

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

**А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова**



**КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ  
РЕАКЦІЙ**

Навчальний посібник для студентів спеціальності

«Фармація, промислова фармація»

Запоріжжя

2023

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

**А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова**

**КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ  
РЕАКЦІЙ**

Навчальний посібник для студентів спеціальності

«Фармація, промислова фармація»

Запоріжжя

2023

УДК 544(075.8)  
К20

*Затверджено на засіданні Центральної методичної Ради ЗДМФУ та  
рекомендовано для використання в освітньому процесі  
(протокол № \_\_\_\_ від « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023р.)*

**Автори:**

*А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова*

**Рецензенти:**

*Б. С. Бурлака* – доцент кафедри технології ліків Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, доцент;

*Р. О. Щербіна* - доцент кафедри природничих дисциплін для іноземних студентів та токсикологічної хімії Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, доцент.

**Каплаушенко А. Г.**

К20

Кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій:  
навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація,  
промислова фармація / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С.  
Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 106 с.

Навчальний посібник складено відповідно до програми з фізичної та колоїдної хімії для студентів закладів вищої освіти МОЗ України III-IV рівнів акредитації для спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація». Навчальний посібник побудовано за загальними темами фізичної хімії.

Рекомендовано для використання при вивченні дисципліни, підготовці студентів денної та заочної форми навчання, лекцій, практичних занять з фізичної хімії.

**УДК 544(075.8)**

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА .....	5
ПОНЯТТЯ ПРО ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ .....	7
МОЛЕКУЛЯРНІСТЬ ЕЛЕМЕНТАРНИХ РЕАКЦІЙ .....	10
ПОРЯДОК РЕАКЦІЙ.....	11
ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. КОЕФІЦІЄНТИ ВАНТ-ГОФФА. РІВНЯННЯ АРЕНІУСА.....	19
МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЙ.....	26
КАТАЛІЗ. ФЕРМЕНТАТИВНИЙ КАТАЛІЗ.....	34
ФОТОХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ.....	50
ХІМІЧНА РІВНОВАГА. ОБОРОТНІ І НЕОБОРОТНІ ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ ...	51
ЕЛЕМЕНТИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ КІНЕТИКИ.....	54
ЕЛЕМЕНТИ КІНЕТИКИ ЛАНЦЮГОВИХ РЕАКЦІЙ .....	59
ПОНЯТТЯ ПРО ФОТОХІМІЧНІ ТА РАДІАЦІЙНО-ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ.....	63
ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ .....	67
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	68
ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ .....	83
ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ .....	94
ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ .....	95
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА .....	104

## ПЕРЕДМОВА

Даний навчальний посібник, що підготований співробітниками кафедри фізикоїдної хімії, містить узагальнений теоретичний матеріал з тем «Хімічна кінетика» та «Каталіз». Каталіз – виборче прискорення одного з можливих термодинамічно дозволених напрямків хімічної реакції під дією каталізатора, який багаторазово вступає в проміжну хімічну взаємодію з учасниками реакції і відновлює свій хімічний склад після кожного циклу проміжних хімічних взаємодій. Каталізатор змінює механізм реакції на енергетично більш вигідний. Каталізатор утворює з молекулою одного з реагентів проміжну сполуку, в якій ослаблено хімічні зв'язки. Це полегшує його реакцію з другим реагентом. Важливо зазначити, що каталізатори прискорюють оборотні реакції, як в прямому, так і в зворотному напрямках. Явище каталізу поширене в природі (більшість процесів, що відбуваються в живих організмах, є каталітичними) і широко використовується в техніці, фармації.

Матеріал даної теми викладено дуже обширно, крім підручників з фізичної хімії існує ряд вітчизняних та зарубіжних монографій. Тому студенту іноді вкрай важко вибрати найбільш вагомий аспекти теорії та пов'язати даний теоретичний матеріал з практичними роботами і знайти його застосування при вирішенні задач. Враховуючи досвід викладання дисципліни колективом кафедри був створений даний навчально-методичний посібник, що в стислій та доступній формі дає уявлення про хімічну кінетику та каталіз.

Даний навчальний посібник також містить питання для самопідготовки, контролюючі тести, приклади вирішення задач та задачі для самостійної роботи, лабораторні роботи, що виносяться на виконання під час практичних занять. Видання направлене на студентів денної форм навчання,

які навчаються за спеціальностями "Фармація, промислова фармація" та вивчають фізичну хімію.

Усі візуальні матеріали використані у посібнику виконані авторами.

*Мета:* Вивчити основи кінетики хімічних реакцій – поняття про швидкості хімічних реакцій, молекулярність і порядок реакцій, періоди напівперетворення, температурний коефіцієнт, енергії активації, а також застосування основних положень кінетики до живих організмів.

*Цільові завдання:*

- Вивчити основні поняття, що характеризують кінетику хімічної реакції;
- Вивчити основні фактори, що впливають на швидкість хімічної реакції;
- Навчитися оперувати формулами і використовувати їх для визначення порядку реакції;
- Вивчити закон діючих мас і використовувати його для визначення порядку реакції;
- Оволодіти методиками визначення константи швидкості та порядку реакції;
- Навчитися давати оцінку достовірності отриманих результатів;
- Засвоїти тестовий матеріал за темою заняття.

*Знання-уміння.*

*Студент повинен знати:*

- Чим визначається швидкість хімічної реакції;
- Фактори, що впливають на швидкість хімічної реакції;
- Закон діючих мас;
- Написання окислювально-відновлювальних реакцій.

## ПОНЯТТЯ ПРО ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Закони хімічної термодинаміки дозволяють визначити напрямок і межу протікання можливого за даних умов хімічного процесу, а також його енергетичний ефект. Однак термодинаміка не може відповісти на питання про те, як здійснюється даний процес і з якою швидкістю. Ці питання - механізм і швидкість хімічної реакції - і є предметом хімічної кінетики.

Хімічні реакції протікають з різними швидкостями. Деякі з них повністю закінчуються за частки секунди, інші тривають хвилини, години, дні, десятиліття. Крім того, одна і та ж реакція може в одних умовах, наприклад, при високих температурах, відбуватися швидко, а в інших, наприклад, при охолодженні - повільно. Деякі біопроцеси здійснюються за тисячні долі секунди, наприклад передача нервового імпульсу. У той же час більшість біопроцесів відноситься до повільним хімічним реакціям. Це біосинтез, в тому числі фотосинтез, бродіння та ін.

Так, білки оновлюються наполовину в перебігу 70 діб, а неорганічна основа кісткових тканин повністю оновлюється протягом 4-7 років.

Розрізняють гомогенні і гетерогенні реакції.

**Гомогенна реакція** відбувається в гомогенній системі і здійснюється у всьому обсязі цієї системи.

**Гетерогенна реакція** відбувається між речовинами, що утворюють гетерогенну систему. Вона проходить тільки на поверхні розділу фаз цієї системи.

Дамо визначення основному поняттю хімічної кінетики - швидкості хімічної реакції:

*Швидкість хімічної реакції є число елементарних актів хімічної реакції, що відбуваються в одиницю часу в одиниці об'єму (для гомогенних реакцій) або на одиниці поверхні (для гетерогенних реакцій).*

*Швидкість хімічної реакції є зміна концентрації реагуючих речовин в одиницю часу.*

Однак найчастіше в хімії розглядається залежність концентрації реагентів від часу. У разі односторонніх (необоротних) хімічних реакцій (тут і далі розглядаються тільки односторонні реакції) очевидно, що концентрації вихідних речовин в часі постійно зменшуються ( $\Delta C_{\text{вих}} < 0$ ), а концентрації продуктів реакції збільшуються ( $\Delta C_{\text{прод}} > 0$ ). Швидкість реакції вважається позитивною, тому математично визначення середньої швидкості реакції в інтервалі часу  $\Delta t$  записується таким чином:

$$V = \pm \frac{dC}{dt}. \quad (1)$$

Знак «-» пишеться при зміні концентрації вихідних речовин, де  $c_1 < c_0$  і  $c_1 - c_0$  негативна величина.

У різних інтервалах часу середня швидкість хімічної реакції має різні значення; *справжня (миттєва) швидкість реакції* визначається як похідна від концентрації по часу:

$$V = - \frac{dC}{dt} \quad (3.2)$$

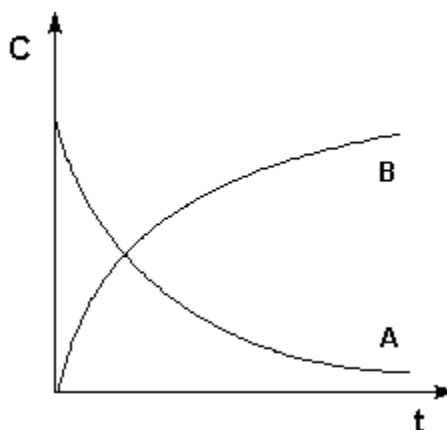


Рис. 1. Графічне зображення залежності концентрації реагентів від часу є кінетична крива.

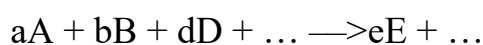
Швидкість хімічної реакції залежить від безлічі факторів: природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, природи розчинника і т.д.



Одним із завдань, що стоять перед хімічною кінетикою, є визначення складу реакційної суміші (тобто концентрацій всіх реагентів) у будь-який момент часу, для чого необхідно знати залежність швидкості реакції від концентрацій. У загальному випадку, чим більше концентрації реагують речовин, тим більше швидкість хімічної реакції. В основі хімічної кінетики лежить так званий *основний постулат хімічної кінетики*:

*Швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, взятих у деяких ступенях.*

Тобто для реакції



Ця рівність легко перетворюється на відомий вислів закону діючих мас:

$$V = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y \cdot C_D^z \quad (3.3)$$

У 1865-1867 р. М. Бекетов і П. Вааге сформулювали закон діючих мас: ***при постійній температурі швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, взятих в ступені їх стехіометричних коефіцієнтів.***

$$v = K[A]^x \cdot [B]^y \quad (3.4)$$

де  $K$  - константа швидкості хімічної реакції,  $[A]$  і  $[B]$  молярні концентрації реагуючих речовин,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  - стехіометричні коефіцієнти.

***$K=V$ , якщо  $[A]=[B]=1$  моль/л.***

Це рівняння називають кінетичним рівнянням. *Константою швидкості хімічної реакції « $K$ » називається швидкість реакції за умови, що концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль / л.*

Значення « $K$ » константи швидкості залежить від природи реагуючих речовин, наявності каталізатора, температури і не залежить від концентрації.

Закон діючих мас справедливий для простих одностадійних реакцій.

Залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин визначається експериментально і називається кінетичним рівнянням хімічної реакції. Очевидно, що для того, щоб записати кінетичне рівняння, необхідно

експериментально визначити величину константи швидкості і показників ступеня при концентраціях реагуючих речовин.

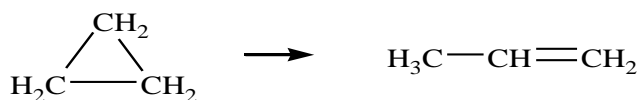
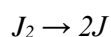
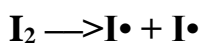
Показник ступеня при концентрації кожного з реагуючих речовин в кінетичному рівнянні хімічної реакції (рівняння 5.4) відповідно ( $x$ ,  $y$  і  $z$ ) є *приватний порядок реакції* по даному компоненту. Сума показників ступеня в кінетичному рівнянні хімічної реакції ( $x + y + z$ ) являє собою *загальний порядок реакції*. Слід підкреслити, що порядок реакції визначається тільки з експериментальних даних і не пов'язаний зі стехіометричними коефіцієнтами при реагентах в рівнянні реакції. Стехіометричне рівняння реакції являє собою рівняння матеріального балансу і жодним чином не може визначати характер протікання цієї реакції у часі.

## МОЛЕКУЛЯРНІСТЬ ЕЛЕМЕНТАРНИХ РЕАКЦІЙ

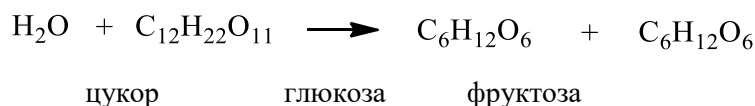
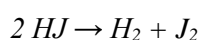
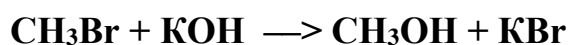
Елементарними (простими) називають реакції, що проходять в одну стадію. Їх прийнято класифікувати за *молекулярністю*:

*Молекулярність елементарної реакції* - число часток, які, згідно експериментально встановленим механізмом реакції, беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії.

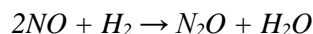
*Мономолекулярні* - реакції, в яких відбувається хімічне перетворення однієї молекули (ізомеризація, дисоціація і т. д.):



*Бімолекулярні* - реакції, елементарний акт яких здійснюється при зіткненні двох частинок (однакових або різних):

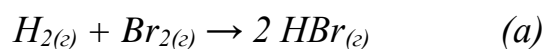


*Тримолекулярні* - реакції, елементарний акт яких здійснюється при зіткненні трьох частинок:

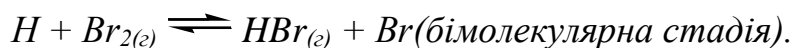
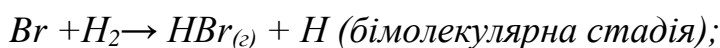


Реакції з молекулярними більше трьох невідомі.

Якщо ж реакція відбувається через декілька елементарних актів, то кожен акт має свою молекулярність. Наприклад, в реакції



Відбуваються наступні стадії:



По вигляду стехіометричного рівняння (a) не можна судити про молекулярності реакції, треба знати механізм перебігу реакції, а значить класифікувати по молекулярності можна лише реакції, що протікають в одну стадію. Тому для характеристики кінетики реакцій, що експериментально вивчаються, вводиться більш формальна ознака – порядок реакції.

## ПОРЯДОК РЕАКЦІЙ

У хімічній кінетиці прийнято класифікувати реакції за величиною загального порядку реакції. Розглянемо залежність концентрації реагуючих речовин від часу для необоротних (односторонніх) реакцій нульового, першого і другого порядків.

*Порядок реакції по даній речовині – число, рівне ступеню, в якому концентрація цієї речовини входить в кінетичне рівняння реакції:*

$$v_A = aK C_A^m C_B^n,$$

де  $m$  – порядок реакції по речовині А;  $n$  – порядок реакції по речовині В.

Сума показників ступенів, в яких концентрації всіх початкових речовин входять в кінетичне рівняння, визначає загальний порядок реакції.

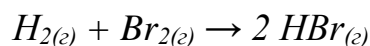
Якщо реакція проходить в одну стадію, то молекулярність збігається з її порядком. Зазвичай же порядок не збігається з молекулярністю. Це відбувається тому, що реакції, як правило, не протікають шляхом безпосередньої взаємодії одночасно всіх початкових часток з прямим переходом їх в продукти реакції. Це перш за все відноситься до тих реакцій, в яких бере участь більше трьох частинок.

Проте, навіть реакції, в яких беруть участь дві або одна молекули, часто йдуть не по бімолекулярному або мономолекулярному механізму, а складнішим шляхом. Коли одна зі стадій протікає дуже повільно в порівнянні з останніми, швидкість (і порядок) реакції визначається найбільш повільною стадією, яка називається лімітуючою. Якщо ж швидкості реакцій окремих стадій приблизно однакові, а ці стадії є до того ж є складними, то картина ще більш ускладнюється. У загальному випадку коефіцієнти в стехіометричному рівнянні  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  і показники ступенів концентрацій в кінетичному рівнянні:

$$v_A = aK C_A^m C_B^n$$

будуть різними, а порядок реакції дорівнюватиме сумі показників в кінетичному рівнянні:  $m + n$ .

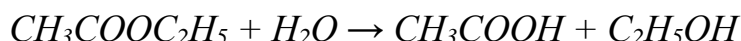
Реакції можуть бути першого, другого, третього, дробового і нульового порядків. Так, розглянута нами вище реакція



є реакцією полуторного порядку, оскільки стадія (1) – реакція першого порядку, стадії (2) і (3) – другого порядку, причому стадія (3) є складною (оборотною). В цілому реакція має полуторний порядок.

Реакціями нульового порядку називають реакції, в яких швидкість процесу зберігається постійною в часі. Це зустрічається в деяких

гетерогенних системах. Так, якщо в реакції обмилення складного ефіру водою в розбавленому водному розчині:



застосовувати ефір, малорозчинний у воді, і узяти його в надлишку, щоб в системі був присутній ефірний шар, то витрата ефіру постійно заповнюватиметься з ефірного шару. Таким чином, концентрація його у водному розчині буде постійною. Але оскільки реакція йде в розбавленому водному розчині, тобто у присутності надлишку води, то концентрація води змінюється вельми незначним чином, її можна рахувати теж постійною, отже, постійною буде швидкість процесу. І реакція в цілому має нульовий порядок. Якщо ж тільки один з компонентів, наприклад, вода, в надлишку, то її витрата в реакції практично не відбивається на концентрації (порядок по воді дорівнює нулю) і швидкість реакції залежить лише від зміни концентрації ефіру. Порядок реакції в цьому випадку дорівнює порядку по ефіру.

#### **Реакції нульового порядку.**

Для реакцій нульового порядку кінетичне рівняння має наступний вигляд:

$$V = k_0 \quad (3.5)$$

Швидкість реакції нульового порядку постійна в часі і не залежить від концентрацій реагуючих речовин; це характерно для багатьох гетерогенних (що йдуть на поверхні розділу фаз) реакцій в тому випадку, коли швидкість дифузії реагентів до поверхні менше швидкості їх хімічного перетворення.

#### **Реакції першого порядку.**

Розглянемо залежність від часу концентрації вихідної речовини А для випадку реакції першого порядку  $A \rightarrow B$ . Реакції першого порядку характеризуються кінетичним рівнянням виду:

$$V = kC_A \quad n=1, \text{ 1 порядок}$$

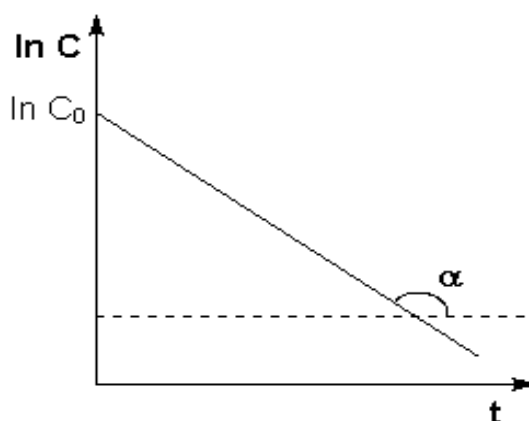


Рис. 2. Залежність логарифма концентрації від часу для реакцій першого порядку.

Таким чином, логарифм концентрації для реакції першого порядку лінійно залежить від часу (рис. 5.2.) І константа швидкості чисельно дорівнює тангенсу кута нахилу прямої до осі часу.

$$k_1 = -\operatorname{tg} \alpha$$

Рівняння константи швидкості односторонньої реакції першого порядку має вигляд:

$$I \text{ _порядок_ } K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \text{ сек}^{-1},$$

де  $t$  – час,  $C_0$  – поч. концентрація,

$C$  – кінцева концентрація до часу  $t$

Ще однією кінетичною характеристикою реакції є *період напівперетворення*  $t_{1/2}$  – час, за який концентрація вихідної речовини зменшується вдвічі порівняно з вихідною. Висловимо  $t_{1/2}$  для реакції першого порядку, враховуючи, що:

$$C = \frac{1}{2} C_0:$$

$$\ln \left( \frac{1}{2} C_0 \right) = \ln C_0 - k_1 \cdot t$$

Звідси

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Як видно з отриманого виразу, період напівперетворення реакції першого порядку не залежить від початкової концентрації вихідної речовини.

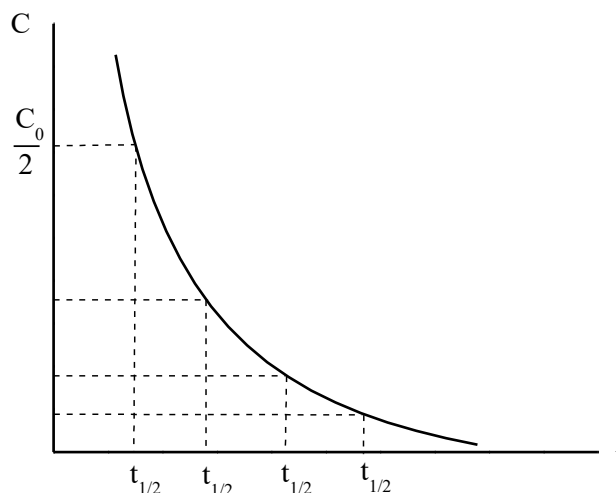


Рис. 3. Кінетична крива реакції першого порядку

### Реакції другого порядку

Для реакцій другого порядку кінетичне рівняння має наступний вигляд:

$$V = K C_{H_2} C_{J_2}^{n=2}, \quad \text{2 порядок}$$

Для реакцій другого порядку, характерна лінійна залежність зворотної концентрації від часу (рис. 5.3) і константа швидкості дорівнює тангенсу кута нахилу прямої до осі часу:

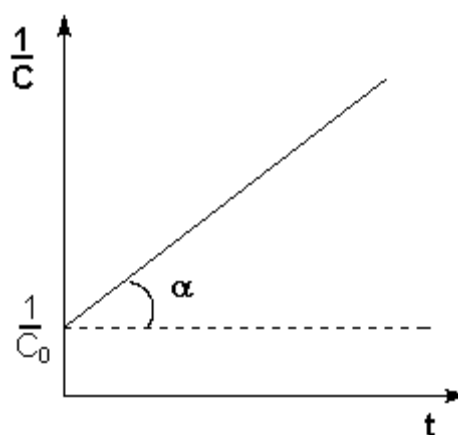


Рис. 4. Залежність зворотної концентрації від часу для реакцій другого порядку.

$$\text{II\_порядок\_} K = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \frac{1 \cdot \text{л}}{\text{сек} \cdot \text{моль}}$$

$$\text{III\_порядок\_} K = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{2C^2} - \frac{1}{2C_0^2} \right) \frac{1}{\text{сек}} \left( \frac{\text{л}}{\text{моль}} \right)^2$$

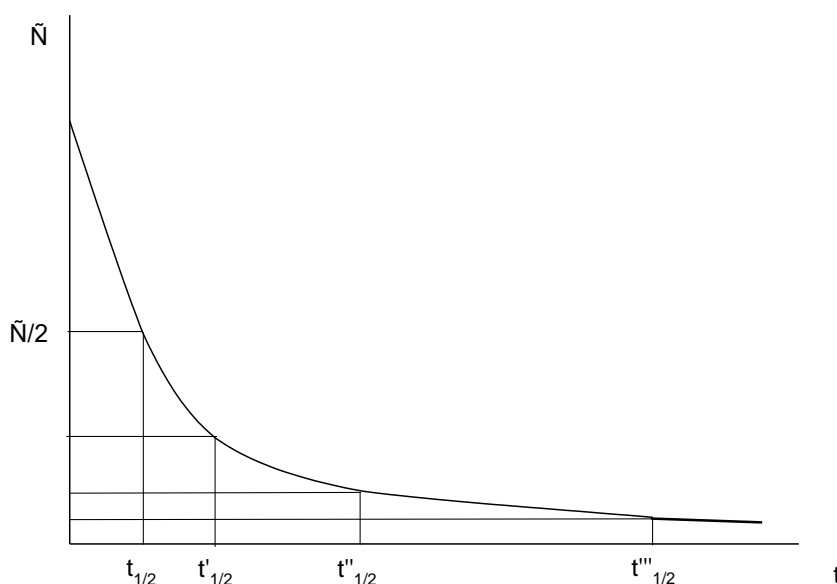


Рис. 5. Кінетична крива реакції другого порядку

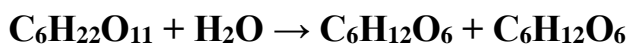
Для реакції *третього порядку* рівняння має вище наведений вигляд.

Порядок хімічної реакції є формально-кінетичне поняття, фізичний зміст якого для елементарних (одностадійних) реакцій полягає в наступному: порядок реакції дорівнює числу одночасно змінюючихся концентрацій. У разі елементарних реакцій порядок реакції може дорівнювати сумі коефіцієнтів у стехіометричному рівнянні реакції; однак у загальному випадку порядок реакції визначається тільки з експериментальних даних і залежить від умов проведення реакції.

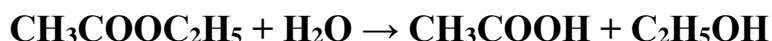
Для елементарних реакцій, що проводяться при близьких концентраціях вихідних речовин, величини молекулярності та порядку реакції збігаються. Але поряд з цим молекулярність і порядок реакції можуть не збігатися. Пояснюється це тим, що стехіометричне рівняння описує процеси в цілому і не відображає справжнього механізму реакції, що протікає, як правило, через ряд послідовних стадій.

**Псевдомолекулярними** називають реакції у яких молекулярність реакції і порядок не збігаються. Типовими псевдомолекулярними є реакції гідролізу, які проводяться при великому надлишку води; наприклад, реакція інверсії тростинного цукру:





Реакція омилення складних етерів:



До псевдомолекулярних реакцій відносяться всі двомолекулярні реакції, в яких концентрація однієї речовини настільки більше концентрації іншої речовини, її можна вважати постійною і швидкість реакції залежить тільки від концентрації речовини, взятого в надлишку.

### Методи визначення порядку реакції

Проведення реакції в умовах, коли концентрація одного з реагентів на багато менше концентрації іншого (інших) і швидкість реакції залежить від концентрації тільки цього реагенту, використовується для визначення приватних порядків реакції - це т.зв. метод надлишкових концентрацій або метод ізолювання Оствальда. Порядок реакції по даної речовини визначається одним з перерахованих нижче методів.

*Графічний метод* полягає в побудові графіка залежності концентрації реагенту від часу в різних координатах. Для різних приватних порядків ці залежності мають наступний вигляд:

Порядок реакції	Залежність концентрації від часу
1	$\ln C = \ln C_0 - kt$
2	$\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$
3	$\frac{1}{C^2} = kt + \frac{1}{C_0^2}$

Якщо побудувати графіки цих залежностей на основі дослідних даних, то лише одна з них буде прямою лінією. Якщо, наприклад, графік, побудований за досвідченими даними, виявився прямолінійним в координатах  $\ln C = f(t)$ , то приватний порядок реакції по даної речовини дорівнює одиниці.

*Метод підбору кінетичного рівняння* полягає в підстановці експериментальних даних вивчення залежності концентрації речовини від часу в кінетичному рівнянні різних порядків. Підставляючи у наведені в таблиці рівняння значення концентрації реагенту в різні моменти часу, обчислюють значення константи швидкості. Приватний порядок реакції по даній речовини дорівнює порядку того кінетичного рівняння, для якого величина константи швидкості залишається постійною в часі.

Порядок реакції	Значення константи швидкості
1	$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$
2	$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} \right) = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C_0 C}$
3	$k = \frac{1}{\tau} \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 C^2}$

*Метод визначення часу напівперетворення* полягає у визначенні  $t_{1/2}$  для декількох початкових концентрацій. Як видно з наведених у таблиці рівнянь, для реакції першого порядку час напівперетворення не залежить від  $C_0$ , для реакції другого порядку - обернено пропорційно  $C_0$ , і для реакції третього порядку - обернено пропорційно квадрату початкової концентрації.

Порядок реакції	Значення періоду напівперетворення
1	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_0}$
3	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{2C_0^2}$

За характером залежності  $t_{1/2}$  від  $C_0$  неважко зробити висновок про порядок реакції по даної речовини. Даний метод, на відміну від описаних вище, застосуємо і для визначення дробових порядків.

### ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. КРЕФІЦІЄНТИ ВАНТ-ГОФФА. РІВНЯННЯ АРЕНІУСА

У загальному випадку швидкість хімічної реакції з підвищенням температури збільшується. Оскільки,  $\nu_A = akC_A^m C_B^n$  то вплив температури на швидкість виражається через вплив температури на  $k$ , оскільки концентрація від температури практично не змінюється. Відомо, що при підвищенні температури на 10 К швидкість реакції зростає в 2-4 рази (правило Вант-Гоффа). Для характеристики залежності швидкості хімічної реакції від температури був виведений температурний коефіцієнт швидкості реакції:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \cong 2 \div 4.$$

Якщо відомі константи швидкості за температур, що відрізняються не на 10 К, то коефіцієнт Вант-Гоффа може бути визначений з рівняння:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

де  $k_2$  і  $k_1$  – константи швидкості при температурах  $T_2$  і  $T_1$ .

Більш строго залежність константи швидкості від температури дає рівняння:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (6)$$

яке отримало назву рівняння Ареніуса. Величина  $E$  має розмірність енергії і носить назву енергії активації. Енергія активації залежить від природи реагуючих речовин та наявності каталізатору і не залежить від температури, концентрації і тиску.

Енергію активації можна визначити як той надлишок енергії в порівнянні з середньою енергією молекул при даній температурі, яким повинні володіти молекули, щоб вони могли легко вступити в хімічну реакцію. Оскільки  $E > 0$ , то похідна  $(\ln k)' > 0$  отже,  $\ln k$  и  $k$  будуть завжди зростати із зростанням  $T$ .

Зв'язок енергії активації з тепловим ефектом можна проілюструвати за допомогою уявлення про енергетичний бар'єр (малюнок 5.6). Хімічну реакцію можна представити як перехід системи з енергетичного стану 1 в стан 2, що супроводиться тепловим ефектом  $\Delta H$  (при  $P = \text{const}$ ). З малюнка 5.6 видно, що перехід із стану 1 в стан 2 можливий при витраті енергії  $E$ , а зворотний перехід можливий при витраті енергії  $E'$ . Оскільки  $E' > E$ , то енергетичний бар'єр зворотної реакції буде більший, ніж прямої. Отже швидкість зворотної реакції буде менше швидкості прямої.

У завдання хімічної кінетики входить пошук способів зменшення енергетичного бар'єру, енергії активації, для збільшення швидкості. Одним з таких способів є застосування каталізатора.

При здійсненні реакції в прямому напрямі виділяється кількість енергії  $\Delta H = E - E'$ , а у зворотному напрямі витрачається така ж кількість енергії, що виділяється в прямому.

Рівняння (5.6) легко проінтегрувати:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A, \quad (7)$$

де  $\ln A$  – константа інтеграції.

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Звідси видно, що величинами, що характеризують реакцію, є передекспоненціальний множник  $A$  і енергія активації  $E$ .

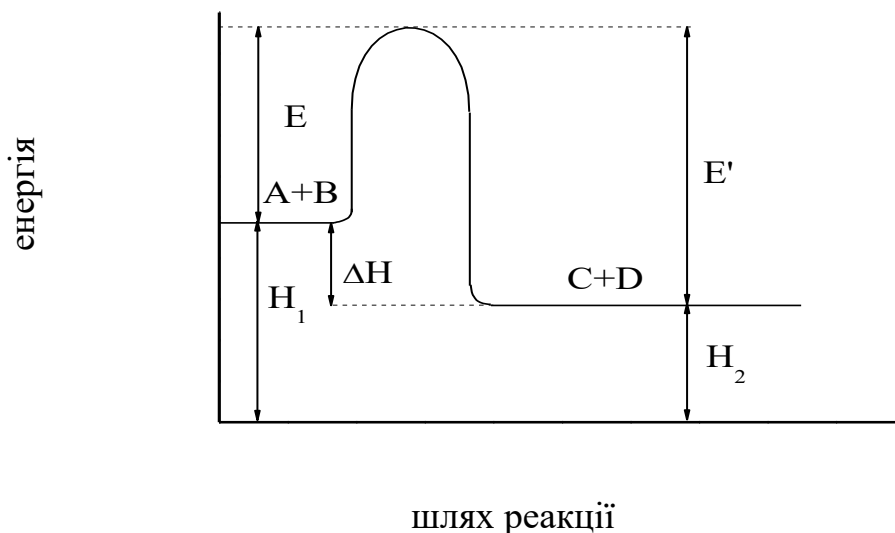


Рис. 6. Діаграма, що ілюструє зв'язок  $E$  і  $\Delta H$

Оскільки для вступу до хімічної реакції молекули повинні володіти деякою надмірною енергією ( $E$ ) в порівнянні з середньою величиною (малюнок 3.3.7), то і вплив підвищення температури на зростання швидкості реакції можна пояснити збільшенням числа часток, що володіють цим надлишком енергії.

Звернемося до малюнка 5.7, де зображена залежність величини  $\frac{dN}{N_0 d\varepsilon}$  від енергії, так звана крива розподілу молекул по енергіях. Де  $dN$  – число молекул, що володіють енергіями  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + d\varepsilon$ ;  $N_0$  - загальне число молекул. Хай  $\varepsilon_1$  - енергія, що перевищує середню на енергію активації.

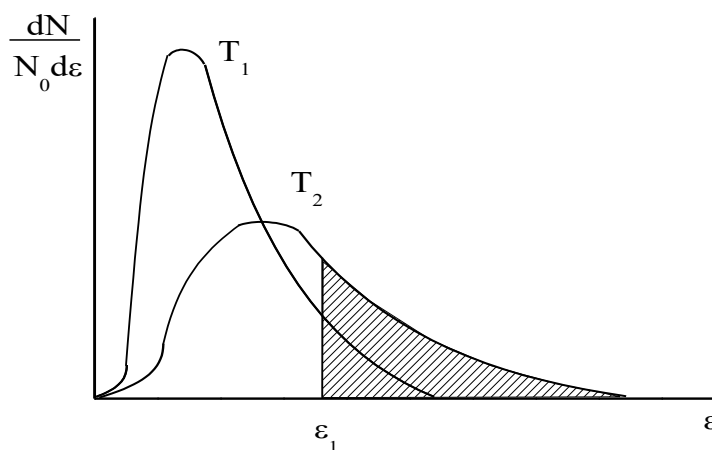


Рис.7. Крива розподілу молекул по енергіях

Площа під кривою правіша за абсцису  $\varepsilon_1$ , обмежена кривою і віссю абсцис, визначає собою частку молекул, що володіють енергією, що перевищує  $\varepsilon_1$ . З підвищенням температури ( $T_2 > T_1$ ) крива зрушується управо, і ця частка молекул швидко зростає.

**Величину енергії активації можна визначити двома методами.** Перший метод – графічний, з використанням рівняння Ареніуса у вигляді (8):

$$\ln k = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A.$$

Якщо побудувати графік залежності експериментальних величин  $\ln$  від  $1/T$ , то отримаємо пряму. По осі ординат відсікається відрізок, рівний  $\ln A$ .

Тангенс кута нахилу дорівнює  $-\frac{E}{R} \Rightarrow E = -R \operatorname{tg} \alpha$

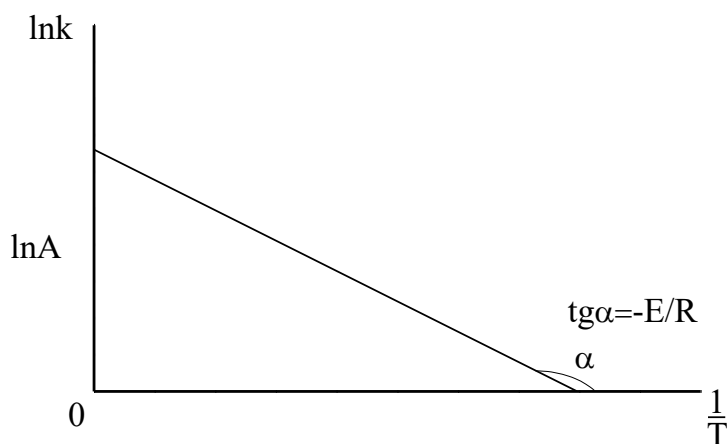


Рис. 8. Залежність логарифма константи швидкості хімічної реакції від зворотної температури

Другий метод заснований на вимірюванні швидкості хімічної реакції при двох температурах. Для цього з рівняння отримаємо:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

$$E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Постійною енергія активації може бути тільки в простих реакціях. Для складних реакцій величина  $E$  є змінною і не має такого фізичного сенсу, як у

разі простих реакцій. Проте, і в цьому випадку, прийнято величину  $E$  називати енергією активації, але визначають її з диференціального рівняння Ареніуса  $E = \left( \frac{d \ln k}{dT} \right) RT^2$ , використовуючи залежність  $k = f(T)$  і  $\ln k = f(T)$ .

Для складних реакцій не буде лінійної залежності  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ .

Константа швидкості реакції є функція від температури; підвищення температури, як правило, збільшує константу швидкості. Перша спроба врахувати вплив температури була зроблена Вант-Гоффом, що сформулював наступне емпіричне правило:

*При підвищенні температури на кожні 10 градусів константа швидкості елементарної хімічної реакції збільшується в 2 - 4 рази.*

Величина, що показує, у скільки разів збільшується константа швидкості при підвищенні температури на 10 градусів, є температурний коефіцієнт константи швидкості реакції  $\gamma$ . Математично правило Вант-Гоффа можна записати наступним чином:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Однак правило Вант-Гоффа можна використовувати лише у вузькому температурному інтервалі, оскільки температурний коефіцієнт швидкості реакції  $\gamma$  сам є функцією від температури; при дуже високих і дуже низьких температурах  $\gamma$  стає рівним одиниці (тобто швидкість хімічної реакції перестане залежати від температури).

### **Рівняння Ареніуса**

Очевидно, що взаємодія частинок здійснюється при їх зіткненнях; проте число зіткнень молекул дуже велике і, якби кожне зіткнення призводило до хімічної взаємодії частинок, всі реакції протікали б практично миттєво. Ареніус постулював, що зіткнення молекул будуть ефективні (тобто будуть приводити до реакції) тільки в тому випадку, якщо

зіштовхуються молекули володіють деяким запасом енергії - енергією активації.

*Енергія активації є мінімальна енергія, якою повинні володіти молекули, щоб їх зіткнення могло призвести до хімічної взаємодії.*

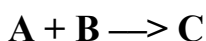
Значне збільшення швидкості реакції із збільшенням температури можна пояснити зіткненням активних частинок з великим запасом енергії. До них відносяться:

Швидкі молекули, кінетична енергія яких  $E_K \geq 9,70$  кДж / моль.

Збуджені молекули.

Неактивні молекули можна активізувати підвищенням температури, впливом світла, УФ, ІК - випромінюванням.

Розглянемо шлях деякої елементарної реакції



Оскільки хімічну взаємодію частинок пов'язано з розривом старих хімічних зв'язків і утворенням нових, вважається, що всяка елементарна реакція проходить через освіту деякого нестійкого проміжного з'єднання, званого активованим комплексом:



Утворення активованого комплексу завжди вимагає витрати деякої кількості енергії, що викликано, по-перше, відштовхуванням електронних оболонок і атомних ядер при зближенні частинок і, по-друге, необхідністю побудови певної просторової конфігурації атомів в активованому комплексі та перерозподілу електронної щільності. Таким чином, по шляху з початкового стану в кінцеве система повинна подолати свого роду енергетичний бар'єр. Енергія активації реакції наближено дорівнює перевищенню середньої енергії активованого комплексу над середнім рівнем енергії реагентів. Очевидно, що якщо пряма реакція є екзотермічної, то енергія активації зворотної реакції  $E'A$  вище, ніж енергія активації прямої реакції  $E_A$ . Енергії активації прямий і зворотної реакції пов'язані один з одним через зміну внутрішньої енергії в ході реакції. Вищесказане можна



проілюструвати за допомогою енергетичної діаграми хімічної реакції (рис. 5.4).

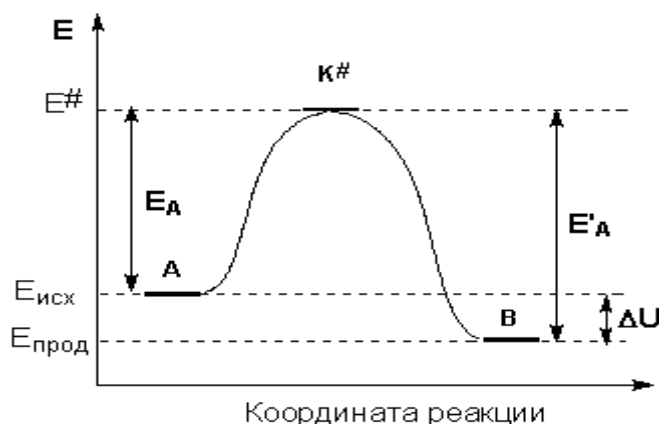


Рис. 9. Енергетична діаграма хімічної реакції

$E_{\text{исх}}$  – середня енергія частинок вихідних речовин

$E_{\text{прод}}$  – середня енергія частинок продуктів реакції

Рівняння Арреніуса буде мати вид:

$$K = A \cdot e^{-Ea/RT} \qquad \ln K = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

$K$  – константа швидкості реакції;

$A$  - постійна величина або загальне число зіткнень;

$e$  - основа натурального логарифма;

$R$  - газова постійна;

$T$  - температура;

$Ea$  - енергія активації.

Не кожне зіткнення є ефективним. Ймовірність ефективних зіткнень можна охарактеризувати з урахуванням ентропії активації  $Sa$ .

$$A = e^{-\frac{Ea}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta Sa}{R}}$$

Таким чином, на можливість протікання реакції впливають такі чинники:  $\Delta H$ ;  $Ea$ ;  $\Delta Sa$ .

Всі попередні міркування відносяться до простих реакцій, що йдуть в одну стадію.

У разі складних реакцій: паралельних, послідовних, про швидкість реакції судять по повільній стадії цієї реакції.

До складних реакцій відносяться ланцюгові реакції. Токсичні речовини діють по ланцюговому механізму. Антиоксиданти - це речовини, які обробляють розгалужений ланцюг окислення. Прикладом є вітамін Е, який запобігає окисленню ліпідів і не дає зруйнуватись біологічним мембранам.

Ланцюгові реакції відіграють важливу роль у ряді біологічних біопроеесів: канцерогенезі, опромінюваннях.

## МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЙ

Для визначення порядку реакції в цілому необхідно визначити окремі порядки по кожній речовині, що вступає в реакцію, а потім підсумувати їх. Для визначення порядку по даній речовині необхідно створити умови, за яких змінюватиметься концентрація тільки цієї речовини.

Вкажемо деякі з таких умов:

1. У реакції бере участь одна початкова речовина.
2. Швидкість реакції залежить від концентрації одного реагенту і каталізатора, а концентрація каталізатора постійна по ходу реакції.
3. Всі реагенти, окрім одного, беруться у великому надлишку, внаслідок чого їх концентрації мало змінюються по ходу реакції і можуть розглядатися як постійні.
4. Концентрація всіх реагентів, окрім одного, підтримується постійною штучним шляхом. Наприклад, проводячи реакції за участю іона  $\text{OH}^-$  як реагента, можна забезпечити присутність буфера для підтримки концентрації  $\text{OH}^-$ .

При визначенні порядку реакції використовується основна властивість кінетичного рівняння  $\nu = k C_A^m C_B^n$ , згідно якому константа швидкості і

порядок реакції по її компонентах залишаються постійними протягом всієї реакції, а так само при зміні початкових концентрацій реагентів.

### Метод підстановки

По ходу реакції визначають поточні концентрації початкової речовини в різні моменти часу від початку реакції.

Припускають, що реакція першого порядку. По рівнянню для константи швидкості першого порядку розраховують всі можливі значення  $K$ . Якщо значення  $K$  постійні (в межах помилки досвіду), то реакція має перший порядок. Якщо ж значення  $K$  не постійні, або закономірно убують або зростають, то реакція не першого порядку. Аналогічно перевіряють на другий порядок. Якщо реакція не першого і не другого порядку, то для визначення порядку використовують інші методи.

### Графічний метод

Цей метод заснований на тому, що кінетична крива може мати лінійний вигляд  $\ln C = f(t)$ , де вигляд  $\ln C$  відповідає конкретному порядку реакції:

для першого порядку  $\ln C = f(t)$

для другого порядку  $1/C = f(t)$

для третього порядку  $1/C^2 = f(t)$

для нульового порядку  $C_{\text{продукту}} = f(t)$ .

По черзі будуючи такі залежності, дивляться, в яких координатах виходить пряма лінія.

Цей метод і метод підстановки взаємозв'язані, і немає сенсу використовувати графічний метод, якщо метод підстановки не виявив порядок реакції.

### Метод початкових швидкостей

Швидкість витрачання речовини в початковий момент часу визначається по рівнянню:

$$v_0 = k(C_A^0)^n (C_B^0)^m.$$

Для зниження порядку проводять ряд дослідів, в яких береться речовина  $A$  з різною початковою концентрацією,  $C_A^0$ , а початкова концентрація  $B$  у всіх дослідах береться однаковою. Тоді

$$v_0 = k^I (C_A^0)^n, \text{ де}$$

$$\ln v_0 = \ln k^I + n \ln C_A^0. (3.8)$$

Вийшло рівняння прямої в координатах  $(\ln v_0, \ln C)$  з тангенсом кута нахилу, рівним порядку реакції,  $n$ . Для визначення початкових швидкостей отримують початкові ділянки кінетичних кривих, оскільки лише на початку реакції зберігається постійність концентрації речовини  $B$ .

Порядок реакції можна приблизно визначити по значенням двох початкових швидкостей ( $v_1^0$  і  $v_2^0$ ), які відповідають двом початковим концентраціям реагенту ( $C_1^0$  і  $C_2^0$ ), використовуючи співвідношення (5.8):

$$\ln v_2^0 = \ln k + n \ln C_2^0,$$

$$\ln v_1^0 = \ln k + n \ln C_1^0,$$

Віднімаючи друге рівняння з першого, отримуємо

$$\ln v_2^0 - \ln v_1^0 = n(\ln C_2^0 - \ln C_1^0) \text{ звідки } n = \frac{\ln(v_2^0/v_1^0)}{\ln(C_2^0/C_1^0)}.$$

Для наближеного розрахунку швидкостей можна використовувати співвідношення:  $\frac{dC}{dt} \approx \frac{\Delta C}{\Delta t}$ ,

де  $\Delta C$  - зміна концентрації реагенту за проміжок часу  $\Delta t$ .

### Метод надлишку (метод Вант - Гоффа)

Це метод визначення порядку по швидкості реакції, що змінюється в часі, від концентрації реагенту. Реакцію проводять при великому надлишку всіх реагентів, окрім одного, наприклад  $A$ . Тоді:

$$v = k C_A^n,$$

$$\ln v = \ln k + n \ln C_A.$$

В процесі реакції витрачається реагент і зменшується швидкість реакції. Швидкості реакції знаходять з повної кінетичної кривої, проводячи

графічне диференціювання, визначаючи тангенси кутів нахилу дотичних до кінетичної кривої (рис. 10).

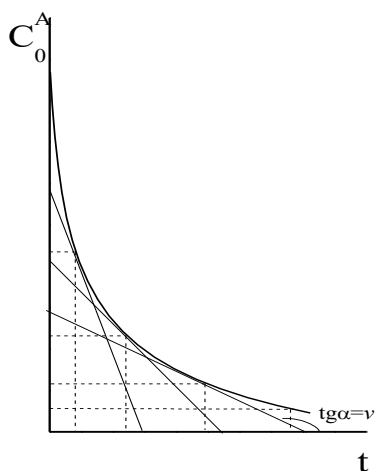


Рис. 10. Графічне диференціювання кін. кривої

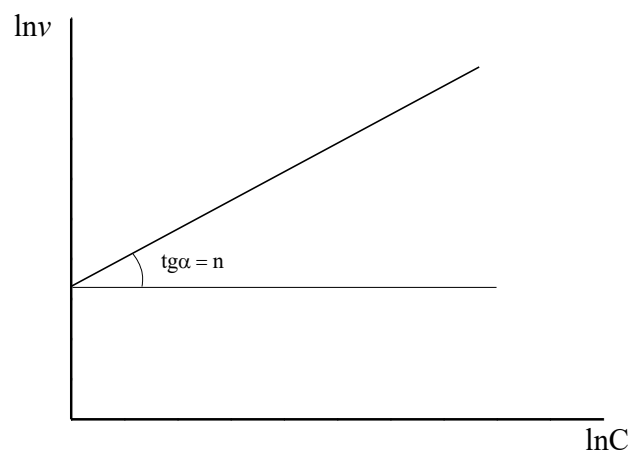
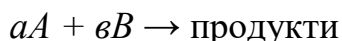


Рис. 11. Визначення порядку реакції

По знайденим значенням будують графік в координатах  $(\ln \nu, \ln C_A)$ , згідно рівнянню (8), і знаходять порядок,  $n$  (рис. 11).

### Метод знаходження загального порядку реакції

Для знаходження загального порядку реакції необхідно узяти реагенти в стехіометричному співвідношенні. Якщо стехіометричне рівняння реакції:



то при  $C_A:C_B = a : b$ ,  $C_B = C_A \cdot \frac{b}{a}$ .

Тоді кінетичне рівняння прийме вигляд:

$$\nu = kC_A^n C_B^m = kC_A^n \left( C_A \cdot \frac{b}{a} \right)^m = k \left( \frac{b}{a} \right)^m C_A^{(n+m)} = k' C_A^{(n+m)}.$$

Подальше логарифмування приведе до лінійної залежності  $\ln \nu$  від  $\ln C_A$  і визначення  $(n + m)$  як тангенс кута нахилу (аналогічно знаходженню в методах 3 і 4).

### Метод по частці неперетвореної речовини в момент часу $t$

Якщо  $a = \frac{C}{C_0}$  - частка початкової речовини, що не вступила в хімічну

реакцію до моменту часу  $t$ , то  $C = aC_0$ . Підставляючи вираз для  $C$  в рівняння

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n$$

отримуємо:

$$\frac{da}{dt} = ka^n (C_0)^{n-1},$$

$$\frac{da}{a^n} = (C_0)^{n-1} dt.$$

Інтеграція в межах ( $a = 1$ ;  $a$ ) і ( $t = 0$ ;  $t$ ) приводить до рівняння:

$$\frac{1}{n-1} (a^{1-n} - 1) = k(C_0^{n-1})t. \quad (3.9)$$

Рівняння складне для розрахунку « $n$ », тому його застосовують в двох окремих випадках:

а) коли проводять ряд дослідів, в яких узяті різні початкові концентрації, але у всіх дослідах реакція доведена до однакової частки  $a$ . У таких умовах ліва частина рівняння (5.9) постійна, позначимо її  $B$ :

$$\begin{aligned} B &= k(C_0^{n-1})t, \\ \ln B &= \ln k + (n-1) \ln C_0 + \ln t, \\ \ln t &= (1-n) \ln C_0 + \ln B - \ln k. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Отримане рівняння прямої в координатах  $(\ln t; \ln C_0)$  дозволяє графічно знайти « $n$ », оскільки  $\operatorname{tg} \alpha = 1 - n$ .

Якщо проведено два досвіди з однаковим значенням  $a$ , то, записавши рівняння 5.10 для обох дослідів і віднімаючи одне з іншого, отримуємо рівняння для  $n$ :

$$\begin{aligned} \ln t_2 &= (1-n) \ln(C_2^0) + \ln B - \ln k - \\ \ln t_1 &= (1-n) \ln(C_1^0) + \ln B - \ln k \\ \ln t_2 - \ln t_1 &= (1-n)(\ln C_2^0 - \ln C_1^0) \\ n &= 1 + \frac{\ln(t_2/t_1)}{\ln(C_1^0/C_2^0)} \end{aligned}$$

б) Порядок можна визначити, розташовуючи значення по одній повній кінетичній кривій. Вибирають на кривій два значення  $a$ , зв'язані між собою співвідношенням:  $a_2 = a_1^2$ , що відповідають значенням  $t_2$  і  $t_1$ .

При цьому дужка в лівій частині рівняння для  $a^2$  матиме вигляд:

$$(a_1^{2(1-n)} - 1) = (a_1^{1-n} - 1) \cdot (a_1^{1-n} + 1).$$

Записавши рівняння (3.9) для другого досвіду і для першого і поділивши рівняння одне на інше та скоротивши загальні множники отримуємо:

$$\frac{1}{n-1} (a_1^{1-n} - 1) \cdot (a_1^{1-n} + 1) = k(C^0)^{n-1} t_2,$$

$$\frac{1}{n-1} (a_1^{1-n} - 1) = k(C^0)^{n-1} t_1,$$

$$a_1^{1-n} + 1 = \frac{t_2}{t_1}.$$

Після логарифмування отримуємо:

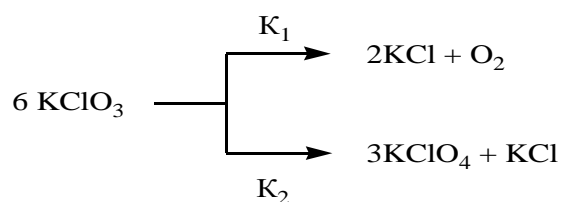
$$n = 1 - \frac{\ln\left(\frac{t_2}{t_1} - 1\right)}{\ln a_1}.$$

### Складні реакції

Складна реакція складається з декількох елементарних стадій, зв'язаних одна з одною певним чином через початкові речовини і проміжні продукти.

### Паралельні реакції

При паралельних реакціях одна і та ж речовина (або речовини) бере участь в декількох реакціях, даючи різні продукти. Наприклад, розкладання бертолетової солі можливе по двох реакціях



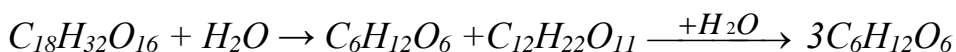
### Оборотні реакції

*Оборотними (двосторонніми) в кінетиці називають реакції, які протікають одночасно, як в прямому, так і у зворотному напрямі.*

У цьому сенсі майже всі хімічні реакції є двосторонніми. В ході їх протікання початкові речовини утворюють продукти, які, вступаючи у взаємодію між собою, знову утворюють молекули початкових речовин. Поки швидкості цих процесів неоднакові, відбуваються помітні зміни кількості реагентів. Якщо швидкості прямого і зворотного процесів стають рівними, то настає динамічна рівновага. В цьому випадку концентрації реагентів перестають змінюватися і підкоряються термодинамічному закону діючих мас. Якщо ж швидкість зворотної реакції набагато менше швидкості прямої реакції, то така реакція вважається кінетично за необоротну. Це може відбутися, якщо продукти швидко віддаляються із зони реакції і не встигають вступати у взаємодію. Наприклад, привиділенні газу або випаданні осаду. Відмітимо, що оборотні (двосторонні) реакції в кінетиці не відповідають термодинамічно оборотному процесу. У першому випадку мова йде про спрямування процесу, в другому – про спосіб його проведення.

### Послідовні реакції

Послідовні реакції складаються з декількох стадій, що настають одна за одною. Прикладом є реакція гідролізу трисахаридів в кислому середовищі:



Проміжними продуктами можуть бути звичайні молекули, вільні атоми або радикали, що володіють підвищеною хімічною активністю. Математичне вирішення рівнянь для послідовних реакцій є досить складним і доцільно лише для простих випадків.

### Зв'язані реакції

Хімічна індукція – таке явище, коли одна хімічна реакція викликає (індукує) протікання в системі іншої, нездійсненої у відсутність першої.

*Дві реакції, з яких одна індукує протікання іншої, називають зв'язаними.*



Схема зв'язаної реакції в простому випадку:

1.  $A + C \neq P$  (реакція не йде самостійно);

2.  $A + J \rightarrow B$  (реакція йде самостійно);

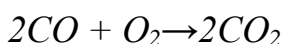
$\left. \begin{array}{l} A + C \rightarrow P \\ A + J \rightarrow B \end{array} \right\}$  реакції йдуть спільно в одній системі

Часто в обох реакціях бере участь одна і та ж речовина, яка мимоволі реагує в другій реакції. Ця речовина називається актором (у нашому випадку речовина А).

Компонент, який реагуючи з актором, індукує перетворення іншої речовини в іншій реакції, називається індуктором (речовина J).

Компонент, який вступає в реакцію з актором тільки у присутності індуктора, називається акцептором (речовина С).

Наприклад, реакція

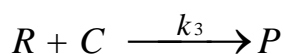
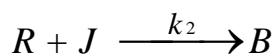
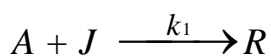


йде тільки при достатньо високих температурах. Але якщо в системі протікає реакція окислення водню

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ , то в цій системі окислюється і СО при невисоких температурах. У цих зв'язаних реакціях кисень  $O_2$  є актором,  $H_2$  – індуктором, а СО – акцептором.

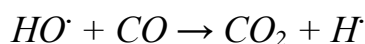
Явище хімічної індукції було детально досліджене Н.А.Шиловим. Їм було дане пояснення цьому явищу, згідно якому хімічна індукція обумовлена тим, що зв'язані реакції протікають через загальні активні проміжні речовини. Такими активними проміжними продуктами можуть бути вільні радикали, проміжні окислені форми іонів, лабільні комплекси і так далі.

Тоді схема простих зв'язаних реакцій міститиме активну проміжну речовину R і набере вигляду:



Таким чином, в зв'язаних реакціях активні проміжні речовини, що утворюються, взаємодіють як з індуктором, так і з акцептором, викликаючи витрачання останнє.

У приведеному вище прикладі індукція обумовлена утворенням радикала гідроксилу  $HO\bullet$  в ланцюговій реакції окислення водню, який окисляє і  $CO$



Кількісною мірою хімічної індукції слугує чинник індукції  $\Phi$ , який є відношенням швидкості витрачання акцептора,  $\frac{dC_C}{dt}$ , до швидкості витрачання індуктора,  $\frac{dC_I}{dt}$ , тобто

$$\Phi = \frac{dC_C}{dC_I} \cdot \frac{dC_C}{dt} = -k_3 C_R C_C, \quad \frac{dC_I}{dt} = -k_1 C_A C_I - k_2 C_R C_I.$$

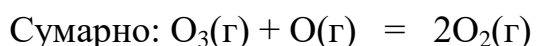
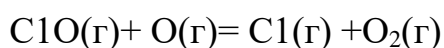
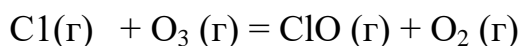
$$\Phi = \frac{K_3 C_R C_C}{K_1 C_A C_I - K_2 C_R C_I}. \quad (11)$$

Проте, отримане рівняння не може бути розраховане практично, оскільки у формулу входить  $C_R$  – концентрація нестійкого проміжного продукту, яка не може бути визначена аналітично. Для такого типу реакцій запропонований наближений метод стаціонарних концентрацій, що дозволяє уникнути використання концентрації  $C_R$ .

### КАТАЛІЗ. ФЕРМЕНТАТИВНИЙ КАТАЛІЗ

*Явище зміни швидкості хімічної реакції під дією речовин, які беручи участь в проміжних стадіях реакції в кінці її залишаються незмінними, називається каталізом, а самі речовини каталізаторами.* Оскільки каталізатор бере участь на проміжних стадіях, то він не в змозі викликати термодинамічно неможливу реакцію, так як термодинамічна можливість протікання реакції визначається тільки кінцевим і початковим станом учасників реакції. Розрізняють гомогенні і гетерогенні каталітичні реакції.

*Реакції, в яких вихідні речовини і каталізатор знаходяться в одній фазі, називаються гомогенними каталітичними реакціями, а саме явище каталізу-гомогенним каталізом.* Гомогенні хімічні реакції, як правило, протікають у газовій фазі або в розчині. В якості прикладу гомогенної хімічної реакції можна привести реакцію перетворення озону на кисень, що протікає у верхніх шарах атмосфери:



У наведеній реакції атоми хлору є каталізаторами. У гомогенному каталізі розрізняють ферментативний каталіз, який спостерігається в гомогенних каталітичних реакціях, де каталізаторами є ферменти. Ферменти - це речовини білкової природи, які каталітично регулюють процеси життєдіяльності в живій природі. Іншими словами, ферменти - це біокаталізатори, які синтезуються в живому організмі.

*Реакції, в яких вихідні речовини і каталізатор перебувають у різних фазах, називаються гетерогенними хімічними реакціями, а саме явище каталізу гетерогенним каталізом.* Найбільш широке поширення одержали реакції, коли каталізатор перебуває в твердій фазі, а реагують речовини в рідкому або газоподібному станах. Гетерогенна хімічна реакція завжди протікає на поверхні твердого каталізатора.

**Якщо каталізатор прискорює хімічну реакцію, то каталіз називається позитивним, якщо уповільнює – негативним. Речовини, які сповільнюють швидкість хімічної реакції, називаються інгібіторами.**

Каталізатор характеризується каталітичної активністю, під якою розуміють зміна швидкості хімічної реакції під дією каталізатора:

$$A = \omega_k - \omega^0(1-\varphi), \quad (29)$$

де  $\omega_k$  і  $\omega^0$  — швидкості хімічної реакції в присутності каталізатора і без нього відповідно;

$\varphi$  - частка об'єму системи, займана каталізатором;  $A$  - активність каталізатора. У більшості випадків множник  $\omega^0(1-\varphi)$  незрівнянно малий по відношенню до  $\omega_k$  і їм можна знехтувати. Тоді

$$A \approx \omega_k. \quad (30)$$

Розрізняють також питому активність каталізатора. У гомогенному каталізі під питомою активністю розуміють каталітичну активність, віднесену до кількості молей каталізатора в одиниці об'єму:

$$a = \frac{A}{C_k} \approx \frac{\omega_k}{C_k} \quad (31)$$

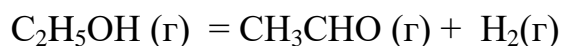
де  $C_k$  – концентрація каталізатору.

У гетерогенному каталізі питомою каталітичною активністю каталізатора називають активність, віднесену до одиниці поверхні твердого каталізатора:

$$a = \frac{A}{s} \approx \frac{A}{s} \quad (32)$$

де  $s$  - площа поверхні твердого каталізатора.

Каталізатори характеризуються селективністю або вибірковістю. *Селективність каталізатора – це його здатність прискорювати один з можливих шляхів реакції, якщо вона може протікати по різних напрямках з утворенням різних продуктів.* Наприклад, пари етилового спирту в присутності металевого нікелю розкладаються на водень і оцтовий альдегід:



а в присутності  $Al_2O_3$  - на етилен та воду:



Часто додавання деяких речовин до каталізатора в невеликій кількості, різко збільшує його активність. Такі речовини називаються промоторами або модифікаторами, а сам каталізатор промоторованим. Розрізняють структуроутворюючі і модифікуючі промотори. *Структуроутворюючі промотори стабілізують активну фазу каталізатора по відношенню до зовнішніх впливів, не змінюючи будову каталізатора. Модифікуючі*

*промотори змінюють будову і хімічний склад активної фази каталізатора.* Від промотованих каталізаторів слід відрізняти змішані каталізатори, які складаються з декількох компонентів, кожен з яких має каталітичну активність до даної хімічної реакції.

Деякі речовини, присутні в реакційній суміші навіть в незначній кількості, здатні знижувати активність каталізатора. Такі речовини називаються *каталітичними отрутами*, а явище зниження активності - *отруєнням каталізатора*.

Зниження активності каталізатора може бути викликано старінням каталізатора, яке викликається різними причинами: перетворення дрібнокристалічної структури в процесі рекристалізації в крупнокристалічних з меншою поверхнею; відкладенням на поверхні каталізатора продуктів побічних реакцій; зміною структури і хімічного складу носія та ін.

При практичному використанні каталізатори часто наносять на поверхню твердих тіл з розвиненою поверхнею. Такі тіла називають носіями. До них відносяться деревне вугілля, кокс, силікагель, алюмогель та ін.

Швидкість хімічної реакції при даній температурі визначається швидкістю утворення активованого комплексу, яка, у свою чергу, залежить від величини енергії активації. У багатьох хімічних реакціях в структуру активованого комплексу можуть входити речовини, стехіометрично які не є реагентами; очевидно, що в цьому випадку змінюється і величина енергії активації процесу. У разі наявності декількох перехідних станів реакція буде йти в основному по шляху з найменшим активаційним бар'єром.

***Каталіз*** - явище зміни швидкості хімічної реакції в присутності речовин, стан і кількість яких після реакції залишаються незмінними. Розрізняють *позитивний* і *негативний* каталіз (відповідно збільшення і зменшення швидкості реакції), хоча часто під терміном "каталіз" мають на увазі тільки позитивний каталіз; негативний каталіз називають ***інгібуванням***.

Речовина, що входить в структуру активованого комплексу, але стехіометрично не є реагентом, називається каталізатором. Для всіх каталізаторів характерні такі загальні властивості, як специфічність і селективність дії.

**Специфічність** каталізатора полягає в його здатності прискорювати тільки одну реакцію або групу однотипних реакцій і не впливати на швидкість інших реакцій. Так, наприклад, багато перехідних металів (платина, мідь, нікель, залізо і т.д.) є каталізаторами для процесів гідрування; оксид алюмінію каталізує реакції гідратації і т.ін.

**Селективність** каталізатора - здатність прискорювати одну з можливих за даних умов паралельних реакцій. Завдяки цьому можна, застосовуючи різні каталізатори, з одних і тих же вихідних речовин отримувати різні продукти:

Причиною збільшення швидкості реакції при позитивному каталізі є зменшення енергії активації при протіканні реакції через активоване комплекс за участю каталізатора.

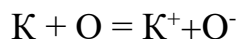
Залежно від фазового стану реагентів і каталізатора розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз.

### **Кінетика гомогенних каталітичних реакцій.**

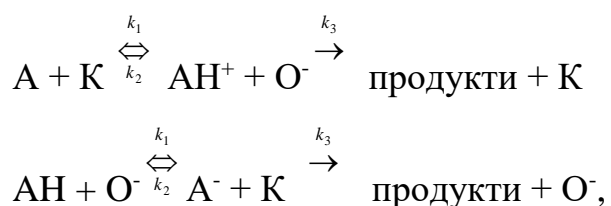
Теорія гомогенних хімічних реакцій заснована на наступних основних положеннях: 1) вихідні речовини і каталізатор утворюють між собою нестійку проміжну сполуку; 2) утворення проміжної сполуки є відносно швидким процесом; 3) проміжна сполука знаходиться в рівновазі з вихідними речовинами; 4) проміжна сполука розпадається на продукти реакції і каталізатор; 5) розпад проміжної сполуки є відносно повільним процесом.

*У практиці широке поширення у водних розчинах має кислотно-основний каталіз, де роль каталізатора відіграють іони водню і гідроксилу. Це явище отримує пояснення при розгляді кислот і лугів як речовин, здатних обмінюватися протонами. В даному випадку кислотою називається сполука, що здатна віддавати протони, а основою - сполука, що здатна приймати*

протони. У цій моделі кислота виступає як донор протонів, а основа як акцептор. Рівновагу, що встановлюються в таких реакціях, називають кислотно - основною. У загальному вигляді таку реакцію можна представити рівнянням:



де K - вихідна кислота; O - вихідна основа; K<sup>+</sup> - утворена кислота; O<sup>-</sup> - утворена основа. Згідно теорії гомогенного каталізу каталітичні реакції, в яких кислота і основа виступають як каталізатори, можна записати у вигляді:



де k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> і k<sub>3</sub> - константи швидкостей відповідних реакцій. Роль каталізатора в гомогенних каталітичних реакціях зводиться до зміни механізму протікання хімічної реакції, в порівнянні з некаталітичною. *Каталізатор переводить хімічну реакцію на енергетично більш вигідний шлях, в результаті чого енергія активації каталітичної реакції менше, ніж некаталітичної.* Таким чином, роль каталізатора в кінцевому підсумку зводиться до зниження енергії активації хімічної реакції.

### **Гетерогенний каталіз. Теорії гетерогенного каталізу.**

При гетерогенному каталізі каталізатор являє собою тверде тіло, а реагуючі речовини можуть перебувати в газовій фазі або розчині. При цьому гетерогенна хімічна реакція протікає на поверхні каталізатора. Як і у випадку гомогенного каталізу, речовини реагують на поверхні каталізатора утворюючи нестійкі проміжні сполуки, які розпадаються на продукти реакції. Завдяки цьому знижується енергія активації хімічної реакції. Однак гетерогенні хімічні реакції протікають по більш складному механізму, ніж гомогенні. Так для будь якої гетерогенної хімічної реакції властиві такі стадії, як адсорбція реагуючих речовин на поверхні твердого каталізатора і

десорбція продуктів з його поверхні. Дані стадії відсутні в гомогенних хімічних реакціях.

*Гетерогенна хімічна реакція протікає через ряд послідовних стадій:* дифузія вихідних речовин з глибини потоку до поверхні каталізатора; дифузія вихідних речовин в порах зерна каталізатора; адсорбція вихідних речовин на поверхні каталізатора; власне хімічна реакція; десорбція продуктів реакції з поверхні каталізатора; дифузія продуктів реакції з внутрішньої поверхні зерна до поверхні пор; дифузія продуктів з зовнішньої поверхні каталізатора в глиб потоку. Будь-яка з цих стадій може бути лімітуючою. Таким чином, кінетичні закономірності гетерогенної хімічної реакції можуть контролюватися як законами власне хімічної реакції, так і закономірностями масообміну і законами адсорбції.

У зв'язку з цим розрізняють наступні основні кінетичні області перебігу гетерогенної каталітичної реакції: 1) зовнішньокінетична область; швидкість процесу лімітується самою хімічною реакцією, що протікає на зовнішній поверхні каталізатора; 2) адсорбційна область; швидкість реакції лімітується адсорбцією вихідних речовин на поверхні каталізатора або десорбцією продуктів реакції; 3) зовнішньодифузійна область; швидкість процесу лімітується швидкістю дифузії до зовнішньої поверхні каталізатора або швидкістю дифузії продуктів реакції в глиб потоку; 4) внутрішньодифузійна область; швидкість реакції лімітується дифузією вихідних речовин від зовнішньої поверхні зерна каталізатора до його внутрішньої поверхні і, чи дифузією продуктів реакції у зворотному напрямку; 5) внутрішньокінетична область; швидкість процесу визначається хімічною реакцією на поверхні пор зерна, тобто на внутрішній поверхні каталізатора.

В основі сучасних уявлень про гетерогенний каталіз лежать положення про те, що первинною стадією каталізу є адсорбційний процес, в результаті якого молекули вихідних речовин утворюють нестійку хімічну сполуку з поверхнею каталізатора без утворення нової фази. При цьому



передбачається, що молекули проміжної сполуки зв'язуються з локальними ділянками поверхні каталізатора, що називають *активними центрами*. Тому одним з головних питань будь-якої теорії гетерогенного каталізу є уявлення про активні центри.

Перше уявлення про активні центри було дано Тейлором (1925 р.). За Тейлором поверхня каталізатора не є ідеальною. На ній є дефекти кристалічної решітки, що представляють собою тріщини, ребра, піки і т. і. Атоми каталізатору, що розташовані на цих дефектах, слабо пов'язані з кристалічною решіткою і володіють ненасиченими зв'язками. Внаслідок цього області дефектів на поверхні каталізатора володіють підвищеним запасом вільної енергії. Саме на цих ділянках поверхні і відбувається адсорбція молекул учасників реакції. Число таких активних центрів є незначним у порівнянні з числом адсорбційних місць на поверхні каталізатору і становить близько 0,1%. Уявлення Тейлора про адсорбцію реагуючих речовин на активних центрах каталізатора отримало назву теорії активних центрів гетерогенного каталізу.

Подальший розвиток уявлень про активні центри на поверхні каталізаторів відображено в працях А.А. Баландіна (1929 р.), який створив мультиплетну теорію гетерогенного каталізу. В основі мультиплетної теорії лежать два принципи: принцип геометричної відповідності та принцип енергетичної відповідності. Згідно з принципом геометричної відповідності розташування адсорбційних місць в активному центрі повинно відповідати геометричній будові молекул речовини, що адсорбується. Групи атомів активного центру, що беруть участь в утворенні проміжної сполуки, отримали назву мультиплетів (дуплети, триплети, квадруплети і т. і.), а саме проміжна сполука - мультиплетний комплекс. Принципу геометричної відповідності недостатньо для прояву каталітичної активності каталізатора. Крім геометричної має бути певна відповідність між енергіями зв'язку атомів у молекулах реагуючих речовин і в мультиплетному комплексі - принцип енергетичної відповідності. При цьому енергії зв'язку реагуючих молекул з

активними центрами на поверхні каталізатора повинні бути оптимальними і знаходитися в певній відповідності з енергіями зв'язків атомів у молекулах реагуючих речовин. Енергетичний рівень мультиплетного комплексу повинен знаходитись приблизно в середині між енергетичними рівнями вихідних молекул і продуктів реакції, а енергії активації його утворення і розпаду на продукти повинні бути мінімальними. Мультиплетна теорія зіграла позитивну роль у розвитку каталізу, оскільки дозволила вирішити практичну задачу підбору та пошуку нових каталізаторів.

У 1939 р. Н.І. Кобозев запропонував теорію, що отримала назву теорії активних ансамблів. У цій теорії вирішувалося питання про число атомів металу - каталізатора в каталітично активному центрі. Поверхня каталізатора вважається неоднорідною і складається з великої кількості мікроскопічних ділянок - блоків або областей міграції, розділених енергетичними та геометричними бар'єрами. При нанесенні на поверхню носія металу - каталізатора на кожен таку область потрапляє певне число атомів металу, які можуть під впливом теплового руху переміщуватися тільки в межах цих зон.

Число атомів металу-каталізатору всередині зон міграції називається ансамблем. Перехід їх з однієї зони в іншу утруднений наявністю між ними енергетичних і геометричних бар'єрів. Згідно даної теорії каталітичними властивостями володіють тільки ті зони, які містять певну кількість атомів металу - каталізатору. Такі ансамблі отримали назву активних, а сама теорія отримала назву теорії активних ансамблів.

Існує також електронна теорія гетерогенного каталізу. У цій теорії особливості взаємодії молекул реагуючих речовин з поверхнею каталізатора розглядаються на основі зонної теорії розподілу електронів по енергетичних рівнях у твердих тілах.

*Гомогенний каталіз* - каталітичні реакції, в яких реагенти і каталізатор знаходяться в одній фазі. У разі гомогенно-каталітичних процесів каталізатор утворює з реагентами проміжні реакційноздатні продукти.

Найбільш поширеним типом гомогенного каталізу є кислотний каталіз, при якому в ролі каталізатора виступають іони водню  $H^+$ .

*Гетерогенний каталіз* - каталітичні реакції, що йдуть на поверхні розділу фаз, утворених каталізатором і реагують речовинами. Механізм гетерогенно-каталітичних процесів значно складніший, ніж у випадку гомогенного каталізу.

### **Ферментативний каталіз.**

Ферментативний каталіз використовується багато років, задовго до появи самого поняття «каталіз». Отримання молочно-кислих продуктів, сиру, приготування тіста, вина, барвників та ін продуктів включало застосування ферментативних процесів. Ферменти (ензими) - біологічні каталізатори володіють унікальними властивостями: високою продуктивністю в розрахунку на один реакційний центр і селективністю, пов'язаною зі специфічністю дії. Працюють ферменти в дуже м'яких умовах, при атмосферному тиску і температурі до  $40^\circ$ . У біологічних системах відсутні неводні розчинники та сильні кислоти і луги ( $pH \approx 7$ ) (табл. 2).

Таблиця 2. Каталізатор

Реакція і субстрат	Каталізатор	Константа швидкості другого порядку, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Температура, $^\circ\text{C}$
Гідроліз складних естерів. Етилбензоат Етиловий естер N-бензоїл-L-тірозину	$H_3O^+$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	54
	Хімотрипсин	$1,9 \cdot 10^4$	25
Гідроліз аденозин-трифосфату (АТФ)	$H_3O^+$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	40
	Міозин	$8,2 \cdot 10^6$	25
Гідроліз амідів Бензамід Амід N-бензоїл-L-тірозину Сечовина	$H_3O^+$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	52
	Хімотрипсин	14,9	25
	$H_3O^+$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	62
	Уреаза	$5,0 \cdot 10^6$	21

Ферментом може бути глобулярний білок, в активному центрі якого зібрані функціональні групи, що входять до складу амінокислотних залишків цього білка. В інших випадках до складу активного центру входить міцно пов'язана з білковим ланцюгом простетична група (наприклад, ліпоєва кислота) або слабо пов'язаний кофермент (наприклад, АТФ).

Що таке ферменти і за рахунок яких факторів вони працюють так ефективно?

Пояснення полягає в тому, що фермент має здатність формувати так званий активний центр і створювати в ньому специфічне оточення, в якому каталітичне протікання реакції відбувається несумірно швидше, ніж у розчині.

В активному центрі відбувається специфічне зв'язування субстрату. Наприклад, зброджування глюкози в спирт дріжджами вимагає участі більше 12 ферментів, кожен з яких виконує свою функцію. Це можливо тільки завдяки високій специфічності.

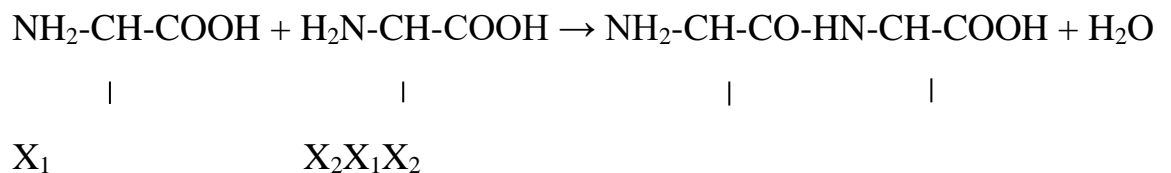
Розрізняють **абсолютну специфічність** - специфічність по відношенню до одного конкретного субстрату (уреаза - сечовина; галактокіназа переносить фосфат від АТФ тільки на Д-галактозу, але не на її стерео ізомери Д-глюкозу і Д-манозу);

**абсолютну групову специфічність** - специфічність до певного класу субстратів (спирти, альдегіди, прості або складні ефіри). Так, протеолітичний фермент пепсин специфічний щодо гідролізу пептидного зв'язку. Алкогольдегідраза окисляє тільки спирти, а лактікодегідраза - тільки  $\alpha$ -оксикислоти;

**відносна групова специфічність** - фермент діє переважно на один клас сполук, але може в деякій мірі діяти і на представників інших класів, перетворюючи їх з меншими швидкостями, ніж представників основного класу. Трипсин здатний розщеплювати як пептидні, так і складноєфірний зв'язку.

**Оптична специфічність** - загальна властивість більшої частини ферментів взаємодіяти з речовинами, що мають певну оптичну активність.

Основу ферментів складають білки, тому можна сказати, що ферменти - це білки, здатні каталізувати хімічні реакції. Відкриті ферменти були в 30-ті роки 19-го століття, і приблизно сто років пішло на те, щоб прийти до наведеного визначення. Не всякий білок може бути ферментом. За зовнішньою формою білки бувають лінійні (фібрилярні) і глобулярні. Тільки глобулярні білки можуть бути ферментами. Білки - це поліпептиди, тобто полімери, що складаються з амінокислотних залишків, з'єднаних пептидного зв'язком. Нижче показана реакція утворення дипептиду. Всі природні білки побудовані з приблизно 20 різних амінокислотних



залишків, що відрізняються будовою групи X. Каталітичні властивості можуть виявляти поліпептиди (білки), які мають молярну масу неменше 5000.

Активні центри ферментів, як правило, розташовуються в міждоменній області. Таким чином, кожен з доменів має свій внесок у зв'язування учасників реакції.

Важливим наслідком розташування активного центру на кордоні між доменами є забезпечення гнучкості, рухливості даній області молекули завдяки тому, що в ході конформаційних змін, викликаних зв'язуванням субстратів, домени зазнають взаємне переміщення.

Між розміром молекули біологічного каталізатора (тобто довжиною його поліпептидного ланцюга) і складністю виконуваної ним функції існує пряма залежність. Ускладнення функціональних властивостей досягається як за рахунок формування активного центру на межі розділу між двома каталітичними доменами, так і за рахунок появи додаткових доменів,

відповідальних за регуляцію активності. Такі ферменти, як лізоцим і глікогенфосфорилаза, різко розрізняються за розмірами (129 амінокислотних залишків в першому і 842 – у другому), хоча обидва каталізують реакції розщеплення глікозидного зв'язку. Функціональний сенс «обважнення» молекули глікогенфосфорилазу полягає в наданні їй додаткової здатності координувати роботу активного центру відповідно до сигналів, які надходять із зовнішнього середовища (зміна концентрацій метаболітів, нервові і гормональні сигнали).

До факторів, що визначають високу ефективність ферментів, відносять:

1. Концентраційний ефект.
2. Орієнтаційний ефект.
3. Поліфункціональність реакційного центру.

Сутність концентраційного ефекту в разі ферментів нічим не відрізняється від концентраційного ефекту в гетерогенному каталізі. Фермент в своєму реакційному центрі створює локальну концентрацію субстрату, яка істотно вища, ніж середня концентрація в розчині. У реакційному центрі ферменту селективно концентруються молекули, які мають прореагувати між собою. Такий ефект може призводити до прискорення реакції на декілька порядків.

При протіканні звичайних хімічних реакцій важливо, якими частинами відбувається зіткнення реагуючих молекул. Тобто, молекули при зіткненні повинні бути відповідним чином орієнтовані один щодо одного. У реакційному центрі ферменту при координації молекули субстрату і утворенні фермент-субстратного комплексу відбувається чітка орієнтація реагуючих молекул за рахунок взаємодії з функціональними групами реакційного центру. Це призводить до прискорення реакцій приблизно на три порядки.

Під поліфункціональністю реакційного центру ферменту розуміють одночасний або узгоджений вплив функціональних груп, що входять до складу реакційного центру, на молекулу субстрату. При цьому відбувається

не тільки фіксація перетворення молекули в строго певному положенні, але й зміна характеристик самої молекули: розтягування зв'язків, зміна валентних кутів. Ці зміни призводять до підвищення реакційної здатності субстратів, тобто, до їх активації і прискоренню їх перетворення.

Кінетика ферментативного каталізу має деякі особливості. Здатність ферментів специфічно зв'язувати свої субстрати обумовлює найважливішу особливість каталізованих ними реакцій: вони починаються з утворення фермент-субстратного комплексу. Зв'язування субстратів обмежує їх рухливість, зближує і орієнтує їх відносно один одного оптимальним чином для здійснення реакції, зменшення ступенів свободи поступального і обертального руху призводить до зниження ентропії. Важливим наслідком зближення і взаємної орієнтації реагуючих груп субстратів, з одного боку, і функціональних груп ферменту, з іншого, є те, що каталіз стає внутрімолекулярним. Це істотно збільшує його ефективність, так як продуктивні зіткнення між молекулами в розчині відносно рідкісні.

Друга стадія реакції є лімітуючою. Загальна швидкість реакції пропорційна концентрації фермент-субстратного комплексу. У початковий період реакції концентрація продукту пренебрежимо мала, другу стадію можна вважати незворотною. У такому випадку початкова швидкість ферментативної реакції виражається рівнянням:

$$R_0 = k_2[ES]$$

Прийнявши, що  $[E_0]$  - загальна концентрація ферменту, а  $([E_0] - [ES])$  відповідає концентрації вільного ферменту, а також що  $[S] \gg [E_0]$ , можна отримати вираз для  $[ES]$ :

$$[ES] = ([E_0] \cdot [S]) / \{ [S] + (k_2 + k_{-1}) / k_1 \}$$

Ставлення  $(k_2 + k_{-1}) / k_1$  називається константою Міхаеліса ( $K_M$ ), з урахуванням цього концентрація фермент-субстратного комплексу і початкова швидкість можуть бути описані рівняннями:

$$[ES] = [E_0] \cdot [S] / (K_M + [S])$$

$$R_0 = k_2[ES] = k_2[E_0] \cdot [S] / (K_M + [S]) \quad (33)$$

Останнє рівняння називають рівнянням Міхаеліса-Ментен. Необхідно відзначити, що величина КМ збігається з термодинамічною константою дисоціації фермент-субстратного комплексу тільки в разі квазірівноваги першій стадії і лімітування процесу другою стадією. У всіх інших випадках КМ є складним комплексом констант швидкості стадій ферментативного процесу.

Розглянемо механізм функціонування ферментативного каталізатора на прикладі гідролітичного ферменту хімотрипсину.

Хімотрипсин – фермент підшлункової залози, функція якого в організмі полягає в розщепленні білків їжі, тобто пептидних зв'язків. Крім цього хімотрипсин може каталізувати гідроліз складних ефірів і деякі інші реакції. Брутто формула хімотрипсину, що включає 241 залишок амінокислот, не несе інформації про будову:  $C_{1105}H_{1732}O_{344}N_{300}S_{12}$ , так як перерахування кількості амінокислотних залишків: аланін<sub>22</sub> аргінін<sub>3</sub> аспарагінова кислота<sub>8</sub> аспарагін<sub>14</sub> глютамінова кислота<sub>3</sub> глютамін<sub>10</sub> гліцин<sub>24</sub> гістидін<sub>2</sub> ізолейцин<sub>10</sub> лейцин<sub>19</sub> лізин<sub>14</sub> метіонін<sub>2</sub> полуцистин<sub>10</sub> пролін<sub>9</sub> серін<sub>28</sub> треонін<sub>22</sub> тріптофан<sub>8</sub> тірозин<sub>4</sub> валін<sub>23</sub> фенілаланін<sub>6</sub>.

Перераховані амінокислотні залишки з'єднані в поліпептидний ланцюг в певній послідовності (первинна структура). Окремі частини поліпептидного ланцюга за рахунок утворення додаткових зв'язків скручуються в  $\alpha$ -спіралі,  $\beta$ -тяжі і петлі (вторинна структура). Перераховані елементи вторинної структури за рахунок додаткових взаємодій згортаються в два домена, в місці зіткнення яких виникає активний центр ферменту, що включає залишок серину (X –  $-CH_2OH$ ), аспарагінової кислоти (X –  $-CH_2COO^-$ ), гістидіна.

При підході субстрату до активного центру ферменту неполярна гідрофобна частина субстрату взаємодіє з гідрофобною частиною активного центру, протон від серину переходить на азот гістидину, а протон від другого азоту гістидину зміщується до аніону залишку аспарагінової кислоти. Сильний нуклеофіл - Про атакує електрофільний вуглець субстрату, в той час як нуклеофільних частина субстрату взаємодіє з протоном, пов'язаним з



гістидином. У результаті цих взаємодій утворюється фермент-субстратний комплекс. На наступній стадії рветься зв'язок С-Х в субстраті, йде молекула НХ, а її місце в активному центрі займає молекула води. Протон від залишку аспарагінової кислоти повертається до другого азоту гістидину. Потім рветься попередньо активована зв'язок О-Н в молекулі води. Протон від другого азоту гістидину знову повертається до залишку аспарагінової кислоти. І нарешті виділяється кислота, місце якої займає новий субстрат або активний центр повертається в початковий стан.

*Ферментативний каталіз* - каталітичні реакції, що протікають за участю ферментів - біологічних каталізаторів білкової природи. Ферментативний каталіз має дві характерні особливості:

1. *Висока активність*, на кілька порядків перевищує активність неорганічних каталізаторів, що пояснюється дуже значним зниженням енергії активації процесу ферментами. Так, константа швидкості реакції розкладу перекису водню, каталізуємої іонами  $\text{Fe}^{2+}$ , становить  $56 \text{ с}^{-1}$ ; константа швидкості цієї ж реакції, що каталізується ферментом каталазою, дорівнює  $3.5 \cdot 10^7$ , тобто реакція в присутності ферменту протікає в мільйон разів швидше (енергії активації процесів становлять відповідно 42 і 7.1 кДж / моль). Константи швидкості гідролізу сечовини в присутності кислоти і уреазі розрізняються на тринадцять порядків, складаючи  $7.4 \cdot 10^{-7}$  та  $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$  (величина енергії активації становить відповідно 103 і 28 кДж / моль).

2. *Висока специфічність*. Наприклад, амілаза каталізує процес розщеплення крохмалю, що представляє собою ланцюг однакових глюкозних ланок, але не каталізує гідроліз сахарози, молекула якої складена з глюкозного і фруктозного фрагментів.

Згідно загальноприйнятим уявленням про механізм ферментативного каталізу, субстрат S і фермент F знаходяться в рівновазі з дуже швидко утворюється фермент-субстратним комплексом FS, який порівняно повільно розпадається на продукт реакції P з виділенням вільного ферменту; таким

чином, стадія розпаду фермент-субстратного комплексу на продукти реакції є лімітуючою.



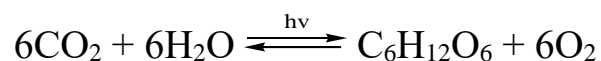
Дослідження залежності швидкості ферментативної реакції від концентрації субстрату при незмінній концентрації ферменту показали, що із збільшенням концентрації субстрату швидкість реакції спочатку збільшується, а потім перестає змінюватися.

Характерною особливістю дії ферментів є також висока *чутливість активності ферментів до зовнішніх умов* - рН середовища і температури. Ферменти активні лише в досить вузькому інтервалі рН і температури, причому для ферментів характерна наявність в цьому інтервалі максимуму активності при деякому оптимальному значенні рН або температури; по обидві сторони від цього значення активність ферментів швидко знижується.

## ФОТОХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ

Фотохімічні реакції-це ті реакції, які відбуваються з поглинанням світлової енергії

Наприклад, фотосинтез глюкози:



У новонароджених дітей накопичення в крові білірубіна, викликає жовтяницю. Це отруйна речовина виводиться печінкою, яка у дітей недосконала.

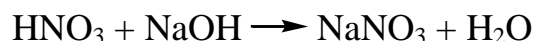
Білірубін руйнується на світлі. Тому й метод лікування фізіологічної жовтяниці - опромінення сонячним світлом.

## ХІМІЧНА РІВНОВАГА. ОБОРОТНІ І НЕОБОРОТНІ ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ

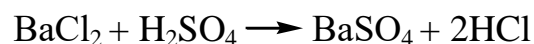
Більшість хімічних реакцій оборотні, тобто протікають одночасно  $\rightleftharpoons$  у двох напрямках.

До необоротних процесів відносять реакції:

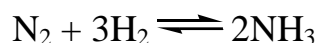
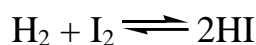
1. Якщо утворюється слабкий електроліт, наприклад  $\text{H}_2\text{O}$ , реакції кислотно-основної взаємодії.



2. Якщо в результаті реакції випадає осад або виділяється газоподібна речовина



У оборотному процесі продукти реакції знову реагують між собою з утворенням вихідних речовин. Процеси, які за одних і тих же умов можуть протікати як в ту, так і в інший бік, називаються оборотними. Вони не доходять до кінця.



Якщо реакція оборотна, то з плином часу швидкість зворотної реакції буде зростати, тому що збільшуються концентрації продуктів реакції. Коли швидкість прямої і зворотної реакцій стають однаковими, настає стан хімічної рівноваги і подальшезмінення концентрацій, речовин, що приймають участь у реакції, не відбувається. При цьому ні пряма, ні зворотна реакції не припиняються, тобто хімічна рівновага є рівновагою динамічною (рухомою).

### Константа рівноваги

Для оборотної хімічної реакції типу  $m\text{A} + n\text{B} = p\text{C} + q\text{D}$  згідно закону діючих мас

$$v_1 = k_1[\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

$$v_2 = k_2[\text{C}]^p[\text{D}]^q$$

Якщо  $v_1 = v_2$  можна прирівняти праві частини рівнянь

$$k_1[A]^m[B]^n = k_2[C]^p[D]^q$$

Константи швидкості  $k_1$  і  $k_2$  величини постійні перенесемо в одну сторону

$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}$   $\frac{k_1}{k_2}$  можна замінити однією величиною  $k$ ,

$$k = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}$$

тоді:

$$k = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}$$

$$[A]^m[B]^n$$

Концентрації, що входять у вираз константи рівноваги, називаються рівноважними концентраціями. Константа рівноваги постійна при даній температурі величина, що виражає співвідношення між рівноважними концентраціями продуктів реакції (чисельник) і вихідних речовин (знаменник).

У вираз константи рівноваги гетерогенної реакції, як і у вираз закону діючих мас, входять тільки концентрації речовин, що знаходяться в рідкій або газоподібній фазі, тому що концентрації твердих речовин залишаються, як правило, постійними.

Кожна рухлива хімічна рівновага характеризується своєю визначеною (при даній температурі) константою, незалежною від концентрації реагуючих речовин.

Знаючи концентрації вихідних речовин і величину константи рівноваги, можна обчислити рівноважні концентрації, тобто концентрації всіх реагуючих речовин при хімічній рівновазі. І, навпаки, за рівноважними концентраціям, легко обчислити константу рівноваги і результати концентрації взятих для реакції речовин.

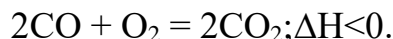
### **Принцип Ле Шательє**

Якщо на систему, що знаходиться в стійкій рівновазі, впливати ззовні, змінюючи якусь з умов, що визначають положення рівноваги, то в системі посилиться та з напрямків процесу, яка послаблює вплив впливу, і положення рівноваги зміститься в тому ж напрямку.

Збільшення концентрації вихідних речовин зміщує рівновагу в бік збільшення концентрації продуктів реакції. І навпаки.

Збільшення тиску зміщує рівновагу в бік зменшення об'єму системи.

Вплив температури: збільшення температури зміщує рівновагу в бік того процесу, який супроводжується поглинанням тепла.



Умови рівноваги:  $\Delta G = 0$ ; а  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Тобто при рівновазі  $\Delta H = T\Delta S$ ;

Принципи Лешательє поширюються не тільки на хімічні а й на фізичні та біохімічні рівноваги.

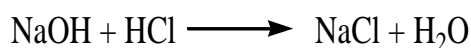
Наприклад: Зв'язування гемоглобіном кисню з утворенням оксигемоглобіну відбувається за рівнянням:



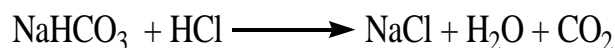
$$K_p = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]} = 1300$$

Збільшення  $[\text{O}_2]$  приводить до зв'язування  $\text{O}_2$  з  $\text{Hb}$  і зміщення рівноваги вправо, тобто в бік утворення  $\text{HbO}_2$  і навпаки.

Кислотно - основний баланс організму порушується при порушенні балансу між кислотою і основою:



Якщо в результаті реакції утворюється газ або малодисоціююча речовина, які залишають сферу реакції, рівновага зміщується вправо.



(Реакція в шлунку, яка знижує кислотність)



(використовується в медицині при приготуванні рентгеноконтрастного препарату  $\text{BaSO}_4$ )

Уміння користуватися принципом ЛеШательє дозволяє прогнозувати зміни в організмі, викликані зовнішнім впливом.

## ЕЛЕМЕНТИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ КІНЕТИКИ

### Теорія активних зіткнень

Основною теоретичною задачею в хімічній кінетиці є створення такої системи поглядів і рівнянь, яка дозволила б, виходячи з молекулярних параметрів реагуючих компонентів і зовнішніх умов протікання процесу, обчислити його швидкість. До молекулярних параметрів відносяться маса реагуючих молекул, геометрична конфігурація, порядок зв'язку атомів і атомних груп в молекулі, енергетична характеристика окремих зв'язків, сукупність можливих енергетичних станів молекули. Під зовнішніми умовами розуміється: тиск (або концентрація),  $T$ , умови здійснення процесу (наприклад, в статичних умовах або в потоці). У вирішенні цього завдання важливим етапом є інтерпретація кінетичних закономірностей з позицій молекулярно-кінетичної теорії (МКТ).

### Деякі основні закони МКТ:

-Закон розподілу Больцмана (для системи з постійним об'ємом):

$$N_i = A e^{-\varepsilon_i / kT}$$

$N_i$  – число молекул(в рівноважній системі), що володіють деякою енергією  $\varepsilon_i$  ;

$e^{-\varepsilon_i / kT}$  – больцманівський множник;

$k$ -константа Больцмана;

$A$  - залежить від  $T$ , числа молекул в системі і від властивостей самих молекул. В іншій формі:

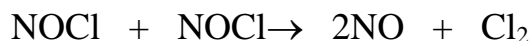
$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_i / kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i / kT}}$$

Ці рівняння можна використовувати для характеристики розподілу загальної енергії і будь-якого виду енергії (енергії поступального або

обертвого руху, енергії коливань), за умови, що сумарна енергія системи постійна. Не враховується можливість перебування молекули на проміжних енергетичних рівнях.

- *Закон Максвелла-Больцмана* виведений до систем, в яких енергія молекул змінюється безперервно від нуля до нескінченно великого значення. Цей закон розподілу є одним з основних законів статистичної фізики. Максвелл використовував свій закон для з'ясування розподілу молекул за швидкостями (закон Максвелла), а Больцман - для знаходження розподілу молекул по енергіях. Значення закону Максвелла-Больцмана полягає також у можливості обчислення різних статистичних середніх властивостей молекул - швидкостей, енергій і т.і.

Застосування МКТ до розрахунку швидкостей хімічних реакцій ґрунтується на припущенні про те, що кожне зіткнення призводить до здійснення елементарного акту. Якщо це припущення правильне, то швидкість хімічної реакції можна підрахувати за формулами для числа зіткнень між молекулами. Перевіримо це припущення на конкретному прикладі експериментально вивченої реакції



При  $T=529\text{K}$  і  $P=760$  мм.рт.ст. експериментально встановлено, що швидкість реакції дорівнює  $1,19 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>·с.

Підрахуємо число подвійних зіткнень між молекулами одного типу:

$$Z = 2n^2 \sigma^2 \left( \frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} = 2n^2 \sigma^2 \left( \frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2}$$

$n$  – кількість молекул в 1 см<sup>3</sup>;

$M$  – молекулярна маса;

$\sigma$  – ефективний діаметр зіткнення.

Виявляється, що  $Z = 4,14 \cdot 10^{28}$  ((число зіткнень в 1 см<sup>3</sup> за 1 с). Бо при кожному зіткненні зникають 2 молекули NOCl, в 1 с розкладається  $8,28 \cdot 10^{28}$  молекул або  $1,375 \cdot 10^5$  моль.

$$\frac{\text{розраховане } z}{\text{експериментальне } z'} = \frac{1,375 \cdot 10^5}{1,19 \cdot 10^{-6}} = 1,21 \cdot 10^{11}$$

Таким чином, розрахункова швидкість перевищує спостережувану в 1011 разів. Ця розбіжність показує, що початкове припущення про результативність кожного зіткнення неправильно, і тільки невелике число зіткнень між молекулами призводить до здійснення елементарного акту.

Розбіжність між числом зіткнень і числом реагуючих молекул, а також експериментальна залежність швидкості реакції від  $T$  привели Арреніуса до гіпотези, згідно з якою вступати в реакцію здатні тільки ті молекули, енергія яких перевищує деяку критичну величину – енергію активації  $E$ .

З одного боку, з рівняння Арреніуса  $k = A \cdot e^{-E/RT}$  ( $k$  – константа швидкості реакції)

З іншого боку, МКТ дає для числа зіткнень молекул, енергія яких перевищує деяку величину  $E$ , рівняння

$$Z_a = Z_o e^{-E/RT} \quad (12)$$

( $Z_o$  – повне число зіткнень).

Це припущення можна перевірити двома незалежними способами:

1.  $E$  активації можна розрахувати за експериментальною залежністю  $k$  від  $T$ . Шляхом підстановки отриманого значення в рівняння (12) може бути отримано число активних (тобто таких, що призводять до реакції) зіткнень. Результати порівняння цього значення з експериментальними покажуть ступінь достовірності зробленого припущення.

2. Розраховане з до дослідних даних число активних зіткнень може бути підставлено в рівняння (12) і обчислено значення  $E$ , яку можна порівняти зі знайденою дослідним шляхом.

Результати, отримані обома способами, показують, що гіпотеза активних зіткнень підтверджується експериментальними даними, тому розбіжності лежать у межах помилок досвіду.



Для багатьох реакцій спостерігається задовільний збіг теоретичних і спостережуваних значень швидкості реакції. Однак частіше розрахункове значення перевищує дослідне - відрізняється в деяке постійне число раз. Цю розбіжність не можна пояснити помилками досвіду; вона має принципове значення і показує, що хімічна реакція, яка має місце при активному зіткненні, не абсолютно достовірна, а має кінцеву ймовірність, рівну  $P$ . Причин цього може бути декілька; розглянемо два з них.

1. Для складних молекул при активному зіткненні повинно здійснюватися таке розташування активних груп, яке забезпечувало б утворення продуктів реакції. Ймовірність відповідної геометричної конфігурації при зіткненні і виражає величина  $P$ , яку називають стеричним фактором (стеричним множником).

2. У теорії зіткнень передбачається, що до досягнення при зіткненні критичної енергії  $E$  реакція не піде, а після досягнення значення  $E$  - піде незалежно від того, наскільки перевищена величина  $E$ . Тим часом не виключено, що елементарний акт може здійснюватися і при значеннях енергії зіткнення, менших  $E$  (*тунельний ефект*), і що ймовірність реакції зростає в міру збільшення енергії зіштовхуються молекул (в порівнянні з енергією активації).

### **Теорія активного комплексу (перехідного стану).**

Розглянемо взаємодію атома  $Z$  з двоатомною молекулою по реакції:



Із наближенням атому  $Z$  до молекули  $XY$  уздовж прямої, що з'єднує ядра атомів  $X$  і  $Y$ , зв'язок між атомами  $Z$  і  $Y$  посилюється, а між атомами  $X$  і  $Y$  - слабшає. На деякій відстані атома  $Z$  від молекули  $XY$  виникає проміжний стан, при якому утворюється так званий активний комплекс  $X-Y-Z$ . Останній, розпадаючись, утворює кінцеві продукти реакції: вільний атом  $X$  і молекулу  $YZ$ .

Простежимо за зміною потенційної енергії системи з трьох атомів в процесі реакції (мал. 5.10). У точці максимуму молекули  $XY$  або  $YZ$

окремо вже неіснують; система їх трьох атомів являє собою ціле, за своїми властивостями схоже на нестійку триатомну молекулу. Цей стан отримав назву активного комплексу, або перехідного стану.

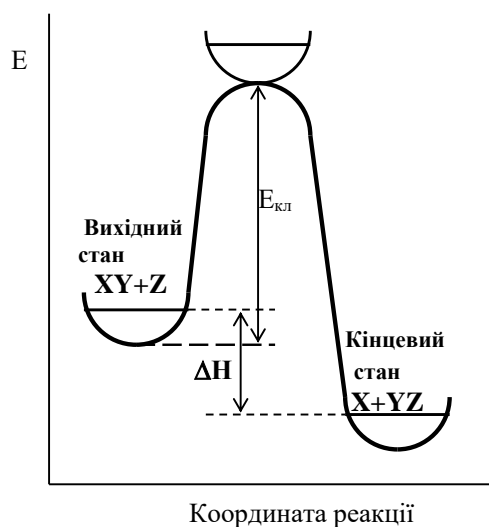


Рис. 12. Зміна енергетичного стану системи в ході реакції

Різниця між потенційною енергією початкових продуктів і потенційною енергією на вершині бар'єру є енергією активації (Е<sub>кл</sub>-класичної енергії активації), тобто тією енергією, якою повинні володіти молекули вихідних речовин, щоб подолати потенційний бар'єр і перейти в кінцеві продукти реакції. Різниця між потенційними енергіями вихідних речовин і продуктів реакції – це тепловий ефект реакції  $\Delta H$ .

Активний комплекс, що виник з вихідних речовин, може перетворитися лише в кінцеві речовини. Атоми, досягаючи конфігурації активного комплексу, продовжують рухатися по інерції в напрямку утворення кінцевих продуктів. У разі оборотних реакцій активний комплекс для зворотної реакції має ту ж конфігурацію, що і активний комплекс для прямої реакції; прямий і зворотний процеси протікають незалежно один від одного.

Деталізація теорії зіткнень введенням стану, проміжного між вихідним і кінцевим, дозволила застосувати для розрахунку швидкостей реакцій апарат статистичної механіки. Метод розрахунку швидкостей реакцій з урахуванням перехідного стану був розроблений в 1935 р. (Евансом і Полянї; Ейрінгом).

*Воснові методу перехідного стану лежать три припущення:*

1. Протікання реакції істотно не порушує розподілу молекул за станами, і розподіл статистично відповідає закону Максвелла-Больцмана. Розрахунки показують, що це припущення справедливе в дуже великому числі випадків, і результати, отримані методом перехідного стану для швидкостей хімічних реакцій, знаходяться у відповідності з дослідом.

2. Елементарний акт реакції протікає адіабатно; в даному випадку цей термін має інший сенс, ніж в термодинаміці, а саме: він означає, що рух ядер атомів відбувається набагато повільніше, ніж рух електронів, тому при кожній конфігурації ядер електрони встигають перебудуватися. Т.ч., ядра рухаються незалежно від руху електронів.

3. Рух ядер в адіабатних умовах можна розглядати з позицій класичної механіки. Це припущення істотно спрощує знаходження середньої швидкості реакції, тому дозволяє користуватися класичною статистикою. Розрахунки показують, що це припущення суворо виконується на вершині потенційного бар'єру і поблизу неї.

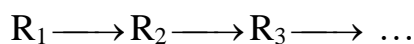
У результаті: якщо відома конфігурація реагуючих молекул і активного комплексу, метод активного комплексу дозволяє розрахувати предекспоненціальний множник у виразі для константи швидкості хімічної реакції. Але в більшості випадків будова активного комплексу і його властивості невідомі.

Обчислення енергії активації хімічної реакції - завдання квантової хімії; методи вирішення цього завдання також поки не дозволяють отримати кількісні розрахунки. Однак, незважаючи на недоліки, метод активного комплексу дозволяє отримувати якісні результати, що допомагають зрозуміти закономірності протікання хімічних процесів.

## ЕЛЕМЕНТИ КІНЕТИКИ ЛАНЦЮГОВИХ РЕАКЦІЙ

Більшість хімічних реакції складні, тобто вони проходять не так, як пишуться їх стехіометричні рівняння, а за механізмами, що складаються з декількох елементарних реакцій. Велику роль у деяких із цих механізмів відіграють активні частинки, що утворюються за сторонньою дією на систему - атоми або радикали. Радикали, маючи ненасичену валентність, легко взаємодіють з реагуючими молекулами. При реакціях з участю радикалів виконується принцип збереження вільної валентності. Якщо радикал реагує із звичайною молекулою, то його вільна валентність не може зникнути, отже, як інші продукти або як єдиний продукт реакції, отримуємо новий радикал. Таким чином, у результаті реакції спостерігається послідовність перетворення радикалів:

•••

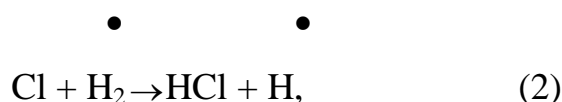


Радикали та вільна валентність, можуть зникати внаслідок трьох процесів: 1) при адсорбції радикала на склі; 2) при взаємодії з металами змінної валентності; 3) при рекомбінації (об'єднанні) двох радикалів.

*Процеси, у яких вихідні речовини перетворюються у продукти реакції за рахунок регулярного чергування реакцій з участю радикалів, називаються ланцюговими процесами (реакціями).*

Класичний приклад ланцюгової реакції – взаємодія хлору з воднем під дією світла. Брутто-реакція має вигляд:  $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ .

Ланцюговий механізм даної реакції може бути зображений так:



••



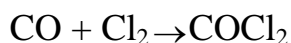
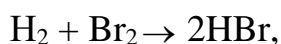
У ланцюговому процесі розрізняють такі основні стадії:

1 Зародження ланцюга – реакції, у результаті яких із валентнонасичених молекул утворюються радикали (1).

2 Продовження ланцюга – реакції, що проходять з участю радикалів, у результаті яких вихідна речовина перетворюється у продукт реакції (2 і 3).

3 Обрив ланцюга – реакції, що приводять до зникнення радикалів (4).

У розглянутій реакції кількість радикалів не збільшується. Такі реакції називаються **простими** ланцюговими реакціями. До них також належать реакції:



Кінетичні рівняння таких реакцій досить складні, що пояснюється їх складним механізмом.

Крім наведених реакцій також можуть проходити реакції, за якими кількість радикалів збільшується. Такі реакції називаються **розгалуженими** ланцюговими реакціями (рис. 13).

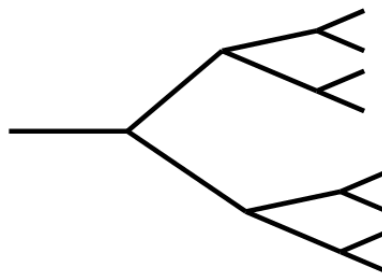
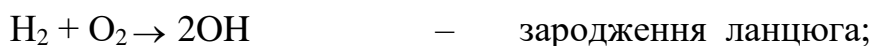


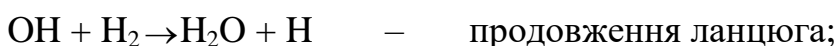
Рис. 13. Схема розгалуженої ланцюгової реакції

Прикладом такої реакції є реакція  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ .

Не розглядаючи повної схеми процесу, наведемо лише окремі елементарні стадії: •



••





До розгалужених ланцюгових реакцій належать, наприклад, реакції ядерного розпаду під дією нейтронів. Зрозуміло, що швидкість таких реакцій за деяких умов може швидко зростати, що приведе до *вибуху*. Вибухом називається процес швидкого виділення енергії, пов'язаний з раптовим змінуванням стану речовини, у результаті чого у середовищі утворюється ударна, або вибухова хвиля. При ядерному вибуху відбувається миттєвий перехід внутрішньоядерної енергії атомних ядер у кінетичну енергію їх уламків. Розрізняють тепловий та ланцюговий вибухи.

*Тепловий вибух* виникає за звичайної (не ланцюгової) реакції, коли виділення теплоти стає більшим від тепловіддачі.

*Ланцюговий вибух*, або запалення, спостерігається при проходженні ланцюгових реакцій з розгалуженими ланцюгами.

Найбільш наочною та доступною теорією ланцюгових реакцій є імовірна теорія. Відкидаючи проміжні викладки (їх можна знайти у спеціальній літературі), наведемо лише підсумкове рівняння, що описує залежність швидкості ланцюгової реакції  $W$  від часу  $t$ :

$$W = \frac{n_0}{\beta - \delta} \left( 1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau} t} \right),$$

де  $n_0$  – кількість активних частинок, що виникають в одиниці об'єму за одиницю часу під впливом зовнішньої дії;  $\beta = 1/\nu$  – ймовірність обриву ланцюга;  $\nu$  – середня кількість кілець ланцюгу (середня кількість реакцій, які викликаються однією активною частинкою);  $\tau$  – час, протягом якого проходить одне кільце ланцюгової реакції;  $\delta$  – вірогідність розгалуження ланцюга.

Проаналізуємо записане рівняння. Припустимо відсутність розгалуження, тобто  $\delta = 0$ .

$$\text{Тоді } W = v \cdot n_0 (1 - e^{-\frac{\beta}{\tau} t}).$$

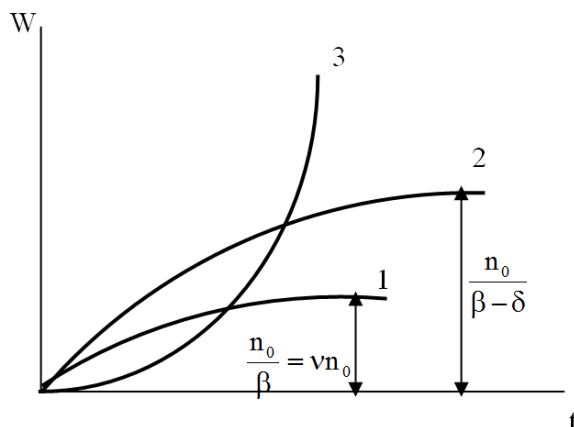


Рис. 14. Залежність швидкості ланцюгової реакції від часу: 1 – відсутність розгалуження; 2 -  $\delta < \beta$ ; 3 -  $\delta > \beta$

Як показано на мал. 3.11 (1), швидкість реакції з початку реакції збільшується і досягає межі, що дорівнює  $v n_0 = n_0 / \beta$ .

При  $0 < \delta < \beta$  швидкість реакції також досягає постійного значення, але більшого, ніж у першому випадку:  $n_0 / (\beta - \delta)$  (мал. 3.11 (2)).

Зовсім інша картина буде спостерігатися, якщо імовірність розгалуження буде більша за імовірність обриву, тобто  $\delta > \beta$ .

$$\text{Тоді } W = \frac{n_0}{\delta - \beta} (e^{\frac{\delta - \beta}{\tau} t} - 1) = A(e^{\phi t} - 1) \approx A e^{\phi t}.$$

де  $A$  і  $\phi$  – позитивні постійні. Наявність у цій формулі позитивної степеневі функції часу свідчить про можливість безмежного прискорення реакції, тобто розвитку ланцюгового вибуху (рис. 13 (3)).

## ПОНЯТТЯ ПРО ФОТОХІМІЧНІ ТА РАДІАЦІЙНО-ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ

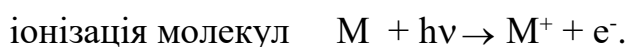
Фотохімія вивчає хімічні процеси, які проходять при дії світла на речовину. В основу фотохімії покладено два закони. Згідно з першим

законом (закон Гротгуса-Дрейпера) *фотохімічні реакції можуть бути викликані тільки тією частиною падаючого світла, яка поглинається реагуючими речовинами, тобто є доповненням до їх кольору.*

Другий закон фотохімії (Ейнштейн) стверджує: *кожен квант світла, що поглинувся, викликає перетворення однієї молекули.*

Механізм фотохімічних реакцій складається з трьох стадій.

*Початкова стадія:*



Активована частинка існує  $\sim 10^{-8}$  с, після чого втрачає надлишок енергії. Це звичайні фотохімічні процеси.

Наприклад:



Взаємодія активованих частинок, що утворюються в *первинних процесах*, з іншими частинками системи приводить до хімічних перетворень, що свідчить про вступ фотохімічного процесу у останню стадію – *стадію вторинних процесів*. Для їх проходження не треба освітлення, тому дані процеси ще називають *темновими процесами*.

Для кількісної характеристики фотохімічних реакцій введено поняття квантового виходу  $\gamma$ :

$\gamma$  = кількість молекул, що прореагували /кількість поглинених квантів.

Швидкість фотохімічної реакції пропорційна потужності світлового потоку  $\Phi_e$ , довжині світлової хвилі  $\lambda$  та квантовому виходу  $\gamma$ :

$$W = \lambda \Phi_e \alpha / hc,$$

де  $h$  – стала Планка;  $c$  – швидкість світла у вакуумі.

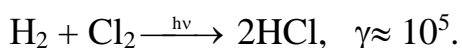


Залежно від величини  $\gamma$  розрізняють такі випадки:

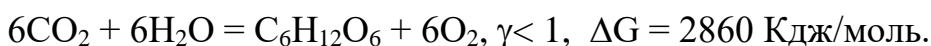
1)  $\gamma = 1$ . Реакції є чисто фотохімічними. Їх дуже мало і звичайно вони використовуються в лабораторній практиці для визначення кількості поглинутих квантів світла;

2)  $\gamma < 1$ . У цьому разі частина поглинутої енергії розсіюється при зіткненні активованої частинки з молекулами розчинника (такі реакції проходять у розчинах);

3)  $\gamma > 1$ . Це ланцюгові фотохімічні реакції. Їх квантовий вихід може набувати дуже великих значень. Наприклад, для реакції

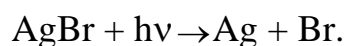


Серед численних фотохімічних реакцій особливе значення має реакція асиміляції вуглецю рослинами, без якої не може існувати життя на Землі:



Незважаючи на позитивне значення енергії Гіббса, ця реакція проходить у листках рослин завдяки енергії, що отримується ззовні від сонця.

Фотографія є найважливішим практичним застосуванням фотохімічних процесів. Основою фотографічного процесу є здатність галогенідів срібла розкладатися під дією світла з виділенням металевого срібла



Радіаційно-хімічні реакції (радіоліз) проходять під дією на речовину випромінювань високих енергій. До іонізуючих випромінювань належать рентгенівські та гамма-випромінювання, а також пучки електронів, протонів, нейтронів,  $\alpha$ -частинок тощо.

Радіоліз значно відрізняється від фотолізу. Поглинання випромінювань, що мають значно більшу енергію, ніж видимі інфрачервоні та ультрафіолетові промені, спричиняє збудження або відрива електронів від зовнішніх оболонок атомів. Відбувається іонізація речовини, що руйнує зв'язки між атомами у молекулах і приводить до появи хімічно активних

частинок – радикалів, іонів, збуджених атомів та молекул. Внаслідок цього можуть утворюватися численні хімічні сполуки.

Утворення вільних радикалів та атомів із ненасиченою валентністю, що проходить при опромінюванні, було використане для процесів полімеризації стиролу, акрилонітрилу та інших речовин. Під дією  $\gamma$ -випромінювання, у поліетилені та інших полімерах утворюються додаткові поперечні зв'язки, що збільшує міцність та стійкість полімеру.

## ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Швидкість гомогенних хімічних реакцій і методи її вимірювання.
2. Закон діючих мас для швидкості реакції.
3. Молекулярність і порядок реакції.
4. Період напівперетворення.
5. Кінетичні рівняння реакцій 1-го і 2-го порядку.
6. Константа швидкості реакції (1-го і 2-го порядків).
7. Залежність швидкості реакції від температури. Коефіцієнти Вант-Гоффа.
8. Температурний коефіцієнт швидкості реакції і його особливості для біохімічних процесів.
9. Енергія активації.
10. Рівняння Арреніуса.
11. Каталіз. Ферментативний каталіз.
12. Фітохімічні реакції.
13. Принцип ЛеШательє.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

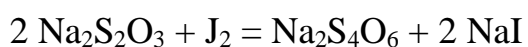
### **Робота № 1. Визначення константи швидкості реакції окислення калій йодиду персульфатом амонію**

Зручним об'єктом для вивчення кінетичних закономірностей в гомогенних системах є реакція окислення йодиду персульфату, що протікає у водному розчині. В якості йодиду використовується одна з наступних йодистих солей: KJ, NaJ, LiJ, NH<sub>4</sub>J. Окислювачем може бути або персульфат калію, персульфат натрію, або персульфат амонію. У загальному вигляді реакції між зазначеними речовинами можна записати так:



де символом Me позначений один з вищевказаних лужних металів.

Одним з продуктів реакції є вільний йод, що дозволяє легко вимірювати швидкість хімічної реакції. Простий і точний спосіб визначення кількості йоду, що утворився в ході реакції, полягає в додаванні до реакційної суміші заданої кількості тіосульфату натрію Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та визначення моменту фарбування розчину в присутності крохмалю. Тіосульфат натрію і йод реагують по реакції:



Ця реакція протікає миттєво, тому швидкість нейтралізації тіосульфату буде визначатися тільки швидкістю накопичення йоду в розчині, тобто швидкістю досліджуваної реакції окислення йодиду персульфатом. У той момент, коли тіосульфат натрію буде повністю нейтралізований, в розчині з'явиться вільний йод, який у присутності крохмалю дасть розчину синє забарвлення. Таким чином, кількість грам-еквівалентів тіосульфату натрію, доданого до реакційної суміші, дорівнює числу грам-еквівалентів йоду, що утворився до моменту появи синього забарвлення розчину, а отже, так само і

числу грам-еквівалентів йодиду і персульфату, що прореагували до цього моменту.

Реакція окислення йодиду персульфату, протікає у водному розчині за механізмом реакції першого порядку. Кінетичне рівняння реакції першого порядку, якщо реагують речовини беруться в однакових кількостях має вигляд:

$$K = \frac{2.3}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

Для визначення константи швидкості з досвіду необхідно знайти значення початкової концентрації «а» йоду, що виділився. Величина x відповідає певній кількості тіосульфату натрію, що додали до реакційної суміші.

### ***Мета роботи***

Навчитися визначати порядок реакції і розрахувати константу швидкості хімічної реакції. Визначити порядок та молекулярність реакції.

### ***Реактиви***

Дистильована вода, 0,05 N розчин тіосульфату натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , розчину йодистого калію KI 0,4 N, розчин персульфату амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 1% розчину крохмалю.

### ***Обладнання***

Бюретка, мірні колби на 100 і 50 мл, мірний циліндр на 25 мл і 50 мл, піпетка на 5 мл

***(Увага!!!)*** Перед початком виконання експериментів студент зобов'язаний уважно ознайомитися з методикою виконання експерименту і детально розповісти викладачеві засвоєний матеріал і порядок виконання дослідів. Тільки отримавши дозвіл викладача студент може приступити до роботи).

### ***Порядок виконання експерименту***

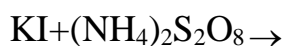
У бюретку залити 0,05 N розчин тіосульфату натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Відміряти 25 мл розчину йодистого калію KI 0,4 N і 25 мл розчину персульфата амонію

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Розчини злити і записати час початку досвіду. У чисту колбу відміряти циліндром 50 мл дистильованої води. На третій хвилині від початку досліду відібрати піпеткою 5 мл суміші і влити в колбу з дистильованою водою. Додати 3 краплі 1% розчину крохмалю (індикатор). Титрувати 0,05 N розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до знебарвлення. Кількість тіосульфату натрію (мл), який пішов на титрування, записати в таблицю. Провести титрування на п'ятій, десятій і т.д. хвилині (см, час, вказаний в таблиці). Увага! Останнє титрування дає значення початкової концентрації «а». Замість «х» підставляти у формулу кількість мл  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , що пішов на титрування 5 мл суміші відповідно до моментом часу.

**Таблиця з результатами:**

Час від початку досліду, хв.	Кількість мл 0,05 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\frac{a}{a-x}$	$\lg \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{2.3}{t} \lg \frac{a}{a-x}$
3				
5				
10				
15				
20				
30				
45				
60				
90				

Записати хімізм реакції і встановити порядок реакції за наявності надлишку KI.



Визначити константу швидкості для кожного значення часу:

$$K = \frac{2.3}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

$$K_5 =$$

$$K_1 =$$

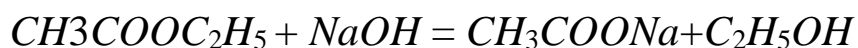
$$K_6 =$$

K<sub>2</sub>=K<sub>7</sub>=K<sub>3</sub>=K<sub>8</sub>=K<sub>4</sub>=K<sub>9</sub>=

Пояснити, чому в даному випадку порядок і молекулярної реакції не збігаються.

### **Робота 2. Вивчення швидкості реакції омилення складного ефіру**

**Мета роботи:** визначити константи швидкості реакції омилення складного ефіру, вивчити залежності швидкості цієї реакції від температури, обчислити енергію активації і константи в рівнянні Арреніуса. Як приклад реакції омилення складного ефіру береться реакція взаємодії оцтово-етилового ефіру з гідроксидом натрію:



Реакцію ведуть у водному розчині при невеликому надлишку лугу, протікає вона по другому порядку. Константу швидкості реакції другого порядку  $K$ ,  $\text{с}^{-1} \times (\text{моль/м}^3)^{-1}$ , можна обчислити за рівнянням:

$$K = \frac{V}{\tau(a-b)} \ln \frac{(a-X)b}{(b-X)a}$$

де:

$V$  – обсяг реагуючої суміші;

$a$  і  $b$  – початкові числа молей реагуючих речовин;

$X$  – спад числа молей  $a$  (відповідно  $b$ ) до моменту часу  $\tau$ .

Кількість реагентів визначають за допомогою титрування однакових проб розчином кислоти з точно встановленою концентрацією  $C_k$ .

Позначають через  $V_c$ ,  $V_t$  і  $V_\infty$  відповідно обсяги кислоти (в мл), що йде на нейтралізацію лугу в пробі до початку реакції, в момент  $\tau$  та по закінченні реакції. У такому випадку вихідне число молей лугу в пробі

$$a = V_0 \cdot C_k \cdot 10^{-3}$$

Так як на 1 моль ефіру витрачається при омиленні 1 моль луку, то вихідне число молей ефіру в пробі визначається різницею між початковою і кінцевою кількістю луку, тобто

$$b = (V_0 - V_\infty) \cdot C_K \cdot 10^{-3}$$

тобто

$$a - b = V_\infty \cdot C_K \cdot 10^{-3}$$

Число молей луку в пробі в момент  $\tau$  складе:

$$X = (V_0 - V_\tau) \cdot C_K \cdot 10^{-3}$$

Число молей ефіру в пробі у момент  $\tau$

$$b - X = (V_\tau - V_\infty) \cdot C_K \cdot 10^{-3}$$

Підставивши отримані вирази у вихідне рівняння, отримують нижче наведений вираз:

$$K = \frac{V}{V_\infty \cdot C_K \cdot \tau} \ln \frac{(V_0 - V_\infty) \cdot V_\tau}{(V_\tau - V_\infty) \cdot V_0}$$

де  $V$  - об'єм пробі, взятої для титрування, мл.

### **Методика виконання роботи**

Проводять дослід при кімнатній температурі. Для цього вливають в колбу 50 мл 1/40 н луку та 50 мл 1/60 н оцтово-етилового ефіру і ретельно збовтують. Момент зливання розчинів є моментом початку реакції. Помічають цей момент. Відразу після зливання розчинів і збовтування відбирають піпеткою на 10 мл першу пробу в колбу з 25 мл заздалегідь наливої холодної дистильованої води (для гальмування процесу омилення під час титрування) і титрують 0,01 н НС1 з фенолфталеїном. Для запобігання обертання поглинання  $\text{CO}_2$  лугом реакційна суміш повинна бути завжди добре закрита пробкою; її відкривають тільки на час відбору пробі. Беруть пробі через 5, 10, 15, 25, 40 хвилин від початку реакції і титрують їх, як першу. Проводять досвід при температурі на 15-20°C вище кімнатної. Для того, щоб довести реакцію до кінця і одержати значення  $V_\infty$ , в окремій колбі готують 100 мл реакційної суміші і нагрівають її на водяній бані при 50-60 °



С протягом години із зворотним холодильником (запобігають випаровування ефіру). Після цього відбирають пробу, охолоджують її і титрують, як описано вище. Для того, щоб переконатися в тому, що реакція дійшла до кінця, через 5-10 хвилин відбирають другу пробу, охолоджують, титрують. Результати титрування співпадають, якщо реакція дійсно дійшла до кінця.

Дослідні дані заносять у таблицю.

Таблиця 1. 1

Дослідні та розрахункові дані з кінетики омилення ефіру

τ <sub>мин</sub>	$T_1 = \quad , K$		$T_2 = \quad , K$	
	V 0,01 HCl н, м	$K_{T1}$	V 0,01 HCl н, мл	$K_{T2}$
0				
5				
10				
15				
25				
40				

Розраховують константи швидкості для кожного значення  $\tau$  (за основним рівнянням) і середнє значення  $K$  для кожної температури. Знаючи  $E^*$ , визначають константи рівняння Арреніуса. На підставі виконаної роботи роблять висновок про вплив температури на константу швидкості реакції, а також вказують отримані чисельні значення енергії активації і констант рівняння Арреніуса для вивчення реакції.

**Робота 3. Визначення константи рівноваги реакції взаємодії ферум (III) хлориду з калій йодидом**

**Мета роботи.** Визначити константу рівноваги реакції взаємодії ферум (III) хлориду з Калій йодидом при різних початкових концентраціях вихідних речовин. Ознайомити студентів з особливостями стійкого рівноважного стану гомогенних хімічних реакцій.

**Основні теоретичні положення.** З будь-якого початкового стану хімічна реакція протікає самочинно до певного стану, який відповідає стану хімічної рівноваги. Рівноважним називається такий термодинамічний стан системи, який не змінюється у часі при сталих зовнішніх умовах, причому ця незмінність не зумовлена протіканням будь-якого зовнішнього процесу. Стійка рівновага – це рівновага, при якій система, що була виведена із стану рівноваги, сама повертається в нього після припинення будь-якої зовнішньої дії.

*Головними ознаками стійкої рівноваги є:*

1. Незмінність рівноважного стану при збереженні зовнішніх умов сталими величинами.
2. Рухливість рівноваги, тобто самочинне відновлення рівноваги при припинення зовнішньої дії.
3. Динамічний характер рівноваги, тобто встановлення та збереження рівноваги внаслідок рівності швидкостей прямої та зворотної реакції.
4. Можливість підходу до стану рівноваги з двох протилежних боків.
5. Мінімальне значення вільної енергії і максимальне значення ентропії.

Кількісною характеристикою рівноважного стану є константа рівноваги, яка характеризує ступінь перетворення речовин при перебігу реакції.

Константа рівноваги хімічної реакції – це відношення добутку рівноважних числових характеристик продуктів реакції до добутку

рівноважних числових характеристик вихідних речовин, узятих у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні хімічної реакції.

В якості числових характеристик речовин використовують молярні концентрації, парціальні тиски або мольні частки речовин.

Константа рівноваги хімічної реакції не залежить від початкової концентрації вихідних і кінцевих речовин, але залежить від хімічної природи речовин і температури. Вона змінюється у широкому інтервалі значень.

$$0 < K < \infty.$$

Рівність константи рівноваги нулю або нескінченності значило б, що концентрації деяких речовин дорівнюють нулю або нескінченності. Перше для оборотної реакції неможливе, друге – немає фізичного сенсу.

Для гомогенної хімічної реакції  $aA + bB = dD + eE$  константу рівноваги можна записати різними способами:

1. Через рівноважні молярні концентрації речовин -  $C_{\text{рівн.і}}$

$$K_C = \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b}.$$

2. Через рівноважні парціальні тиски речовин –  $P_{\text{рівн.і}}$

$$K_P = \frac{P_D^d \cdot P_E^e}{P_A^a \cdot P_B^b}.$$

3. Через мольні частки –  $X_{\text{рівн.і}}$

$$K_X = \frac{X_D^d \cdot X_E^e}{X_A^a \cdot X_B^b}.$$

Константи рівноваги, виражені різними способами, пов'язані між собою.

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta v} = K_X (P_{\text{заг.}})^{\Delta v},$$

де  $\Delta v$  - зміна числа молів газів.

Залежність константи рівноваги реакції від температури описується рівнянням ізобари – ізохори

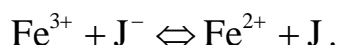
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{і} \quad \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}.$$

Вплив температури на константу рівноваги хімічної реакції залежить від знаку теплового ефекту реакції. Якщо  $\Delta H > 0$ , то з ростом температури збільшується константа рівноваги. При  $\Delta H < 0$  з ростом температури константа рівноваги зменшується. Якщо  $\Delta H = 0$ , то температура не впливає на величину константи рівноваги.

Константа рівноваги реакцій має велике практичне значення. Знаючи її величину, можна розрахувати вихід продуктів, визначити напрям реакції і шляхи збільшення виходу продуктів. Якщо  $K > 1$ , вихід продуктів наближається до 100 %, рівновага зміщена праворуч. Якщо  $K < 1$ , вихід продуктів наближається до 0 %, рівновага зміщена ліворуч. У даній роботі досліджується рівновага хімічної реакції



В йонному вигляді рівняння реакції можна записати наступним чином



**Лабораторне устаткування та реактиви.** Бюретки ємкістю 25 см<sup>3</sup> і 50 см<sup>3</sup>, мірні колби ємкістю 100 см<sup>3</sup>, мірні піпетки ємкістю 10 см<sup>3</sup>, розчини KJ, FeCl<sub>3</sub> (0,02M), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,01M) і крохмалю.

**Порядок виконання роботи.** У три пронумеровані мірні колби за допомогою бюретки ємкістю 50 см<sup>3</sup> налити по 40 см<sup>3</sup> розчину KJ. Потім у колбу №1 з бюретки ємкістю 50 см<sup>3</sup> додати 30 см<sup>3</sup> розчину FeCl<sub>3</sub> і довести об'єм розчину дистильованою водою до 100 см<sup>3</sup>. Щільно закрити колбу пробкою, швидко перемішати розчин і зафіксувати час його приготування. У колби №2 і №3 відповідно додати 35 і 40 см<sup>3</sup> розчину FeCl<sub>3</sub> і довести об'єм до 100 см<sup>3</sup> дистильованою водою. Колби закрити пробками, швидко

перемішати і зафіксувати час приготування розчинів. Розчини готувати з інтервалом у часі 3 – 5 хвилин. Через 10 хвилин після приготування розчинів пронумерованими мірними піпетками відібрати першу пробу з кожного розчину. Потім проби відбирати через 30, 40, 50 хвилин від часу приготування розчинів. За час відбору проби вважати момент зливу розчину з піпетки у колбу для титрування. Час відбору проби відмічати з точністю до хвилини. Одразу ж після відбору першої проби відтитрувати йод, що виділився у результаті реакції, 0,01М розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  додавати до блідо-жовтого забарвлення аналізованого розчину. Потім додати кілька крапель розчину крохмалю і до титрувати аналізуємий розчин до зникнення синього кольору. Блідо-синє забарвлення розчину, що може з'явитися через деякий час після закінчення титрування, не враховується. Піпетку перед відбором проби треба промити розчином, що аналізують. Якщо результати двох останніх титрувань проби, взятої з однієї колби, будуть відрізнятися на 0,2 – 0,4 мл, то можна вважати, що наступила рівновага. Отримані експериментальні дані занести в табл. 1.

Таблиця 1

## Експериментальні дані титрування

№ п/п	Час від початку дослідку, хв.	Об'єм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витрачений на титрування $\text{I}_2$ , см <sup>3</sup>		
		Колба №1	Колба №2	Колба №3
1	10			
2	30			
3	40			
4	50			

### Обробка експериментальних даних

1. Розрахувати початкову концентрацію вихідних речовин KJ і  $\text{FeCl}_3$  в реакційній суміші за рівняннями

$$C_{\text{Fe}^{3+}, \text{сум.}} = \frac{C_{0, \text{FeCl}_3} \cdot V_{\text{FeCl}_3}}{V_{\text{сум.}}};$$

$$C_{\text{J}^-, \text{сум.}} = \frac{C_{0, \text{KJ}} \cdot V_{\text{KJ}}}{V_{\text{сум.}}},$$

де  $C_{0, \text{FeCl}_3}$  і  $C_{0, \text{KJ}}$  - відповідно початкові концентрації розчинів  $\text{FeCl}_3$  і KJ, моль/л;  $V_{\text{FeCl}_3}$  і  $V_{\text{KJ}}$  - відповідно об'єми розчинів  $\text{FeCl}_3$  і KJ, взятих для приготування реакційної суміші,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{сум.}}$  - загальний об'єм реакційної суміші,  $\text{см}^3$ .

2. Визначити концентрації йоду в ході реакції, а також рівноважну концентрацію йоду за рівнянням

$$C_{\text{J}} = \frac{C_{0, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V},$$

де  $C_{0, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  - початкова концентрація розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , моль/л,  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  - об'єм  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , який витрачено на титрування аналізованої проби,  $\text{см}^3$ ;  $V$  - об'єм проби, взятої для аналізу,  $\text{см}^3$ .

3. Визначити рівноважну концентрацію  $\text{FeCl}_2$  для трьох розчинів

$$C_{\text{Fe}^{2+}, \text{рівн.}} = C_{\text{J}, \text{рівн.}}$$

Рівноважна концентрація йонів  $\text{Fe}^{2+}$  буде такою ж, як і рівноважна концентрація йоду.

4. Розрахувати рівноважні концентрації  $\text{FeCl}_3$  і KJ за рівняннями

$$C_{\text{Fe}^{3+}, \text{рівн.}} = C_{\text{Fe}^{3+}, \text{сум.}} - C_{\text{Fe}^{2+}, \text{рівн.}},$$

$$C_{\text{J}^-, \text{рівн.}} = C_{\text{J}^-, \text{сум.}} - C_{\text{J}, \text{рівн.}}$$

Розрахункові дані записати у табл. 2.2.

5. Розрахувати константу рівноваги реакції для трьох розчинів різних концентрацій

$$K_C = \frac{C_{\text{Fe}^{2+},\text{рівн.}} \cdot C_{\text{J},\text{рівн.}}}{C_{\text{Fe}^{3+},\text{рівн.}} \cdot C_{\text{J}^-, \text{рівн.}}}$$

6. Побудувати графік залежності концентрації йоду від часу, визначити момент, коли настає хімічна рівновага.

Таблиця 2

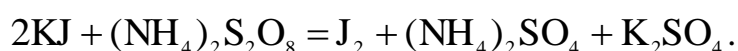
Початкові і рівноважні концентрації речовин у реакційній суміші

№ проби	Концентрації речовин					
	$C_{\text{Fe}^{3+},\text{сум.}}$	$C_{\text{J}^-, \text{сум.}}$	$C_{\text{J},\text{рівн.}}$	$C_{\text{Fe}^{2+},\text{рівн.}}$	$C_{\text{Fe}^{3+},\text{рівн.}}$	$C_{\text{J}^-, \text{рівн.}}$
1						
2						
3						

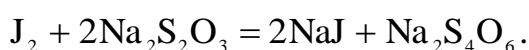
#### **Робота 4. Вивчення впливу температури на швидкість хімічної реакції**

**Мета роботи.** Вивчити вплив температури на швидкість реакції, визначити енергію активації, температурний (декадний) коефіцієнт швидкості реакції та сталу рівняння Арреніуса.

У даній роботі вивчається вплив температури на швидкість реакції окислення йонів йоду йонами персульфату.



Визначити кінець цієї реакції важко. Тому до реагуючої суміші додають Натрій тіосульфату та крохмаль. Доки в системі залишається Натрій тіосульфату, він відновлює йод до йонів йоду за реакцією



Коли весь Натрій тіосульфату прореагує (реакція йде дуже швидко), йод, що виділяється у ході реакції, утворює з крохмалем речовину, забарвлену у синій колір. Тому швидкість реакції визначають за зміною концентрації  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**Лабораторне устаткування та реактиви.** Термостат, секундомір, бюретки ємкістю  $50\text{см}^3$ , розчини  $\text{KJ}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , крохмалю.

**Порядок виконання роботи.** У широку пробірку налити за допомогою бюреток  $10\text{см}^3$  розчину  $\text{KJ}$  і  $20\text{см}^3$  розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . У вузьку пробірку налити  $10\text{см}^3$  розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  і  $20\text{см}^3$  розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Помістити пробірки у термостат і за допомогою контактного термометра задати певну температуру (приблизно  $20 - 25^\circ\text{C}$  або  $293 - 298\text{K}$ ). Коли температура в термостаті досягне потрібної величини, вилити вміст вузької пробірки у широку і одночасно увімкнути секундомір. В момент забарвлення суміші у синій колір зупинити секундомір, помітити час протікання реакції і температуру (з точністю до  $0,1$  градуса).

Повторити дослід 5 – 6 разів зберігаючи об'єми реагуючих речовин сталими, але кожного разу підвищуючи температуру в термостаті на 2 – 3 градуси. Отримані експериментальні дані занести до табл. 3.

Таблиця 3

Дані по впливу температури на швидкість реакції

№ досліду	$t^\circ, \text{C}$	$T, \text{K}$	$\frac{1}{T}$	$\tau, \text{c}$	$V$	$\lg V$	$\gamma$
1							
...							
6							



### Обробка експериментальних даних

1. Визначити концентрацію Натрій тіосульфату у реакційній суміші за рівнянням

$$C_o \cdot V_o = C_{см} \cdot V_{см},$$

де  $C_o$  - початкова концентрація розчину  $Na_2S_2O_3$ , моль/дм<sup>3</sup>;

$V_o$  - об'єм  $Na_2S_2O_3$ , що взятий для дослідів, см<sup>3</sup>;

$C_{см}$  - концентрація  $Na_2S_2O_3$  у суміші, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_{см}$  - об'єм реакційної суміші, см<sup>3</sup>.

2. Визначити швидкість реакції при кожній температурі за рівнянням

$$V = \frac{C_{см, Na_2S_2O_3}}{\tau},$$

де  $V$  - швидкість реакції, моль/дм<sup>3</sup>·с;  $\tau$  - час протікання реакції (від початку до появи синього коліру), с.

Одержані результати занести до табл. 7.1.

2. Побудувати графік у координатах  $\lg V = f(1/T)$  (рис.4.1). Відповідно до рівняння Арреніуса, на графіку спостерігається прямолінійна залежність, з якої можна знайти енергію активації і сталу Арреніуса.

З рівняння Арреніуса, якщо використати десяткові логарифми, будемо мати  $\lg V = \lg B - \frac{E}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}$ ;  $E = 2,3 \cdot R \cdot \text{tg} \alpha$  (Дж/моль), де  $\alpha$  – кут нахилу прямої на графіку.

$$\text{tg} \alpha = \frac{AB}{AC} = \frac{\lg V_2 - \lg V_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}.$$

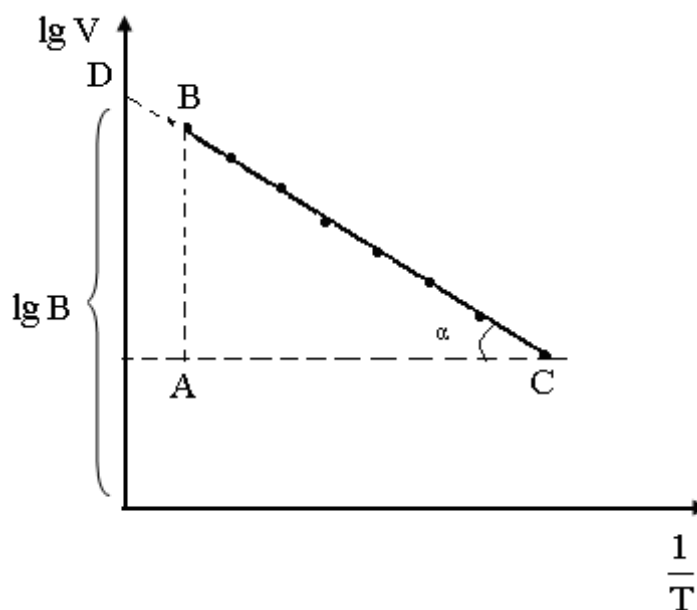


Рис. 15. Залежність логарифма швидкості реакції від зворотної температури

Точка перетину прямої з віссю ординат (D) дає відрізок, що дорівнює логарифму сталої Арреніуса  $\lg B$ .

3. Визначити температурний коефіцієнт швидкості реакції за рівнянням

$$\lg \gamma = \frac{10(\lg V_2 - \lg V_1)}{T_2 - T_1} = F; \quad \gamma = \text{anti lg } F ,$$

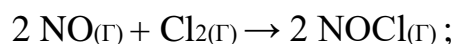
де  $V_1$  і  $V_2$  - швидкості реакції за температур  $T_1$  і  $T_2$  відповідно.

## ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ

1. У скільки разів зміниться швидкість хімічної реакції  $\text{NO}_{(\Gamma)} + \text{Cl}_{2(\Gamma)} \rightarrow \text{NOCl}_{(\Gamma)}$ , якщо концентрацію NO збільшити в 2рази?

$[\text{NO}]_2 = 2 [\text{NO}]_1;$     1) Запишемо рівняння реакції

$$\frac{V_2}{V_1} = ?$$



- 2) Залежність швидкості реакції від концентрації  
3) Виражається законом діючих мас:

$$V_1 = k [\text{NO}]_1^2 \cdot [\text{Cl}_2];$$

4) Після збільшення концентрації NO рівняння

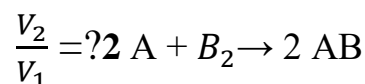
$$\text{має вид: } V_2 = k [2 \text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2];$$

*Відповідь:* швидкість збільшиться в 4рази.

2. Як зміниться швидкість реакції  $\text{A} + \text{B}_2 \rightarrow \text{AB}$ , яка проходить у закритій посудині, якщо тиск у системі збільшити в 5 раз?

$$\frac{P_2}{P_1} = 5$$

Запишемо рівняння реакції:



- 2) В закритій посудині тиск може збільшитися в результаті збільшення концентрації. Якщо тиск збільшується в 5раз, то концентрація збільшиться в 5раз.
- 3) залежність швидкості реакції від концентрації виражається законом діючих мас. До підвищення тиску:  $V_1 = k[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$ ;
- 4) Після збільшення тиску і, відповідно,

збільшення концентрації рівняння має вигляд:

$$V_2 = k [5 A]^2 \cdot [5B];$$

5) Знаходимо зміну швидкості:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k[5A]^2 \cdot [5B]}{k[A]^2 \cdot [B]} = \frac{5^2 \cdot 5}{1} = 125$$

*Відповідь:* швидкість збільшиться в 125разів.

3. У скільки разів зміниться швидкість реакції  $\text{NO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightarrow \text{NOCl}(\text{г})$ , якщо тиск у системі зменшити в 4 рази?

$P_1 = 4P_2$	1) Запишемо рівняння реакції:
$\frac{V_2}{V_1} = ?$	$2 \text{NO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NOCl}(\text{г});$
	2) Якщо тиск зменшується в 4рази, то концентрація теж зменшиться в 4рази.
	3) Залежність швидкості реакції від концентрації описується законом діючих мас. До збільшення тиску:
	$V_1 = k[A]^2 \cdot [B];$
	4) Після збільшення тиску і, відповідно, збільшення концентрації рівняння має вид:
	$V_2 = k [1/4 A]^2 \cdot [1/4 B];$
	5) Знаходимо зміну швидкості:
	$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k[1/4 \cdot A]^2 \cdot [1/4 \cdot B]}{k[A]^2 \cdot [B]} = \frac{0,25^3}{1} = 0,0156$

*Відповідь:* швидкість зменшиться в  $1 / 0,0156$  рази, тобто в 64 рази.

4. Константа швидкості реакції  $\text{C} + 2\text{D} \rightarrow \text{K}$  складає  $0,4 \text{ л}^2/\text{моль} \cdot \text{сек}$ . Концентрація речовини  $\text{C} = 3 \text{ моль/л}$ , а речовини  $\text{D} = 4 \text{ моль/л}$ . Вирахувати швидкість прямої реакції.

$$[C] = 3 \text{ моль/л}$$

$$[D] = 4 \text{ моль/л}$$

$$k = 0,4 \text{ л}^2/\text{моль} \cdot$$

$$V = ?$$

1) Запишемо рівняння реакції:  $C + 2D \rightarrow K$

2) Залежність швидкості реакції від концентрації описується законом діючих мас:

$$V = k [C] \cdot [D]^2$$

3) Підставляємо дані з задачі та вираховуємо

$$\text{швидкість: } V = 0,4 \cdot 3 \cdot 4 = 4,8 \text{ моль/сек.}$$

*Відповідь:* швидкість реакції 4,8 моль/сек.

5. Константа швидкості розпаду пеніциліну при  $36^\circ\text{C}$  дорівнює  $6 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ , а при  $41^\circ\text{C}$  –  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ . Вирахувати температурний коефіцієнт реакції.

$$k(36^\circ\text{C}) = 6 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$$

$$k(41^\circ\text{C}) = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1};$$

$$\gamma = ?$$

1) Використаємо правило Вант – Гоффа:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{t(2)-t(1)}{10}}$$

$$\text{звідси } \gamma^{\frac{41-36}{10}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-5}}{0,6 \cdot 10^{-5}} = 2$$

$$\gamma^{0,5} = 2; \gamma = 4$$

*Відповідь:*  $\gamma = 4$ .

6. У скільки разів збільшиться швидкість реакції, якщо температуру підвищити на  $30^\circ\text{C}$  ( $\gamma = 3$ )?

$$\Delta t = 30^\circ\text{C}$$

$$\gamma = 3$$

1) Залежність швидкості реакції від температури описується правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{V_2}{V_1} = ? \frac{V(t_1)}{V(t_2)} = \gamma^{\frac{t(2)-t(1)}{10}}$$

2) Підставляємо дані з умови задачі:

$$\frac{Vt(2)}{V(t(1))} = \gamma^{\frac{30}{10}} = 3^3 = 81$$

Відповідь: 81раз.

7. При збільшенні температури на 20<sup>0</sup>С швидкість реакції збільшилась в 16 разів. Вирахувати температурний коефіцієнт реакції.

$\Delta t = 20^{\circ}\text{C}$  $V_2 = 16V_1$ <hr style="border: 0.5px solid black;"/> $\gamma = ?$	<p>1) Залежність швидкості реакції від температури виражається правилом Вант-Гоффа:</p> $\frac{Vt(2)}{V(t(1))} = \gamma^{\frac{t(2)-t(1)}{10}}$ <p>2) Підставляємо дані з умови задачі:</p> $\frac{Vt(2)}{Vt(1)} = \gamma^{\frac{20}{10}}; 16 = \gamma^2, \gamma = 4$
---	---

Відповідь:  $\gamma = 4$

8. У скільки разів зміниться швидкість реакції, якщо температура в ході реакції змінилась с 18<sup>0</sup>С до 38<sup>0</sup>С, а температурний коефіцієнт дорівнює 3?

$t_1 = 18^{\circ}\text{C}$  $t_2 = 38^{\circ}\text{C}$  $\gamma = 3$ <hr style="border: 0.5px solid black;"/> $\frac{V_2}{V_1} = ?$	<p>1) Залежність швидкості реакції від температури описується правилом Вант-Гоффа:</p> $\frac{Vt(2)}{V(t(1))} = \gamma^{\frac{t(2)-t(1)}{10}}$ <p>2) Підставляємо дані з умови задачі:</p> $\frac{Vt(2)}{V(t(1))} = 3^{\frac{38-18}{10}} = 3^2 = 9$
--	---

Відповідь: 9 разів.

9. Час розкладання половини оцтово-етилового ефіру ( $C^0 = 0,025$  моль/л) лугом ( $C^0 = 0,050$  моль/л) дорівнює 6,81 хв. Визначити час розкладання ефіру на 80 %. Реакція має другий порядок.

Дано:

$$C_e^0 = 0,025 \text{ моль/л}$$

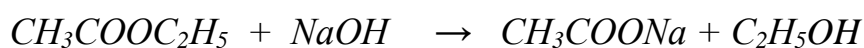
$$C_n^0 = 0,050 \text{ моль/л}$$

$$t_{1/2} = 681 \text{ хв}$$

$$\beta = 0,8$$

$$n = 2$$

**Розв'язання**



$t = 0$	0,025	0,050
$t_{1/2} = 6,81$	$0,025 - 0,025 \cdot 1/2$	$0,050 - 0,025 \cdot 1/2$
$t = ?$	$0,025 - 0,025 \cdot 0,8$	$0,050 - 0,025 \cdot 0,8$

При розрахунку поточної концентрації слід врахувати, що по рівнянню реакції початкові речовини реагують в співвідношенні 1 : 1, тому у будь-який момент часу кількість ефіру і лугу, що прореагували однакова. Можна розрахувати константу рівноваги з даних другої строчки, тобто через 6,81 хвилин від початку реакції.

$$K = \frac{1}{t(C_e^0 - C_n^0)} \cdot \left( \ln \frac{C_e}{C_n} - \ln \frac{C_e^0}{C_n^0} \right) = \frac{1}{6,81(0,025 - 0,050)} \left( \ln \frac{0,0125}{0,0375} - \ln \frac{0,025}{0,050} \right) =$$

$$= 2,38 \text{ хв}^{-1} (\text{ммоль/л}^{-1})$$

За розрахованим значенням константи, з цього ж рівняння знаходиться час, протягом якого прореагує 80 % ефіру, тобто (дані третього рядка).

$$t = \frac{1}{2,38(0,025 - 0,050)} \left( \ln \frac{0,050}{0,030} - \ln \frac{0,025}{0,050} \right) = 18,5 \text{ х}$$

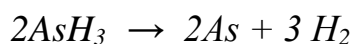
10. При  $310^{\circ}\text{C}$   $\text{AsH}_3$  (газ) розкладається з утворенням твердого миш'яку і водню. Під час реакції тиск в системі змінюється таким чином:

t, годин	0	2,5	5,5	6,5	8,0
P, мм.рт.ст.	733	767	806	818	835

Показати, що реакція є реакцією першого порядку і обчислити константу швидкості.

### Розв'язання

Для підтвердження порядку реакції використовуємо графічний метод, за яким залежність  $\ln P$  від  $t$  має бути лінійною. Під логарифмом знаходиться поточний тиск початкового компонента  $\text{AsH}_3$ . В той же час в таблиці даний тиск в системі, тобто загальний тиск, що складається з початкового  $\text{AsH}_3$  і  $\text{H}_2$ , тому виходить із загального тиску виділити тиск  $\text{AsH}_3$



	газ	ТВ	газ
t = 0	$P^0$		0
t	$P^0 - x$		$3/2x$

$$P_{\text{заг.}} = (P^0 - x) + \frac{3}{2}x = P^0 + 0,5x$$

$$x = \frac{P_{\text{заг.}} - P^0}{0,5} = 2P_{\text{заг.}} - 2P^0$$

Звідси поточний тиск  $\text{AsH}_3$ :

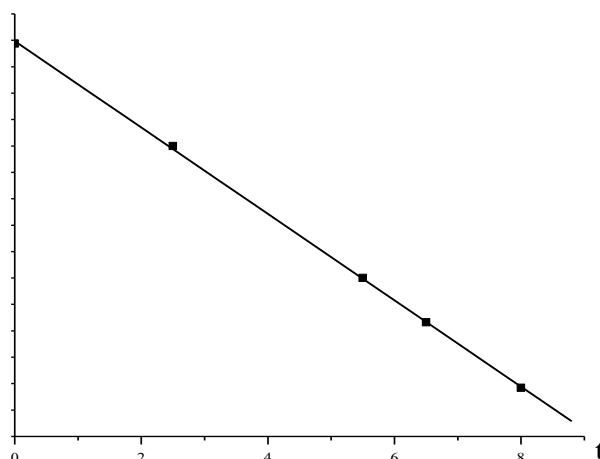
$$P_{\text{AsH}_3} = P^0 - x = P^0 - (2P_{\text{заг.}} - 2P^0) = 3P^0 - 2P_{\text{заг.}}$$

$$P^0 = 733 \text{ мм.рт.ст. при } t = 0.$$

Дані поточного тиску заносимо в таблицю, будуємо графік  $\ln P = f(t)$

t, година	0	2,5	5,5	6,5	8,0
$P_{\text{AsH}_3}$ , м.рт.ст.	733	665	587	563	529
$\ln P_{\text{AsH}_3}$	6,597	6,500	6,357	6,333	6,271





Константу швидкості можна знайти з графіка, оскільки  $\ln P = -Kt + const \Rightarrow -K = tg \alpha$ .

$$tg \alpha = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{6,271 - 6,597}{8 - 0} = -0,041$$

$$K = 0,041 \text{ д}^{-1}$$

11. Визначити порядок реакції:  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ , якщо при постійній температурі в одному досліді початковий тиск CO знизився з 787 до 688 мм.рт.ст. за 10 хвилин, а в іншому з 535 до 468 мм.рт.ст. за цей же час.

**Дано:**

$$P_1^0 = 787 \text{ мм.рт.ст.}$$

$$P_1 = 688 \text{ мм.рт.ст.}$$

$$\Delta t_1 = \Delta t_2 = 10 \text{ хв.}$$

$$P_2^0 = 535 \text{ мм.рт.ст.}$$

$$P_2 = 468 \text{ мм.рт.ст.}$$

$$n = ?$$

**Розв'язання**

В даному випадку порядок можна визначити методом початкових швидкостей:

$$v_i^0 = \frac{dC_i}{dt} \approx \frac{\Delta C_i}{\Delta t},$$

$$v_1^0 = \frac{787 - 688}{10} = 9,9 \frac{\text{мм.рт.ст.}}{\text{хв}},$$

$$v_2^0 = \frac{535 - 468}{10} = 6,7 \frac{\text{мм.рт.ст.}}{\text{хв}},$$

$$n = \frac{\ln(v_1^0 / v_2^0)}{\ln(P_1^0 / P_2^0)} = \frac{\ln(9,9 / 6,7)}{\ln(787 / 535)} = 1.$$

12. При вивченні реакції  $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  при початковому тиску NO і  $\text{H}_2$  рівних  $4,72 \cdot 10^4 \text{ Па}$  в першому досвіді і  $2,69 \cdot 10^4 \text{ Па}$  в другому половина речовини прореагувала за 81 з і 239 з відповідно. Визначити порядок реакції.

**Дано:**

$$P_1^0(\text{NO}) = P_1^0(\text{H}_2) = 4,72 \text{ Па}$$

$$P_2^0(\text{NO}) = P_2^0(\text{H}_2) = 2,69 \text{ Па}$$

$$t_{1/2}^1 = 81 \text{ с} \quad t_{1/2}^2 = 239 \text{ с}$$

$$a_1 = a_2 = 1/2$$

$$n = ?$$

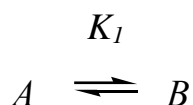
**Розв'язання**

Оскільки в обох дослідах частка речовини, що не прореагувала, однакова, то порядок визначимо за рівнянням:

$$n = 1 + \frac{\ln(t_2 / t_1)}{\ln(P_1^0 / P_2^0)} = 1 + \frac{\ln \frac{239}{81}}{\ln \frac{4,72 \cdot 10^4}{2,69 \cdot 10^4}} = 3.$$

В даному випадку отриманий загальний порядок реакції, оскільки початковий тиск узятий в стехіометричному співвідношенні.

13. Для оборотної газофазної реакції



$K_2$

початковий тиск  $A$  і  $B$  відповідно дорівнюють  $1,33 \cdot 10^4$  Па і 0. Через 10 хвилин після початку реакції  $P_A = 5,3 \cdot 10^3$  Па. Визначити значення  $P_A$  і  $P_B$  через 40 хвилин після початку реакції  $\frac{K_1}{K_2} = 3$ . Знайти  $K_1$  і  $K_2$ .

Дано:

$$P_A^0 = 1,33 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

$$P_B^0 = 0$$

$$t_1 = 10 \text{ хв}$$

$$P_{1A} = 5,3 \cdot 10^3 \text{ Па}$$

$$t_2 = 20 \text{ хв}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = 3$$

$$P_{2(A)} = ? \quad P_{2(B)} = ? \quad K_1 = ? \quad K_2 = ?$$

### Розв'язання

Представимо дані завдання таким чином:



$K_2$

$$t = 0 \quad P_A^0 \quad 0$$

$$t_1 = 10 \text{ хв.} \quad P_A^0 - x_1 \quad x_1$$

$$t_2 = 20 \text{ хв.} \quad P_A^0 - x_2 \quad x_2$$

$$t = \infty \text{ (рівноважне)} \quad P_A^0 - x_{\text{рівн.}} \quad x_{\text{рівн.}}$$

Для знаходження констант швидкостей прямої і зворотної реакцій використовуємо систему рівнянь (5.19) і (5.20).

$$\begin{cases} K_1 + K_2 = \frac{1}{t_1} \ln \frac{x_{\text{рівн.}}}{x_{\text{рівн.}} - x_1} \\ \frac{K_1}{K_2} = 3 \end{cases}$$

Перше з рівнянь може бути віднесено до 10 хвилин від початку реакції.

За умов

$$P_{1A} = P_A^0 - x_1 = 1,33 \cdot 10^4 - x_1 = 5,3 \cdot 10^3, \text{ звідки}$$

$$x_1 = 1,33 \cdot 10^4 - 0,53 \cdot 10^4 = 0,80 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$

$x_{\text{рівн.}}$  можна знайти за законом діючих мас, з константи рівноваги, яка

$$\text{дорівнює } K_p = \frac{K_1}{K_2}.$$

$$K_p = \frac{P_{B(\text{рівн.})}}{P_{A(\text{рівн.})}} = \frac{x_{\text{рівн.}}}{P_A^0 - x_{\text{рівн.}}} = \frac{x_{\text{рівн.}}}{1,33 \cdot 10^4 - x_{\text{рівн.}}} = 3, \text{ звідки } x_{\text{рівн.}} = 1,00 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Складаємо систему рівнянь

$$\begin{cases} K_1 + K_2 = \frac{1}{10} \ln \frac{1,00 \cdot 10^4}{1,00 \cdot 10^4 - 0,80 \cdot 10^4} = 0,16 \\ \frac{K_1}{K_2} = 3 \end{cases}$$

$$K_1 = 0,12 \text{ хв.}^{-1}; \quad K_2 = 0,04 \text{ хв.}^{-1}.$$

Тиск А через 20 хвилин рівно  $P_A^0 - x_2$ ;

$x_2$  знаходимо по рівнянню (5.21)

$$x = x_{\text{рівн.}} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] = 1,00 \cdot 10^4 [1 - e^{-0,16 \cdot 20}] = 0,96 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

$$P_{2(A)} = 1,33 \cdot 10^4 - 0,96 \cdot 10^4 = 0,37 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$

Речовини В утворилося стільки ж, скільки витратилося речовини А, тобто  $P_{2(B)} = 0,96 \cdot 10^4 \text{ Па.}$

14. В умовах ацетолізу  $\beta$ -D-глюкопіранози (А), разом з пентаацетатом D-глюкопіранози (В) утворюється також деяка кількість продукту (С). Через 20 хвилин від початку реакції залишилося від одного моля А 0,845 моль. При цьому утворилося 0,012 моль речовини С. Розрахувати  $K_1$  і  $K_2$ .

**Дано:**

$$a = 1 \text{ моль}$$

$$a - x = 0,845 \text{ моль}$$

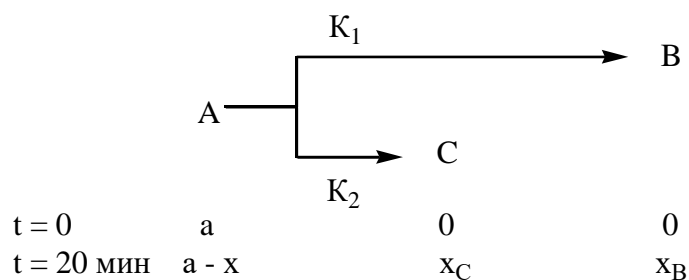
$$t = 20 \text{ хвилин}$$

$$\underline{x_c = 0,012 \text{ моль}}$$

$$K_1=? \quad K_2=?$$

### Розв'язання

Реакція є паралельною



Для знаходження  $K_1$  і  $K_2$  треба вирішити систему рівнянь

$$\begin{cases} K_1 + K_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \\ \frac{K_1}{K_2} = \frac{x_B}{x_C} \end{cases}$$

$$a - x = 0,845 \Rightarrow x = a - 0,845 = 1 - 0,845 = 0,155 \text{ моль}$$

$$x = x_C + x_B \Rightarrow x_B = x - x_C = 0,155 - 0,012 = 0,143 \text{ моль}$$

$$\begin{cases} K_1 + K_2 = \frac{1}{20} \ln \frac{1}{0,845} = 8,42 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1} \\ \frac{K_1}{K_2} = \frac{0,143}{0,012} = 12 \end{cases}$$

$$K_1 = 12 K_2$$

$$K_1 + K_2 = 13 K_2 = 8,42 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2 = 0,65 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$$

$$K_1 = 7,77 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$$

## ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ

- 1) У скільки разів зміниться швидкість хімічної реакції  $N_2(\Gamma) + H_2(\Gamma) \rightarrow NH_3(\Gamma)$  якщо концентрацію  $N_2$  збільшити в 2 рази? *(Відповідь: 8разів)*
- 2) Як зміниться швидкість реакції  $C_2 + D \rightarrow CD$ , яка протікає в закритій посудині, якщо тиск в системі збільшити в 4 рази? *(Відповідь: збільшиться в 64рази)*
- 3) Як зміниться швидкість хімічної реакції  $SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$ , якщо концентрацію кисню зменшити в 2 рази? *(Відповідь: зменшиться в 2 рази)*
- 4) У скільки разів зміниться швидкість реакції  $CO(\Gamma) + O_2(\Gamma) \rightarrow CO_2(\Gamma)$ , якщо тиск в системі зменшити в 3рази? *(Відповідь: швидкість зменшиться в 27раз)*
- 5) Константа швидкості реакції ацилування толуолсульфогідразиду етиловим ефіром щавлевої кислоти при  $30^\circ C$  дорівнює  $2,34 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Обчислити початкову швидкість цієї реакції, якщо вихідні концентрації реагентів однакові і складають  $0,05 \text{ моль / л}$ . *(Відповідь:  $0,00585 \text{ моль/л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ )*
- 6) У скільки разів збільшиться швидкість реакції, якщо температуру підвищити на  $40^\circ C$  ( $\gamma = 3$ )? *(Відповідь: у 265разів)*
- 7) При збільшенні температури на  $30^\circ C$  швидкість реакції збільшилася в 27 разів. Обчислити температурний коефіцієнт реакції. *(Відповідь:  $\gamma = 3$ ).*
- 8) У скільки разів зміниться швидкість реакції, якщо температура в ході реакції змінилася з  $250^\circ C$  до  $550^\circ C$ , а температурний коефіцієнт дорівнює 2? *(Відповідь: 8разів)*

## ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

1. Хімічна кінетика - це наука, яка
- \*встановлює закони, згідно з якими можна визначити швидкість хімічних реакцій і вплив різних чинників на механізм реакцій*
  - визначає загальні закономірності протікання хімічних реакцій*
  - встановлює закони, згідно з якими можна визначити швидкість хімічних реакцій і можливість їх протікання*
  - встановлює закони, згідно з якими можна визначити вплив різних чинників на механізм хімічних реакцій*
  - встановлює можливість і напрям хімічних реакцій*
2. Емпіричне правило, згідно з яким швидкість хімічної реакції збільшується в 2-4 рази при підвищенні температури на кожні 10 С, сформулював
- \*Вант-Гоффа*
  - Оствальд*
  - Гесс*
  - Генрі*
  - Арреніус*
3. Збільшення енергії активації:
- \*зменшує швидкість хімічної реакції*
  - збільшує швидкість хімічної реакції*
  - сприяє утворенню активного комплексу*
  - не впливає на швидкість хімічної реакції*
32. Для точного обчислення константи швидкості реакції за величиною енергії активації застосовується стеричний фактор, що враховує:
- \*Взаємну орієнтацію реагуючих молекул*
  - Хімічні властивості взаємодіючих з'єднань*
  - Концентрацію реагуючих речовин*
  - Температуру реакційної суміші*
  - Будова молекул взаємодіючих з'єднань*
33. За якою величиною порівнюють швидкості хімічних реакцій:
- \*За величиною констант швидкості хімічної реакції*
  - За величиною швидкості хімічної реакції;*
  - За часом закінчення реакції;*
  - За зміною концентрації реагуючих речовин;*
  - За зміною концентрації продуктів реакції.*
34. Вкажіть рівняння, яке характеризує період напівперетворення реакції I порядку:
- \* $t_{1/2} = \ln 2 / K$*
  - $t_{1/2} = 3 / 2K C_0$*
  - $t_{1/2} = 1 / (K C_0)$*
  - $t_{1/2} = C_0 / (2KT)$*
  - $t_{1/2} = C / v$*
35. Залежність константи швидкості розкладу біологічно активних речовин від температури визначається рівнянням ...

4. Порядок хімічної реакції визначається графічним методом залежності концентрації від часу:
- \*за рівнянням Нернста
  - за значенням константи швидкості хімічної реакції
  - за значенням ізотонічного коефіцієнта Вант-Гоффа
  - за рівнянням Арреніуса
5. Енергія активації - це:
- \*надлишкова енергія молекул, яка приводить їх до хімічної взаємодії
  - енергія молекул, яка вступили в хімічну взаємодію
  - енергія молекул, яка знаходяться в певній кількості речовини
  - енергія молекул, які вступили в хімічну взаємодію після реакції
  - надлишкова енергія системи
6. Порядок хімічної реакції для даної речовини може бути визначений
- \*як число, що дорівнює показнику ступеня, в якому концентрація цієї речовини входить до рівняння хімічної реакції
  - як число, що дорівнює показнику натурального логарифма, в якому концентрація цієї речовини входить до рівняння хімічної реакції
  - як число молекул речовини, в якому концентрація цієї речовини входить до рівняння хімічної реакції
  - як число молекул речовин, які утворюються відповідно до рівняння хімічної реакції
- \*Арреніуса
  - Нернста
  - Менделєєва-Клапейрона
  - Ленгмюра
  - Фрейндліха
36. Якщо один з реагентів, що беруть участь в бімолекулярній реакції, взятий у великому надлишку, то порядок реакції буде:
- \*псевдоперший
  - визначатися по речовині, взятій в надлишку;
  - дорівнювати молекулярній
  - буде більше молекулярної
  - третій
37. Швидкість хімічної реакції не залежить від концентрації реагуючих речовин. Який порядок даної реакції?
- \*нульовий
  - перший
  - другий
  - третій
  - дробний
38. Які одиниці вимірювання енергії активації?
- \*Дж / моль
  - Дж
  - Дж / м<sup>2</sup>
  - Дж / К
  - Ккал
39. З яким значенням енергії активації хімічна реакція при інших рівних умовах відбувається повільніше:
- \*100 кДж / моль
  - 30 кДж / моль
  - 90 кДж / моль
  - 40 кДж / моль
  - 50 кДж / моль
40. Більшість хімічних і



7. Яка з наведених реакцій фармацевтичних виробництв відноситься до реакцій псевдопершого порядку?
- \*гідролізу сахарози*
  - етерифікації*
  - омилення*
  - нейтралізації*
  - горіння*
8. Ферменти широко використовуються в фармації як лікарські препарати. Яка основна відмінність ферментів від небіологічних каталізаторів?
- \*висока специфічність дії і селективність*
  - висока універсальність*
  - мала універсальність*
  - висока дисперсність*
  - висока гомогенність*
9. Ферменти (біологічні каталізатори) застосовують як фармацевтичні препарати. Який механізм дії ферментів в біохімічних реакціях?
- \*знижують енергію активації реакції*
  - підвищують енергію активації*
  - інгібують процес реакції*
  - змінюють константу швидкості реакції*
  - змінюють порядок реакції*
10. Кінетичні методи використовуються для визначення стабільності лікарських препаратів. Визначте порядок реакції, якщо константа швидкості її має розмірність  $\text{с}^{-1}$ :
- \*перший*
  - нульовий*
  - дрібний*
  - другий*
  - третій*
- фармацевтичних виробництв використовує каталітичні процеси. Як називають каталіз, при якому каталізатор і реагенти утворюють одну фазу:
- \*гомогенний*
  - гетерогенний*
  - ферментативний*
  - Загальний кислотно-основний*
  - Специфічних кислотно-основний*
41. Величина періоду напіврозпаду для будь-якої реакції першого порядку:
- \*не залежить від вихідної концентрації реагенту*
  - Прямо пропорційна вихідній концентрації реагенту*
  - дорівнює половині величини константи швидкості реакції*
  - Однакова для всіх реакцій першого порядку*
  - У два рази перевищує величину константи швидкості реакції*
42. Серед наведених тверджень щодо властивостей каталізаторів хімічних реакцій виберіть одне, що є невірним:
- \*Каталізатор витрачається в процесі хімічної реакції*
  - Якісний і кількісний склад каталізатора залишається незмінним після закінчення реакції*
  - Каталізатор зміщує рівновагу в оборотних реакціях*
  - Каталізатори можуть проявляти високу специфічність щодо типу реакції*
  - Каталізатор знижує енергію активації реакції*
43. В рівнянні  $v = k [Cl_2]^3$  символом

11. Фармацевтичний синтез вимагає вивчення кінетики складних реакцій. Якщо продукт першої стадії є вихідною речовиною другій стадії, то така реакція називається:
- \*послідовна*
  - зворотний*
  - пов'язаних*
  - другого порядку*
  - паралельна*
12. Які дані необхідно використовувати, для розрахунку енергії активації реакції синтезу лікарського препарату?
- \*константи швидкості реакції при двох температурах*
  - теплової ефект реакції*
  - зміна енергії Гіббса системи*
  - внутрішню енергію системи*
  - порядок реакції*
13. Каталізаторами біохімічних процесів є білки. До якого типу гомогенного каталізу відносять процеси з їх участю?
- \*ферментативний*
  - кислотно-основної*
  - окисно-відновний*
  - координаційний*
  - гомогенний газофазний*
14. Визначте порядок реакції, якщо експериментальне дослідження хімічної реакції вказує на лінійну залежність величини, зворотної квадрату концентрації реагентів, від часу:
- \*третього порядку;*
  - нульового порядку;*
  - другого порядку;*
  - першого порядку;*
  - неможливо визначити.*
- к позначають:
- \*Константу швидкості хімічної реакції.*
  - Температурний коефіцієнт швидкості реакції.*
  - константу рівноваги*
  - постійну Больцмана*
  - концентрацію*
44. В чому полягає суть каталізу?
- \*в зниженні енергетичного бар'єру реакції*
  - в зміщенні хімічної рівноваги*
  - в підвищенні енергії активації*
  - в збільшенні кількості виходу продукту*
  - в зміні стехіометричних коефіцієнтів в реакції*
45. Константа швидкості хімічної реакції чисельно дорівнює швидкості реакції за умови, що молярна концентрація:
- \*Реагентів дорівнюють одиниці*
  - Реагентів відрізняються на одиницю*
  - продуктів однакові*
  - Реагентів дорівнюють нулю*
  - Продуктів відрізняються на одиницю*
46. За величинами константи швидкості можна робити висновки щодо перебігу синтезу тих чи інших лікарських препаратів. Від якого з факторів залежить константа швидкості реакції?
- \*температура*
  - об'єм*
  - час реакції*
  - концентрація*
  - тиск*
47. Якими повинні бути значення

15. Умови експериментального визначення термінів придатності лікарських засобів прискореним методом відрізняються від стандартних:
- \*підвищеною температурою;*
  - підвищеним тиском;*
  - зниженої температури;*
  - зниженим тиском;*
  - нічого з перерахованого.*
16. Швидкість утворення йодоводню в газовій фазі при високій температурі відповідно реакції  $H_2 + I_2 = 2HI$  прямо пропорційна концентрації водню і йоду, по молекулярності і порядку ця реакція:
- \*бімолекулярний, другого порядку;*
  - мономолекулярної, нульового порядку;*
  - мономолекулярної, першого порядку;*
  - бімолекулярний, першого порядку;*
  - дробового порядку.*
17. Визначити порядок простої реакції виду  $2A + B = 3C$ .
- \*реакція 3 порядку;*
  - реакція 1 порядку;*
  - реакція 2 порядку;*
  - реакція 0 порядку;*
18. Чому з підвищенням температури швидкість реакції збільшується?
- \*збільшується частка молекул, що мають енергію рівну, або більшу, ніж енергія активації;*
  - зменшується енергія активації;*
  - збільшується енергія активації;*
  - збільшується частка молекул, які мають енергію, меншу, ніж енергія активації;*
- молярних концентрацій реагентів, щоб швидкість хімічної реакції дорівнювала константі швидкості?
- \*1 моль / л*
  - Концентрації реагентів повинні бути однаковими*
  - 0,1 моль / л*
  - Концентрація реагентів не впливає на швидкість реакції*
  - Один з реагентів повинен бути взятий в надлишку*
48. Яким правилом описується залежність швидкості хімічної реакції від температури?
- Гіббса*
  - Ленгмюра*
  - Нернста*
  - \*Вант-Гоффа*
  - Гесса*
49. Якого порядку реакція  $H_2 + I_2 = 2HI$ :
- першого*
  - нульового*
  - дробного*
  - третього*
  - \*другого*
50. Які дані необхідно використовувати для визначення енергії активації?
- \*Константи швидкості при двох температурах*
  - Концентрації вихідних речовин*
  - Концентрації продуктів реакції*
  - Температурний коефіцієнт Вант-Гоффа*
  - Величину напівперетворення реакції*
51. Як змінюється швидкість хімічної реакції  $2NO (г) + O_2 (г) = 2NO_2 (г)$  при збільшенні концентрації вихідних сполук в 3 рази?

- e) енергія активації не змінюється.
19. У скільки разів збільшиться швидкість елементарної реакції  $2A + B = 2C$ , якщо концентрація реагентів збільшується вдвічі?
- \*в 8 разів;
  - в 4 рази;
  - в 2 рази;
  - в 6 разів;
  - в 16 разів
20. Швидкість хімічної реакції збільшується в 27 разів при підвищенні температури на  $30^{\circ}\text{C}$ . Чому дорівнює температурний коефіцієнт цієї реакції?
- \*3;
  - 2;
  - 6;
  - 9;
  - 4.
21. Кінетичні методи широко використовують для визначення стабільності лікарських форм. Період напівперетворення якої реакції визначається рівнянням  $t_{1/2} = \ln 2 / K$ :
- \*першого порядку;
  - другого порядку;
  - третього порядку;
  - нульового порядку;
  - дробового порядку.
22. Правило Вант-Гоффа застосовують при визначенні терміну придатності ліків. В яких межах знаходиться температурний коефіцієнт швидкості більшості хімічних реакцій?
- \*2 - 4;
  - 2 - 3;
  - 1 - 3;
  - 3 - 4;
- a) \*Збільшується в 27 разів  
b) Збільшується в 9 разів  
c) Збільшується в 54 разів  
d) Збільшується в 18 разів  
e) Збільшується в 64 разів
52. Каталізатором процесу розщеплення крохмалю є амілаза, це приклад:
- гомогенного каталізатора
  - гетерогенного каталізатора
  - мультиплетного каталізатора
  - адсорбційного каталізатора
  - \*ферментативного каталізатора
53. Для якої системи при збільшенні тиску рівновага зміститься в сторону прямої реакції?
- \* $2\text{NO}[\text{г}] + \text{O}_2[\text{г}]$
  - $\text{H}_2[\text{г}] + \text{I}_2[\text{г}] = 2\text{HI}[\text{г}]$
  - $\text{COCl}_2[\text{г}] = \text{CO}[\text{г}] + \text{Cl}_2[\text{г}]$
  - $\text{CO}_2[\text{г}] + \text{H}_2[\text{г}] = \text{CO}[\text{г}] + \text{H}_2\text{O}[\text{г}]$
  - $\text{NH}_4\text{Cl}[\text{т}] = \text{HCl}[\text{г}] + \text{NH}_3[\text{г}]$
54. Який з факторів у вузькому інтервалі температур грає головну роль в збільшенні швидкості реакції при підвищенні температури?
- \*Збільшується частка активних молекул;
  - збільшується загальна кількість зіткнень молекул;
  - збільшується енергія активації;
  - зменшується енергія активації;
  - збільшується швидкість руху молекул.
55. Дослідження залежності швидкості реакцій від різних факторів дозволяє інтенсифікувати технологічні процеси фармацевтичних виробництв,

- e) 1 - 5.
23. В якому випадку збігаються порядок і молекулярність хімічних реакцій:
- \*тільки для простих одностадійних реакцій
  - збігаються завжди;
  - не збігаються ніколи;
  - тільки для складних багатостадійних реакцій;
  - для ферментативних реакцій.
24. Період напівперетворення деякої реакції  $A \rightarrow B$  обернено пропорційно залежить від початкової концентрації речовини А. Якого порядку дана реакція?
- \*другого;
  - першого;
  - третього;
  - нульового;
  - дробового
25. Температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції дорівнює 4. У скільки разів зросте швидкість цієї реакції, якщо температуру підвищити на  $30^\circ\text{C}$ ?
- \*в 64 рази;
  - в 32 рази;
  - в 128 разів;
  - в 16 разів;
  - в 8 разів
26. Розмірність константи швидкості реакції, якого порядку не залежить від способу вираження концентрації?
- \*першого
  - другого;
  - третього;
  - нульового;
  - дробового
27. Хімічна кінетика, що має велике визначати терміни придатності лікарських препаратів і т.д. Який з факторів не впливає на константу швидкості хімічної реакції?
- \*Концентрація реагуючих речовин;
  - температура;
  - природа реагуючих речовин;
  - природа розчинника;
  - ступінь дисперсності твердої речовини.
56. Принцип Ле-Шательє дає можливість контролювати перебіг хімічної реакції як в лабораторії, так і в промисловості. Вкажіть, який з перерахованих нижче процесів повинен проводитися при підвищеному тиску?
- $N_2(g) + O_2(g) = NO_2(g)$
  - $CO(g) + Cl_2(g) = COCl_2(g)$
  - $3H_2(g) + N_2(g) = 2NH_3(g)$
  - $H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$
  - \* $Fe + H_2O(пар) = FeO + H_2(g)$
57. З якою величиною порівнюють швидкості хімічних реакцій однакових порядків?
- За величиною швидкості хімічної реакції;
  - За зміною концентрацій продуктів реакції
  - За зміною концентрацій реагуючих речовин;
  - За часом закінчення реакції
  - \*За величиною константи швидкості хімічної реакції;
58. Кінетика хімічних реакцій має велике значення для фармації. Точну залежність константи швидкості від температури дає рівняння
- Кірхгофа
  - Нернста
  - Штаудінгера

значення для фармації, досліджує швидкість реакцій і механізм їх протікання. Для математичного опису швидкості реакції використовується поняття "порядок реакції". Який порядок має реакція гідролізу сахарози?

- a) \*псевдоперший
- b) нульовий;
- c) другий;
- d) Третій
- e) дробовий.

28. У методі визначення терміну придатності лікарського препарату допускають, що реакція розкладання лікарської речовини є реакцією:

- a) \*першого порядку;
- b) другого порядку;
- c) нульового порядку;
- d) третього порядку;
- e) дробового порядку.

29. Метод "прискороного старіння ліків", який застосовується для вивчення термінів придатності лікарських препаратів, заснований на:

- a) \*правилі Вант-Гоффа;
- b) правилі Паннета-Фаянсу;
- c) постулаті Планка;
- d) законі Оствальда;
- e) законі Рауля.

30. Що називається молекулярністю реакції?

- a) число частинок, які беруть участь в елементарному акті хімічної реакції;
- b) \*сума стехіометричних коефіцієнтів учасників реакції;
- c) число частинок, які вступають в дану хімічну реакцію;
- d) порядок реакції;
- e) кількість молекул продуктів реакції.

- d) Вант-Гоффа
- e) \*Арреніуса

59. В методі визначення строку придатності лікарського препарату роблять припущення, що реакція розкладу лікарської речовини є реакцією:

- a) другого порядку
- b) нульового порядку
- c) третього порядку
- d) \*першого порядку
- e) дробового порядку

60. Які одиниці вимірювання енергії активації?

- a) ккал
- b) Дж/К
- c) Дж/м<sup>2</sup>
- d) \*Дж/моль
- e) Дж

61. З яким значенням енергії активації хімічна реакція при інших однакових умовах відбувається найповільніше:

- a) 30 кДж/моль
- b) 90 кДж/моль
- c) 040 кДж/моль
- d) 50 кДж/моль
- e) \*100 кДж/моль

62. Якщо один з реагентів, що беруть участь у бімолекулярній реакції, узятий в великому надлишку, то порядок реакції буде:

- a) буде більшим за молекулярність
- b) Третій
- c) дорівнювати молекулярності
- d) визначатися по речовині, взятій в надлишку;
- e) \*псевдоперший

63. Збільшення енергії активації:

31. Вкажіть порядок і молекулярність реакції гідролізу сахарози  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6$  (фруктоза) +  $C_6H_{12}O_6$  (глюкоза):

- a) \*бімолекулярна, псевдопершого порядку;
- b) мономолекулярна, першого порядку;
- c) бімолекулярна, другого порядку;
- d) мономолекулярна, другого порядку;
- e) бімолекулярна, третього порядку.

- a) Змінює швидкість хімічної реакції.
- b) Сприяє утворенню активного комплексу;
- c) Не впливає на швидкість хімічної реакції;
- d) Збільшує швидкість хімічної реакції;
- e) \*Зменшує швидкість хімічної реакції;

64. <sup>2021</sup> Правильне застосування каталізаторів підвищує ефективність промислового виробництва лікарських препаратів. Речовини, які не мають каталітичних властивостей, проте посилюють дію каталізаторів, називаються:

- a) Інгібітори
- b) \*Промотори
- c) Каталітичні отрути
- d) Ензими
- e) Ферменти

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

*Основна:*

1. Фізична та колоїдна хімія : збірник тестів для студентів II-III курсів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, Б.О. Варинський [та ін.]. – Запоріжжя, 2019. – 76 с.
2. Фізична та колоїдна хімія : збірник тестів для студентів II-III курсів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, Б.О. Варинський [та ін.]. – Запоріжжя, 2019. – 76 с.

*Додаткова:*

1. Білий О. В., Біла Л. М. Задачі з фізичної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. - К. : Фітосоціоцентр, 2010. - 490 с.
2. Галяс В.Л., Колотницький А.Г. Фізична і колоїдна хімія – Львів: Стрийська міська друкарня, 2004. – 272 с.
3. Застосування основних положень фізичної і колоїдної хімії у фармації та технології парфумерно-косметичних засобів : навчально-методичний посібник / А.Г. Каплаушенко, Г.В. Чернега, І.О. Юрченко [та ін.]. – Запоріжжя : ЗДМУ, 2015. – 478 с.
3. Збірник тестових завдань для складання ліцензійного іспиту. Фармація "Крок 1" / З. І. Акімова [та ін.]. - Київ : [б. в.], 2016. - 20 с.
4. Каплаушенко А. Г. Фізична та колоїдна хімія [Електронне видання] : навчальний посібник для студентів спеціальностей «Фармація» та «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, І.О. Юрченко, М.О. Щербак. – Запоріжжя, 2016. (150 Mb).
5. Ковальчук Є. П., Решетняк О. В. Фізична хімія : підручник. - Львів : Видавництво ЛНУ ім. І. Франка, 2007. - 800 с.



6. Короткова І. В., Маренич М. М. Фізична і колоїдна хімія: Лабораторний практикум. – Полтава, 2018. – 224 с.
7. Лебідь В. І. Фізична хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. - Харків : Гімназія, 2008. - 478 с.
8. Манк В.В. Фізична хімія. – Київ: Центр навчальної літератури, 2007. – 170 с.
9. Медична хімія / під ред. проф. В.О. Калібабчука. – Київ: Інтермед. - 2013.
10. Мороз, А. С. Медична хімія : підруч. для студ. вищ. мед. навч. закл. III-IV рівнів акредитації. - Вінниця : Нова книга, 2008. - 776 с.
11. Олексенко, Л. П. Фізична хімія міжфазних явищ : навч. посіб. для студ. хім. спец. вищ. навч. закл. / Л. П. Олексенко. - К. : Видавництво КНУ ім. Т. Шевченка, 2011. - 270 с.
12. Раєвський Ю. А., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Дібрівний В. М. Фізична хімія : навч. посіб. Ч. 1. – Львів: Видавництво НУ "Львівська політехніка", 2010. – 120 с.
13. Словник фізико-хімічних термінів для студентів фармацевтичного факультету спеціальностей «Фармація» і «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, С.О. Похмьолкіна [та ін.]. – Запоріжжя : ЗДМУ, 2015. – 72 с.
14. Фізична і колоїдна хімія / Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. – Київ: Центр учбової літератури, 2008. – 495 с.
15. Фізична хімія : навч. посіб. для студ. баз. напрямку "Хім. технологія". Ч. 2 / Ю. А. Раєвський, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, В. М. Дібрівний, Г. В. Мельник ; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т "Львів. політехніка". – Л. : Вид-во Нац. ун-ту "Львів. політехніка", 2010. – 134 с.
16. Фізична хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Л. С. Воловик, Є. І. Ковалевська, В. В. Манк [та ін.]. - Київ : ІНК ОС, 2007. - 196 с.

17. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / А. І. Костржицький, О. Ю. Калінков, В. М. Тіщенко, О. М. Берегова; за ред. : А. - Київ : Центр учбової літератури, 2008. - 496 с.

4. Фізична хімія: задачі та вправи : навчальний посібник / В. І. Рубцов. – 2-ге вид., випр. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – 416 с.

18. Хімія: визначення, поняття, терміни : навч. посіб. для студентів вищ. навч. закл. / О. В. Білий, В. І. Бойко, Л. М. Біла. - Черкаси : Третяков О. М., 2018. - 507 с.

19. Чумак В. Л., Іванов С. В. Фізична хімія: підруч. для студ. вищ. навч. закл. - Київ : Кн. вид-во НАУ, 2007. - 646 с.