

ЛЕКЦІЯ 3 КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМОРНОСТІ ПЕРЕБІГУ БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

1. Вступ. Загальні поняття хімічної кінетики.
2. Чинники, що впливають на швидкість хімічної реакції:
 - 2.1 Природа реагентів;
 - 2.2 Концентрація реагентів
 - 2.3 Температура
 - 2.4 Каталізатор
 - 2.5 Площа поверхні зіткнення реагентів
3. Хімічна рівновага

1 ВСТУП. ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

Хімічна термодинаміка дає позитивну відповідь на питання щодо термодинамічної можливості перебігу хімічної реакції, якщо її $G < 0$. Проте існує багато хімічних реакцій, які не відбуваються хоча їх $G < 0$. Наприклад, реакція горіння вуглецю характеризується таким рівнянням і відповідно значення енергії Гіббса:



проте кам'яне вугілля може тривалий час зберігатися на повітрі і не брати участі у взаємодії з киснем (не горіти). Важливого значення з точки зору прогнозу можливості здійснення певної хімічної реакції за відповідний проміжок часу і залежності швидкості її перебігу від певних чинників набуває ще один розділ фізичної хімії – **хімічна кінетика**.

Хімічна кінетика вивчає швидкість хімічної реакції, її механізм і закономірності перебігу у часі.

Швидкість хімічної реакції визначається зміною концентрації (с) однієї з речовин, що беруть участь у реакції (реагент або продукт) в одиницю часу (τ).

Концентрація виражається у моль/л, а час – у секундах, хвилинах, годинах, роках тощо, отже швидкість реакції має розмірність моль/л·с або моль·л⁻¹·с⁻¹. Протягом перебігу хімічної реакції концентрація реагенту зменшується, тому для реагенту $C_1 > C_2$, де C_1 - концентрація реагенту у початковий момент τ_1 , а C_2 - концентрація реагенту у кінцевий момент τ_2 . Отже, ΔC має для реагенту від'ємне значення (рис.1 а). Протягом перебігу хімічної реакції концентрація продукту зростає, тому для продукту $C_1 < C_2$, де C_1 - концентрація продукту у початковий момент τ_1 , а C_2 - концентрація продукту у кінцевий момент τ_2 . Отже, ΔC для продукту має позитивне значення (рис.1 б).



Рис. 1 – Змінення концентрації протягом реакції: а) реагенту; б) продукту

У загальному вигляді формула для розрахунку середньої швидкості хімічної реакції має вигляд:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

Оскільки протягом перебігу хімічної реакції відбувається постійна зміна концентрацій речовин, доцільніше вести мову не про середню швидкість хімічної реакції, а про миттєву (істинну), яка розраховується як відношення похідних зміни концентрації до зміни часу. Формула для розрахунку якої має вигляд:

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

Реакція поділяють на **гомогенні** та **гетерогенні**. **Гомогенні реакції** відбуваються у гомогенній системі, тобто речовини взаємодіють в усьому об'ємі реакційної суміші. Прикладом такої реакції є реакція нейтралізації при взаємодії натрій гідроксиду з хлоридною кислотою. **Гетерогенні реакції** відбуваються у гетерогенній системі, тобто речовини взаємодіють лише на межі поділу фаз. Прикладом такої реакції є реакція взаємодії цинку з хлоридною кислотою.

За ознакою молекулярності (молекулярність визначається числом частинок, які беруть участь в елементарному акті реакції) усі хімічні реакції поділяють на: мономолекулярні, бімолекулярні, тримолекулярні (рис.2).

Якщо реакція відбувається внаслідок безпосередньої перетворення молекул реагентів на молекули продуктів, то така реакція називається елементарною (рис. 3а). Більшість хімічних реакцій відбуваються за декількома елементарними стадіями і такі реакції називаються складними і в свою чергу поділяються на певні види (рис. 3б, в, г). Сукупність елементарних стадій, з яких складається реакція, називається її **механізмом**, дослідження якого також є предметом вивчення хімічної кінетики.

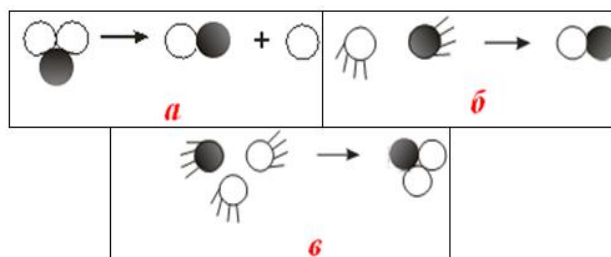


Рис. 2 – Схеми різних за молекулярністю реакцій: а) мономолекулярні; б) бімолекулярні; в) тримолекулярні.

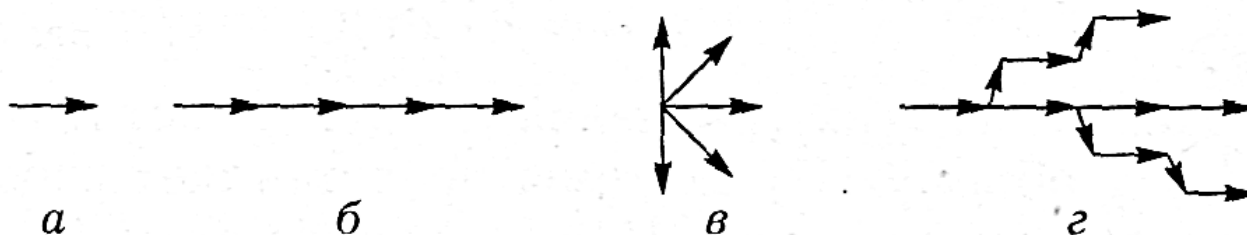


Рис. 3 – Елементарна (а) і складні (б, в, г) реакції: б – послідовна, в – паралельна, г – послідовно-паралельна.

2. ЧИННИКИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Одна й та ж сама хімічна реакція під впливом різних чинників може перебігати з різною швидкістю. До таких чинників відносять: природу реагентів, їх концентрацію, температуру, каталізатор і для гетерогенних реакцій ще площа поверхні зіткнення реагентів тощо. Розглянемо детальніше ці чинники.

2.1 Природа реагентів

Вплив природи реагентів визначається їх складом, будовою, властивостями. Швидкість хімічної реакції визначається швидкістю розриву одних зв'язків і утворення інших. Ці перетворення відбуваються в елементарному акті реакції. Для того, щоб відбулася хімічна реакція необхідно подолати відштовхування електронних оболонок молекул, послабити зв'язки між атомами реагентів, що потребує витрат енергії. Якщо відбувається зіткнення молекул, які не мають такої енергії, то воно є неефективним і не призводить до утворення нової речовини. Якщо відбувається зіткнення молекул, які мають необхідний запас енергії, то воно є ефективним і призводить до утворення нової речовини. Надлишкова енергія, яку повинні мати молекули для здійснення ефективного зіткнення називається **енергією активації (E_a)** даної реакції (рис.4). E_a виражають у кДж/моль, а молекули, що володіють такою енергією називаються **активованими молекулами**.

Енергія активації є різною для різних реакцій. Її величина є тим чинником за рахунок якого відбувається вплив природи реагентів на швидкість хімічної реакції. Якщо E_a дуже мала (менше 40 кДж/моль), то значна кількість зіткнень між частинками реагентів призведе до реакції. Прикладами таких реакцій є реакції йонного обміну, які відбуваються майже миттєво. Якщо E_a дуже велика (понад 120 кДж/моль), то лише незначна кількість зіткнень призводить до реакції, прикладом такої реакції є синтез амоніаку.

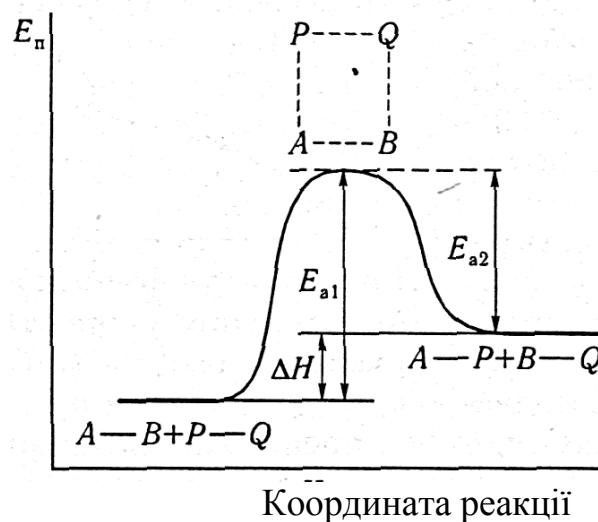
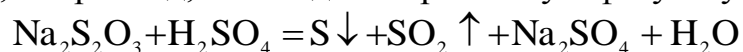


Рис. 4. Зміна потенційної енергії між реакційними центрами у бімолекулярній реакції: АВ та PQ – реагенти, AP та BQ – продукти; APQB – перехідний стан; E_{a1} – енергія активації прямої (екзотермічної) реакції; E_{a2} – енергія активації зворотної(ендотермічної) реакції; ΔH – тепловий ефект реакції.

Якщо E_a знаходиться в інтервалі 40-120 кДж/моль, то так реакція відбувається з помірною швидкістю, наприклад, взаємодія натрій тіосульфату з сульфатною кислотою:



2.2 Концентрація реагентів

Нагадаємо, що для перебігу реакції необхідно зіткнення частинок взаємодіючих речовин. Зростання концентрації реагентів призведе до зростання ймовірності зіткнення частинок, а отже зростанню швидкості хімічної реакції. Ця залежність була сформульована вченими Гульдбергом та Вааге, представлена у публікаціях 1864 та 1867 років і отримала назву **закону діючих мас**:

Швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів.

Згідно з цим законом для елементарної реакції, що є гомогенною і характеризується рівнянням: $aA + bB = cC$ можна скласти вираз закону діючих мас:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

де v - швидкість хімічної реакції, k – константа швидкості хімічної реакції, C_A та C_B – концентрації реагентів, a та b – показники степенів, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам (для елементарної реакції). Вираз закону діючих мас також називається **кінетичним рівнянням хімічної реакції**. Зауважимо також, що кінетичне рівняння гетерогенної реакції містить тільки концентрації речовин, що перебувають у газовій фазі або у розчині.

k – Константа швидкості реакції; вона **залежить від**: 1 природи реагентів, 2 температури, 3 каталізатора і **не залежить** від концентрації реагентів. k дорівнює швидкості хімічної реакції за умови, що концентрації реагентів становлять 1 моль/л.

Значення k дозволяє робити висновки про швидкість хімічної реакції, наприклад (табл1):

Таблиця 1 Значення констант хімічних реакцій

Рівняння реакції	Температура	Кінетичне рівняння	k
$H^+ + OH^- = H_2O$	20 °C	$v = k \cdot C_{H^+} \cdot C_{OH^-}$	$1,4 \cdot 10^{11}$ л/моль·с або л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
$NH_4^+ = NH_3 + H^+$	20 °C	$v = k \cdot C_{NH_4^+}$	24 с ⁻¹

За наведеними значеннями k можна робити висновок про те, що реакція нейтралізації відбувається при 20°C набагато швидше ($у 6 \cdot 10^9$), ніж розклад йону амонію на амоніак та катіон Гідрогену.

Подальші експериментальні дослідження хімічних реакцій показали, що закон діючих мас справедливий для елементарних реакцій, у випадку складних реакцій його можна застосувати окремо для кожної стадії. Для складних реакцій показники степеня, до якого слід піднести концентрації реагентів, визначаються експериментально і називаються **порядком реакції** за певним реагентом, тому, якщо рівняння складної гомогенної реакції має такий загальний вигляд: $cC + dD = fF$, то її кінетичне рівняння:

$$v = k \cdot C_C^n \cdot C_D^m,$$

де n – порядок реакції за речовиною С, а m – порядок реакції за речовиною D. $n+m$ – загальний порядок реакції. Порядок реакції може бути нульовим, цілочисельним чи дробовим.

Якщо один з реагентів перебуває у значному надлишку, то порядок реакції за ним є нульовим. Прикладом такої реакції є реакція гідролізу сахарози (порядок реакції за водою є нульовим, а за сахарозою – першим, загальний порядок реакції: $0+1=1$).

Серед біохімічних процесів зустрічаються реакції нульового та першого порядків.

Також звертаємо вашу увагу на розмірність константи швидкості хімічної реакції (табл.1), вона є різною для реакцій різного порядку, наприклад, для реакції першого порядку с^{-1} , а для реакції другого порядку - $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

При складанні кінетичних рівнянь запропонованих реакцій при вивченні даного курсу можна вважати, що порядки реакцій збігаються із значенням стехіометричних коефіцієнтів перед речовинами у запропонованих рівняннях, наприклад кінетичне рівняння такої реакції $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ матиме такий вигляд: $v = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$.

2.3 Температура

При підвищенні температури у системі збільшується кількість активних молекул, тому це призводить до зростання швидкості хімічної реакції. Вплив температури на швидкість хімічних реакцій ілюструє правило Вант-Гоффа:

При підвищенні температури на кожні 10 градусів швидкість реакції зростає у 2-4 рази.

Математичний вираз цього правила має такий вигляд: $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{T_2-T_1/10}$

де $(T_2-T_1) = \Delta T$ – підвищення температури ($T_2 > T_1$), v_1 – швидкість реакції при T_1 , а v_2 швидкість реакції при T_2 , γ – температурний коефіцієнт швидкості, який показує, у скільки разів зростає швидкість реакції при підвищенні температури на десять градусів. Також в розрахунках зручно використовувати вираз правила Вант-Гоффа в такому вигляді:

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

Для більшості реакцій γ змінюється у межах $2 \div 4$. Проте. Для біохімічних процесів γ змінюється у межах $7 \div 10$. Слід також пам'ятати, що оптимальною температурою для перебігу біохімічних реакцій є $36-40^\circ\text{C}$.

Правило Вант-Гоффа достатньо грубо описує залежність швидкості хімічної реакції від температури і може бути застосовано при невисоких температурах. Більш точно залежність швидкості хімічної реакції від температури описує **рівняння Арреніуса** (1889 р.), яке показує зв'язок між константою швидкості хімічної реакції та температурою

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}$$

де k – константа швидкості реакції, E_A – енергія активації, k_0 – передекспоненційний множник Арреніуса, пропорційний кількості зіткнень між молекулами.

Якщо концентрації реагентів дорівнюють 1 моль (за цих умов швидкість реакції дорівнює її константі), то рівняння Арреніуса дає змогу виразити залежність швидкості реакції від температури:

$$v = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}$$

Згідно з рівнянням Арреніуса константа швидкості зменшується при зростанні енергії активації. Це рівняння дозволяє обчислювати константи швидкості (і саму швидкість) реакцій при різних температурах.

Звертаємо увагу на певні особливості біохімічних процесів, а саме:

- біохімічні процеси відбуваються за участю біокаталізаторів-ферментів;
- E_A біохімічних процесів у 2-3 рази менша, ніж реакцій за участю неорганічних речовин и в тому числі за участю чужорідних для організму речовин - ксенобіотиків.
- γ біохімічних реакцій лежить у межах $7 \div 10$.

Знання вплив температури на швидкість біохімічних процесів використовується і під час складних хірургічних операцій: тіло пацієнта охолоджують, щоб уповільнити швидкість метаболічних процесів, знизити швидкість циркуляції крові та частоту дихання.

2.4 Каталізатор

Прискорити перебіг певної хімічної реакції можна також шляхом введення у реакційну суміш речовин – каталізаторів.

Каталізатор – це речовина, що збільшує швидкість реакції, кількісно і якісно при цьому не змінюючись.

Явище змінювання швидкості реакції під впливом каталізатора називається каталізом.

Речовини, які уповільнюють швидкість хімічних процесів, а самі при цьому не змінюються, називаються інгібіторами.

Каталізаторам притаманні деякі специфічні особливості (рис.5). Не піддаючись якісним і кількісним змінням внаслідок реакції, вони зменшують енергію активації, але не впливають при цьому на термодинамічні показники реакції (ΔH , ΔG , ΔS) і на константу хімічної рівноваги, однаковою мірою збільшуючи швидкість як прямої, так і зворотної реакції.



Рис. 5 – Деякі специфічні особливості каталізаторів

Механізм дії каталізаторів дуже складний і не до кінця вивчений. Однак достовірно доведено, що вони зменшують енергію активації процесу, який у присутності каталізаторів перебігає іншим шляхом, через інші проміжні стани. Активованний комплекс за участю каталізаторів має меншу енергію, ніж комплекс без каталізатору, тому енергія активації каталітичної реакції $E_{A,K}$ (рис. 6б) нижча за енергію активації некаталітичної реакції E_A (рис. 7а).

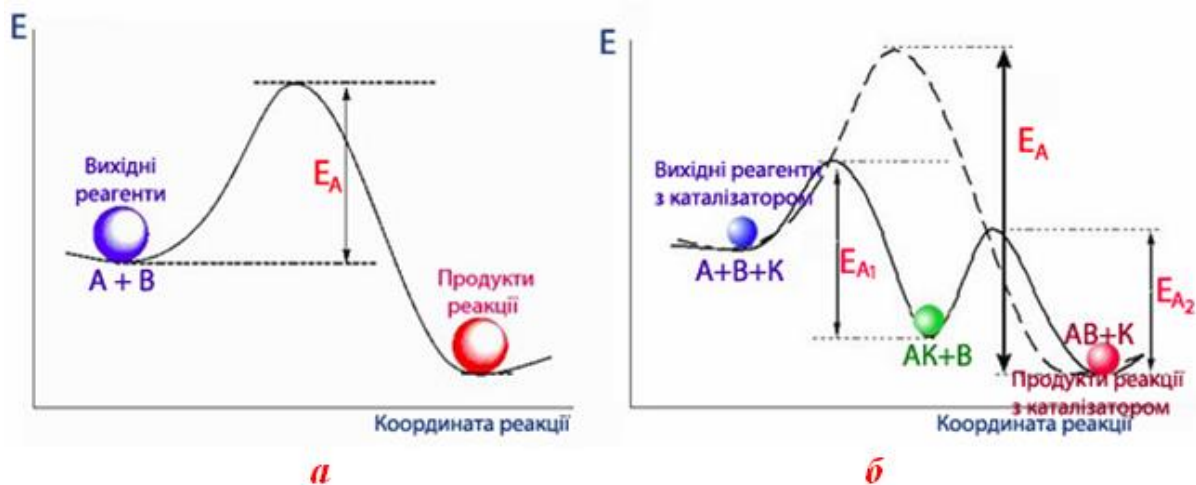
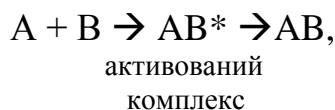
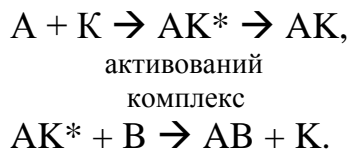


Рис. 6 – Енергетична діаграма реакції: а) без каталізатора; б) за наявності каталізатора
 Механізми дії каталізаторів у дуже спрощеному вигляді можна проілюструвати такою схемою:



за наявності каталізатора реакція з утворенням активованого комплексу за участю каталізатора, наприклад:



Присутність каталізатора в оборотному процесі не зміщує рівноваги, він однаковою мірою підвищує швидкість як прямої, так і зворотної реакції.

За своїм агрегатним станом каталізатори бувають твердими, рідкими і газоподібними, тому каталітичні процеси поділяються на *гомогенні* і *гетерогенні*.

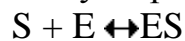
При *гомогенному каталізі* всі реагуючі речовини утворюють з каталізатором одну фазу (газоподібну або рідку). При *гетерогенному каталізі* реагенти і каталізатори перебувають у різних фазах і мають межу поділу. Як правило, гетерогенними є тверді каталізатори, на поверхні яких реагують газоподібні речовини.

Реакції, що відбувається за участю каталізаторів, називаються **каталітичними**. У біохімічних процесах беруть участь біокаталізатори – ферменти (ензими), тому часто такі процеси називають ферментативними. Вчення про ферменти називається ензимологією, зокрема медична ензимологія досліджує ферменти у біологічних рідинах та тканинах з діагностичною та прогностичною метою, лікувальне застосування ферментів.

Як зазначалося вище каталіз буває гомогенний та гетерогенний, а реакції за участю ферментів відносять до мікрогетерогенного каталізу, при якому і фермент і реагенти перебувають у колоїдно-дисперсному стані. Розміри частинок – ферментів 1-100нм бє

більшими за розмір субстратів. тому по відношенню до субстратів ферменти є гетерогенними каталізаторами. У складі ферментів є білкова частина і активний центр, що містить йон металічного елементу.

Багато ферментативних реакцій відбувається через стадію утворення між субстратом S та ферментом E проміжний фермент-субстратний комплекс ES, який потім розпадається з регенерацією фермента E та утворенням продукту P:



Для таких реакцій у 1913 г. було виведено кінетичне рівняння (рівняння Михаеліса-Ментен для стаціонарної швидкості):

$$v_0 = \frac{v_{\max} C_S}{K_M + C_S}$$

K_M – константа Михаеліса, яка чисельно дорівнює концентрації субстрату, при якій швидкість реакції складає половину максимальної, тобто якщо $v_0 = \frac{v_{\max}}{2}$, то $K_M = C_S$.

v_{\max} - швидкість з якою реагує фермент, що повністю знаходиться у вигляді комплексу ES. Величина константи Михаеліса залежить від рН, температури, природи субстрату.

2.5 Площа поверхні зіткнення реагентів

Особливістю кінетики гетерогенних реакцій є вплив площі реакційної поверхні на швидкість реакції. Залежність швидкості реакції від площі поверхні зіткнення фаз реагентів має дуже складний характер, але її якісна оцінка є очевидною: при збільшенні площі дотику реагентів швидкість гетерогенної реакції зростає (рис. 7).

3

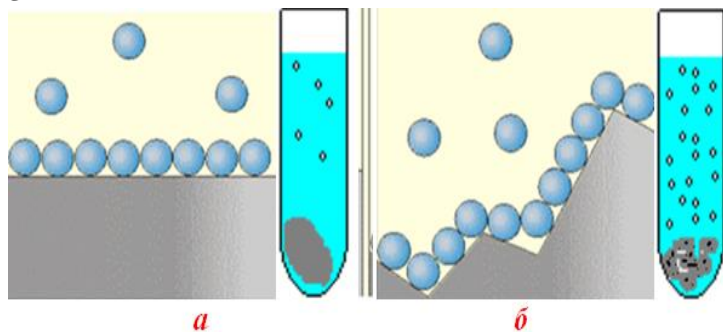


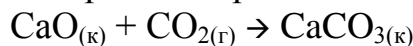
Рис 7. – Вплив площі поверхні зіткнення фаз і стану поверхні на швидкість гетерогенної реакції



а) на ділянці, що має плоску поверхню, з твердою фазою ($CaCO_3$) може одночасно контактувати менша кількість молекул HCl і, як наслідок, виділяється менше продуктів – бульбашок CO_2 ;

б) розвинена поверхня твердої фази забезпечує більше можливостей для контакту реагентів і утворення продуктів реакції

Нагадаємо, якщо у гетерогенній реакції безпосередньо бере участь тверда речовина, то в кінетичне рівняння не входить її концентрація, яка вважається постійною протягом перебігу реакції. Наприклад, для гетерогенної реакції



кінетичне рівняння має вигляд:

$$v = k \cdot C_{\text{CO}_2}$$

4 ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Існують хімічні реакції, які можуть перебігати в обох напрямках. Такі реакції називаються **оборотними**.

Наприклад, реакція $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ при температурі 800-1500⁰С перебігає у прямому напрямку, а при 3000-4000⁰С – у зворотному. А для реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ при 300-400⁰С характерний перебіг як у прямому, так і зворотному напрямку одночасно (рис. 8).

Отже, головною відмінністю оборотних реакцій є можливість перебігу прямої (\rightarrow) і зворотної (\leftarrow) реакцій. У рівняннях оборотних реакцій замість знаку = або \rightarrow використовують \leftrightarrow або \rightleftharpoons .

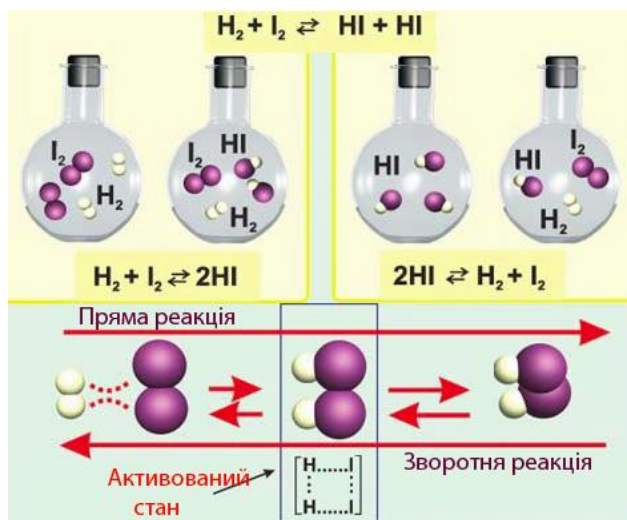


Рис. 8 – Схема оборотної хімічної реакції

Для оборотних реакцій за певних умов можливий перебіг як прямої, так і зворотної реакцій.

При деякій температурі ентальпійний (ΔH) і ентропійний ($T \cdot \Delta S$) чинники можуть зрівнятися, дві протилежних тенденції будуть зрівноважувати одна одну, тобто $\Delta H = T \Delta S$ і $\Delta G = 0$. Це є термодинамічною умовою хімічної рівноваги.

Хімічною рівновагою називається такий стан системи, при якому концентрації всіх речовин залишаються незмінними, а швидкості прямої та зворотної реакцій є однаковими.

Хімічна рівновага має динамічний характер. Це означає, що незмінність концентрації кожної речовини, що входить до складу реакційної системи, забезпечується не припиненням взаємодії, а тим, що *швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної*. З цієї причини кількість будь-якої речовини у системі, що витрачається внаслідок перебігу однієї реакції, компенсується за рахунок утворення такої ж кількості цієї речовини у результаті реакції в зворотному напрямку (рис. 9).

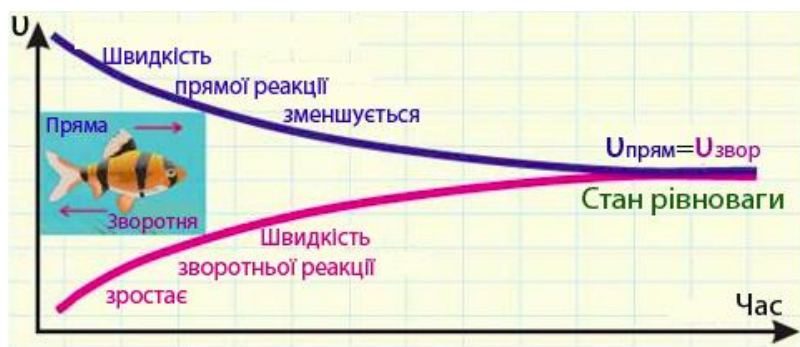


Рис. 9– Оборотні реакції: до досягнення системою стану хімічної рівноваги швидкість прямої реакції зменшується (по мірі витрачання реагентів), а швидкість зворотної – навпаки, зростає завдяки збільшенню концентрації продуктів реакції. Після встановлення хімічної рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій зрівнюються

У стані хімічної рівноваги концентрація (або парціальні тиски у випадку газів) вихідних речовин і продуктів реакції, називаються **рівноважними концентраціями** (або рівноважними парціальними тисками).

Для реакції, рівняння якої можна представити у загальному вигляді:



швидкості прямої (ϑ_1) і зворотної (ϑ_2) реакцій згідно з законом діючих мас дорівнюють:

$$\vartheta_1 = k_1 [A]^a \cdot [B]^b,$$

$$\vartheta_2 = k_2 [L]^l \cdot [M]^m.$$

Але у стані хімічної рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій однакові ($\vartheta_1 = \vartheta_2$), тому можна прирівняти і праві частини виразів швидкостей:

$$k_1 [A]^a \cdot [B]^b = k_2 [L]^l \cdot [M]^m.$$

Якщо поділити ліву і праву частини одержаної рівності спочатку на k_2 , а потім – на добуток концентрацій вихідних речовин $[A]^a \cdot [B]^b$, то після необхідних скорочень одержимо вираз

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[L]^l \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

При даній температурі константи швидкості прямої k_1 і зворотної k_2 реакцій є величинами сталими, тому їх відношення k_1/k_2 теж стала величина, яка позначається великою літерою K і називається **константою рівноваги**:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[L]^l \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Аналогічний вигляд матиме константа рівноваги для газофазних реакцій з використанням парціальних тисків (P'):

$$K_p = \frac{(P'_L)^l \cdot (P'_M)^m}{(P'_A)^a \cdot (P'_B)^b}.$$

Отримані рівняння є варіантами математичного виразу **закону діючих мас для стану рівноваги**:

При постійній температурі відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій реагентів у степенях, що

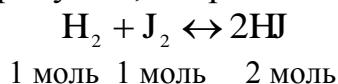
дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, являє собою сталу величину і називається константою рівноваги.

Якщо система перебуває у рівноважному стані, то вона буде перебувати у ньому доти, доки зовнішні умови зберігатимуться незмінними. Якщо зовнішні умови зміняться, то система вийде з рівноважного стану – швидкості прямої та зворотної реакцій зміняться по-різному. Найбільше значення мають випадки порушення рівноваги за рахунок зміни таких умов як: температура, тиск та концентрація реагентів. В загальному вигляді вплив зміни зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги характеризує **принцип Ле Шательє**:

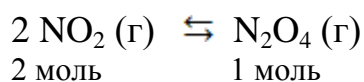
Якщо на систему, що перебуває у стані хімічної рівноваги подіяти зовні, то рівновага зміститься у бік, протилежний наданій дії (послаблення наданої дії).

Тобто, при підвищенні температури, рівновага зміщується у бік ендотермічної реакції, при зниженні температури – у бік екзотермічної реакції; при підвищенні тиску – у бік меншої кількості газів, при зниженні тиску – у бік більшої кількості газів; при збільшенні концентрації реагенту або зменшенні концентрації продукту – у бік прямої реакції, при збільшенні концентрації продукту або зменшенні концентрації реагенту – у бік зворотної реакції.

Зауважимо, що тиск не впливає на зміщення рівноваги, якщо кількість газів реагентів дорівнює кількості газів – продуктів, наприклад:



Розглянемо приклад реакції зміна тиску для якої впливає на зміщення рівноваги в системі.



NO₂ – темно-коричневий газ («бурий» газ). Продукт його димеризації N₂O₄ безбарвний. Обидва гази за стандартних умов перебувають у газовій суміші в стані хімічної рівноваги. Якщо збільшити у такій рівноважній хімічній системі тиск, то рівновага зміщується *вправо* – у бік прямої реакції (у бік утворення N₂O₄). При одночасному збільшенні концентрації [NO₂] та [N₂O₄] перевагу отримує пряма реакція. В її кінетичне рівняння концентрація [NO₂] входить у квадраті:

$$v_{\text{пр}} = k_1[\text{NO}_2]^2; \quad v_{\text{зв}} = k_2[\text{N}_2\text{O}_4]$$

Зміщення рівноваги, що відбувається у цьому випадку можна спостерігати експериментально: при стисканні газової суміші вона стає світлішою, оскільки зменшується концентрація забарвленого NO₂ і збільшується концентрація безбарвного N₂O₄ (рис. 9).

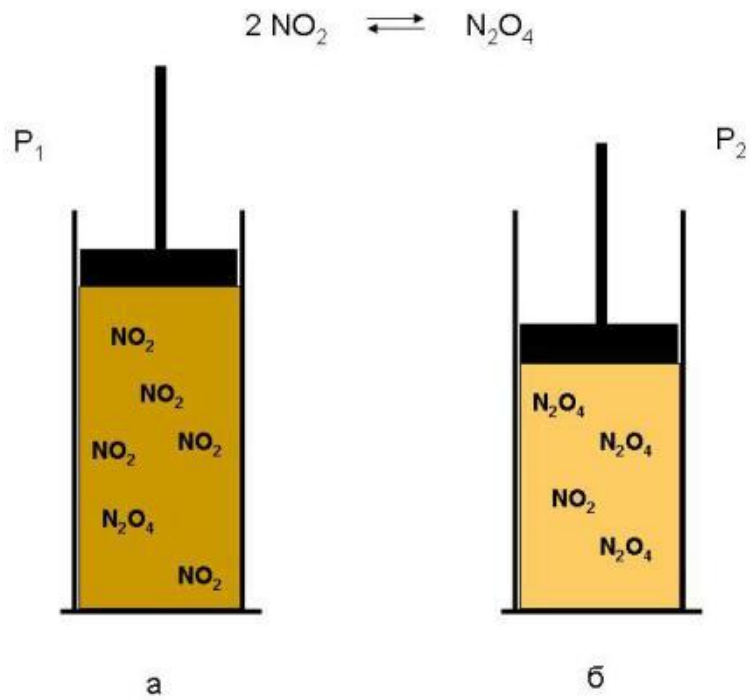


Рис. 9. При підвищенні тиску ($P_2 > P_1$) загальна кількість молекул у рівноважній суміші зменшується – система «протидіє» підвищенню тиску: а) в системі більше молекул NO_2 (суміш інтенсивно забарвлена); б) після підвищення тиску кількість молекул NO_2 стає меншою (інтенсивність забарвлення слабшає).