которое соответствует новым условиям. Этот принцип позволяет предсказать качественные изменения в равновесной системе при изменении условий

Частные случаи принципа Ле Шателье

**А) повышение температуры
смещает равновесие в
сторону эндотермической, а
понижение температуры - в
сторону экзотермической
реакции**

Смещение равновесия *in vivo*



$$\Delta_r H = - 10 \text{ кДж}$$

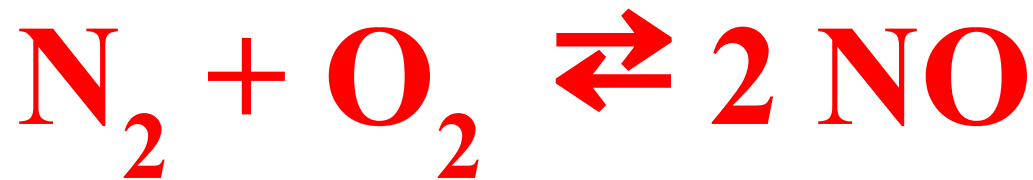
При повышении температуры равновесие смещается влево (**кровь отдает кислород тканям**), при понижении температуры равновесие смещается вправо (**кровь обогащается кислородом**).

Частные случаи принципа Ле Шателье

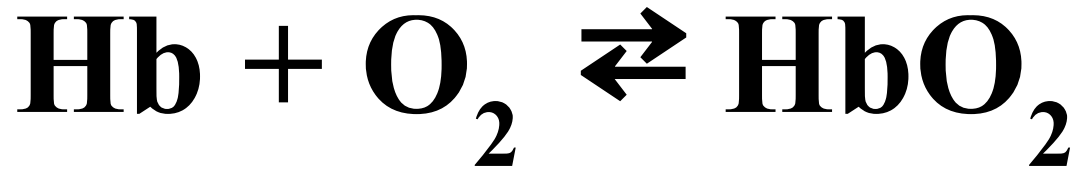
Б) при повышении давления равновесие смещается в сторону меньшего количества газообразных веществ, а при понижении давления - в сторону их большего количества.

Изменение давления не влияет на смещение химического равновесия, если:

- В реакции не участвуют газы;**
- Реакция протекает без изменения количества газообразных веществ**



Смещение равновесия *in vivo*



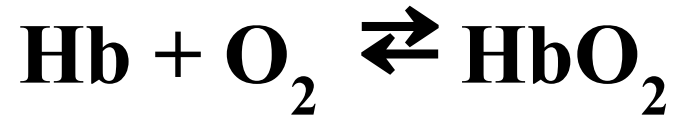
Венозная кровь поступает в легкие, где испытывает повышенное давление O_2 .

В результате равновесие смещается вправо (**кровь насыщается кислородом**). Артериальная кровь, поступающая в ткани, оказывается при пониженном давлении кислорода, в результате чего равновесие смещается влево (**кровь отдает кислород тканям**).

Частные случаи принципа Ле Шателье

в) при увеличении концентрации вещества, участвующего в обратимом превращении, равновесие смещается в сторону той реакции, которая протекает с убылью этого вещества (и наоборот).

Смещение равновесия *in vivo*



При увеличении содержания гемоглобина в крови равновесие смещается вправо (**ткани обогащаются кислородом**). При недостатке гемоглобина (анемия) равновесие смещается влево (**больной страдает от кислородной недостаточности**).

3.3 Важнейшей

биосредой является вода.

**Описание процессов,
протекающих в водных
растворах, возможно с
позиций теории
химического равновесия.**

**Многие процессы,
играющие важную роль в
метаболизме живых
организмов, связаны с
обратимым переносом
протонов (протолитические
равновесия).**

Диссоциация воды

Вода – слабый электролит,
диссоциацию которого можно
представить схемой:



**При комнатной
температуре из
5 млн. молекул воды
на ионы
диссоциирует только
одна**

Поскольку
 $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{H}^+] \text{ (} [\text{OH}^-]\text{)},$
ТО МОЖНО СЧИТАТЬ, ЧТО

$$[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$$

$$K_c = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_c [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_c [\text{H}_2\text{O}] = K_w$$

K_w - **ионное произведение воды**,
константа равновесия, описывающая
обратимую диссоциацию воды.

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

($t = 25^\circ\text{C}$)

Для воды и водных растворов:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

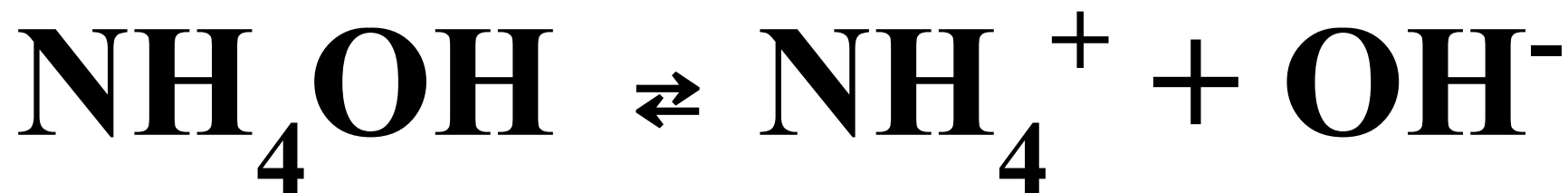
Диссоциация слабых кислот



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

K_a - константа равновесия, называемая
константой кислотности

Диссоциация слабых оснований



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

K_b -константа равновесия,
называемая **константой**

основности

Чем больше K_a и
 K_b , тем сильнее
диссоциируют
кислоты и
основания в
водных растворах

Гидролиз

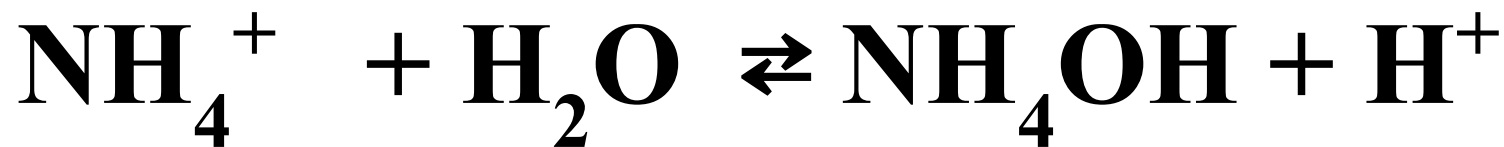
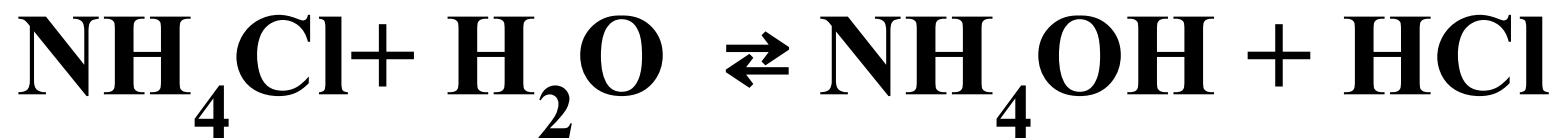
(гидролитическое
разложение)

– это реакция разложения
сложных веществ на более
простые под воздействием
ВОДЫ

Гидролиз солей

**- это реакция ионного
обмена между составными
частями соли и воды,
протекающая с
изменением кислотности
раствора**

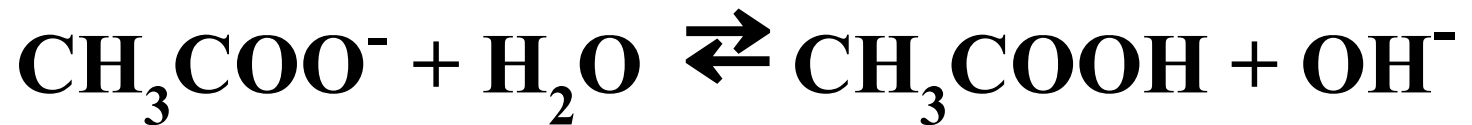
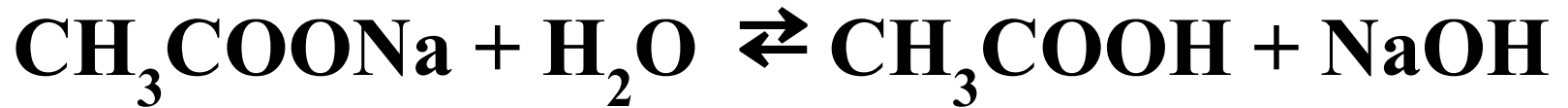
Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой



$$\begin{aligned} K_{\Gamma} &= \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \times [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \\ &= \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \times K_w}{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} \end{aligned}$$

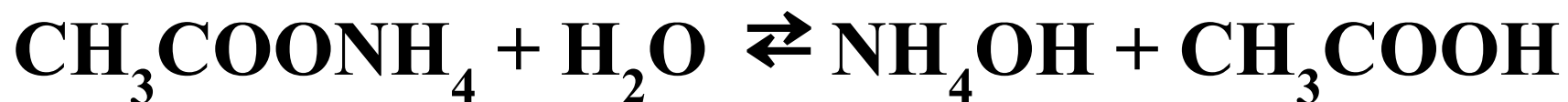
K_{Γ} – константа равновесия,
называемая **константой гидролиза**

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием



$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_a}$$

Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой



$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_a \times K_b}$$

**Способность соли к гидролизу
характеризуется при помощи
степени гидролиза (h):**

$$h = \frac{\text{Количество гидролизующейся соли}}{\text{Общее количество соли в растворе}}$$

$$h = \sqrt{K_{\text{г}} / C_{\text{м}}}$$

Чем больше константа гидролиза, тем сильнее гидролизуется соль.

Гидролиз солей -
один из факторов,
регулирующих
кислотность
внутренней среды
организма.

Благодарим

за

Внимание!!

