

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



Фізична та колоїдна хімія

Кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій. Кінетика у фармацевтичній практиці

Методичний посібник з дисципліни для викладачів

Запоріжжя

2026

УДК 544(072)

Ф50

*Затверджено на засіданні Центральної методичної Ради ЗДМФУ та
рекомендовано для використання в освітньому процесі
(протокол № 3 від «26» лютого 2026 р.)*

Автори:

*А.Г. Каплаушенко, А.І. Авраменко, Ю.Г. Самелюк, Д.В. Довбня,
Д.Л. Усенко*

Рецензенти:

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

Р.О. Щербина - професор кафедри токсикологічної та неорганічної хімії Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, професор.

**Ф50 Кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій.
Кінетика у фармацевтичній практиці:** методичний посібник для викладачів спеціальності І8 «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» / А.Г. Каплаушенко, А.І. Авраменко, Ю.Г. Самелюк [та ін]. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2026. - 92 с.

Навчально-методичний посібник складено відповідно до програми з фізичної та колоїдної хімії для проведення занять зі студентами вищих фармацевтичних навчальних закладів III-IV рівнів акредитації для спеціальностей І8 «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» затвердженої наказом МОН. Методичний посібник побудовано виходячи із загальних тем фізичної та колоїдної хімії.

Методичний посібник призначений для використання при веденні занять з дисципліни «Фізична та колоїдна хімія»

УДК 544(072)

© Каплаушенко А.Г., Авраменко А.І., Самелюк Ю.Г.,
Довбня Д.В., Усенко Д.Л., 2026

©Запорізький державний медико-фармацевтичний
університет, 2026

ЗМІСТ

АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ	6
НАВЧАЛЬНА МЕТА ЗАНЯТТЯ №1	6
ВИХОВНА МЕТА ЗАНЯТТЯ №1	7
БАЗОВИЙ РІВЕНЬ. МІЖПРЕДМЕТНА ІНТЕГРАЦІЯ.....	7
ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ	8
ПЛАН І ОРГАНІЗАЦІОННА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ.....	8
АЛГОРИТМ ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ	9
НАВЧАЛЬНА МЕТА ЗАНЯТТЯ № 2.....	13
ВИХОВНА МЕТА ЗАНЯТТЯ №2	13
БАЗОВИЙ РІВЕНЬ. МІЖПРЕДМЕТНА ІНТЕГРАЦІЯ	13
СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА.....	14
ПЛАН ТА ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ	14
АЛГОРИТМ ВИКОНАННЯ ПРАКТИЧНОЇ РОБОТИ.....	16
ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ	17
ЗАДАЧІ:	17
ЕТАЛОНИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ:	18
ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ ЗА ТЕМОЮ ЗАНЯТТЯ	29
ПОНЯТТЯ ПРО ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ	29
МОЛЕКУЛЯРНІСТЬ ЕЛЕМЕНТАРНИХ РЕАКЦІЙ	32
ПОРЯДОК РЕАКЦІЙ.....	33
МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ	48
СКЛАДНІ РЕАКЦІЇ.....	53
ПАРАЛЕЛЬНІ РЕАКЦІЇ	53
ОБОРОТНІ РЕАКЦІЇ.....	54
ПОСЛІДОВНІ РЕАКЦІЇ.....	54
ЗВ'ЯЗАНІ РЕАКЦІЇ	55

КАТАЛІЗ. ФЕРМЕНТАТИВНИЙ КАТАЛІЗ.....	57
ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ.....	57
КІНЕТИКА ГОМОГЕННИХ КАТАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ.	60
ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ. ТЕОРІЇ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІЗУ.....	61
ФЕРМЕНТАТИВНИЙ КАТАЛІЗ.	65
ХІМІЧНА РІВНОВАГА. ОБОРОТНІ І НЕОБОРОТНІ ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ... ..	73
КОНСТАНТА РІВНОВАГИ	74
ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЄ.....	75
ЕЛЕМЕНТИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ КІНЕТИКИ.....	76
ТЕОРІЯ АКТИВНИХ ЗІТКНЕНЬ.....	76
ТЕОРІЯ АКТИВНОГО КОМПЛЕКСУ (ПЕРЕХІДНОГО СТАНУ).	79
ЕЛЕМЕНТИ КІНЕТИКИ ЛАНЦЮГОВИХ РЕАКЦІЙ	82
ПОНЯТТЯ ПРО ФОТОХІМІЧНІ ТА РАДІАЦІЙНО-ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ.....	86
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	Ошибка! Закладка не определена.

ВСТУП

Вивчення хімічної кінетики та каталізу є фундаментальним етапом у підготовці майбутніх фахівців фармацевтичної галузі. Розуміння механізмів прискорення реакцій дозволяє не лише оптимізувати синтез лікарських речовин, а й прогнозувати їхню стабільність і метаболізм в організмі.

Ключовим явищем у цьому контексті виступає **каталіз** - стратегічний інструмент керування хімічним процесом. Його суть полягає у вибірковому прискоренні термодинамічно можливих реакцій через зміну їхнього механізму на енергетично вигідніший шлях. Каталізатор, багаторазово вступаючи у проміжну взаємодію з реагентами, сприяє послабленню внутрішніх хімічних зв'язків у молекулах, що значно полегшує їх подальшу трансформацію. Важливо, що після завершення кожного циклу каталізатор повністю відновлює свій склад. Крім того, він однаково ефективно прискорює як пряму, так і зворотну реакції, не зміщуючи стан хімічної рівноваги.

Зважаючи на колосальний обсяг інформації у світовій науковій літературі та монографіях, студентам часто буває складно виокремити пріоритетні аспекти теорії та інтегрувати їх у практичну площину. Саме тому колектив кафедри фізичної та колоїдної хімії розробив цей навчально-методичний посібник. Видання пропонує стислий, але змістовний виклад матеріалу, адаптований до потреб сучасної вищої школи.

Структура посібника спрямована на комплексне опанування дисципліни та включає:

- **Теоретичний базис:** фундаментальні закономірності кінетики та каталізу.
- **Діагностичний блок:** контрольні тести та питання для поглибленої самопідготовки.
- **Практичний інструментарій:** типові приклади розв'язання задач та вправи для самостійного опрацювання.

- **Експериментальну частину:** методичні вказівки до лабораторних робіт, передбачених навчальним планом.

Видання розраховане на викладачів та студентів, які навчаються за спеціальностями «Фармація» і «Технологія парфумерно-косметичних засобів». Воно покликане стати надійним провідником у вивченні фізичної хімії, допомагаючи пов'язати складні теоретичні моделі з реальними завданнями фармацевтичної практики.

АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ

Визначення швидкості хімічних реакцій актуальна для майбутніх фахівців фармацевтичних і парфюмерно-косметичних спеціальностей. Так, кожен препарат потребує вивчення терміну його придатності, а так-же знання проходження біохімічних процесів. Дана робота сприяє розвитку наукового мислення у майбутнього фахівця, ознайомленню його з апаратурою, яка застосовується для визначення швидкості хімічних реакції та ін.

НАВЧАЛЬНА МЕТА ЗАНЯТТЯ №1

1. Ознайомитися з розвитком наукового мислення, які характеризують тему «хімічна кінетика» роботи Н.Є. Шилова, М.М. Семенова, О.О. Баладніна, Я. Вант-Гоффа, С. Арреніуса, та ін.
2. Знати:
 - Класифікацію хімічних реакцій
 - Енергію активації
 - Формули розрахунку константи швидкості хімічної реакції різного порядку
 - Молекулярність реакції
 - Визначення порядку реакції
 - Залежність швидкості реакції від температури, концентрації, тиску і природи речовин

- Реакції прості та складні
- Правило Вант-Гоффа і рівняння Арреніуса
- Гомогенні і гетерогенні реакції
- Теорію активних зіткнень
- Гомогенний і гетерогенний каталіз

3. Вміти:

- Користуватись хімічним посудом
- Збирати прилади та користуватися ними
- Готувати розчини різної концентрації
- Проводити експеримент згідно з методикою

ВИХОВНА МЕТА ЗАНЯТТЯ №1

Сформувати системні знання про кінетику хімічних реакцій, застосування їх у медичній та фармацевтичній практиці, а також розвинути логіку і глибину мислення, вміння працювати з літературою, хімічним посудом та реактивами.

БАЗОВИЙ РІВЕНЬ. МІЖПРЕДМЕТНА ІНТЕГРАЦІЯ

Дисципліни	Отримані навички
Попередні: Органічна хімія	Класифікувати органічні речовини за будовою та складом. Описувати властивості органічних речовин. Визначати функціональні групи
Неорганічна хімія	Знання класів хімічних сполук. Уміння визначати ступінь окислення елемента в складному речовині. Знання способів вираження концентрації розчинів. Класифікувати хімічні реакції за механізмом.

Подальші Біохімія Нормальна Терапія	Визначати швидкість ферментативних процесів. Розраховувати константу Міхаеліса. Визначати вплив рН на швидкість ферментативних процесів. інгібування ферментів
---	---

ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ

1. Поняття про швидкість хімічної реакції
2. Молекулярність елементарних реакцій
3. Порядок реакцій
4. Залежність швидкості реакції від температури. Коефіцієнти Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса.
5. Методи визначення порядку реакції
6. Складні реакції
7. Паралельні реакції
8. Оборотні реакції
9. Послідовні реакції
10. Зв'язані реакції
11. Каталіз. Ферментативний каталіз.
12. Фотохімічні реакції
13. Хімічна рівновага. Оборотні і необоротні хімічні реакції.
14. Поняття про радіаційно-хімічні реакції

ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ

№п.п.	Етапи заняття	Час	Види контролю	Способи навчання
1	Підготовчий етап	10%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, тести, комп'ютери,
1а	Організаційні заходи	1 хв.		
1б	Постановка навчальних цілей і мотивацій	1 хв.		
1в	Контроль початкового рівня	7 хв.	Усне опитування	

	знань			лабораторне обладнання
2	Основний етап	80%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, Протокол практичної роботи, хім. посуд, реактиви, тести, комп'ютери
2а	Визначення константи швидкості реакції окислення калій йодиду персульфатом амонію	60 хв.	Контроль в присутності викладача	
2б	Вирішення задач	5 хв.	Усне опитування	
2в	Контроль кінцевого рівня знань	7 хв.	Усне опитування	
3	Заключний етап	10%		
3а	Перевірка та підпис протоколів лабораторних робіт	2 хв.		
3б	Аналіз успішності студента на заняття	5 хв.	Оголошується загальна оцінка студента	
3в	Інформування студентів про тему наступного заняття. Завдання до самостійної роботи	2 хв.		

АЛГОРИТМ ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ

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

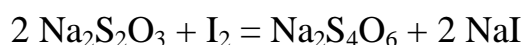
1.1. загальні відомості

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: KI, NaI, LiI, NH₄I. 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 Na₂S₂O₃ 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 х 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

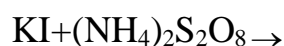
У бюретку залити 0,05 N розчин тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Відміряти 25 мл розчину йодистого калію KI 0,4 N і 25 мл розчину персульфата амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Розчини злити і записати час початку досвіду. У чисту колбу відміряти циліндром 50 мл дистильованої 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 $\text{млNa}_2\text{S}_2\text{O}_3$., 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				

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



Визначити константу швидкості для кожного значення часу:

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

$$K_5 =$$

$$K_1 =$$

$$K_6 =$$

$$K_2 =$$

$$K_7 =$$

$$K_3 =$$

$$K_8 =$$

$$K_4 =$$

$$K_9 =$$

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

НАВЧАЛЬНА МЕТА ЗАНЯТТЯ № 2

1. Знати:

- Залежність швидкості реакції від температури, концентрації, тиску і природи речовин
- Правило Вант-Гоффа та рівняння Арреніуса
- Методи прискореного визначення стабільності лікарських засобів.

2. Вміти:

- Визначати терміни придатності лікарських засобів методами прискореного старіння

ВИХОВНА МЕТА ЗАНЯТТЯ №2

Сформувати системні знання про кінетику хімічних реакцій, застосування їх у медичній та фармацевтичній практиці, показати зв'язок кінетики з терміном придатності лікарських засобів, а так-же розвинути логіку і глибину мислення, вміння працювати з літературою, хімічним посудом та реактивами.

БАЗОВИЙ РІВЕНЬ. МІЖПРЕДМЕТНА ІНТЕГРАЦІЯ

Дисципліни	Полученые навыки
Попередні: Органічна хімія	Класифікувати органічні речовини за будовою та складом. Описувати властивості органічних речовин. Визначати функціональні групи
Неорганічна хімія	Знання класів хімічних сполук. Уміння визначати ступінь окислення елемента в

	складній речовині. Знання способів вираження концентрації розчинів. Класифікувати хімічні реакції за механізмом.
Подальші Біохімія Фармацевтична хімія Технологія лікарських та парфумерно-косметичних препаратів	Визначати швидкість ферментативних процесів. Розраховувати константу Міхаеліса. Визначати вплив рН на швидкість ферментативних процесів. Інгібування ферментів. Визначати терміни придатності лікарських та парфумерно-косметичних препаратів методами прискороного старіння.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

1. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.
2. Классический метод определения срока годности ЛС.
3. Метод определения срока годности, основанный на использовании правила Вант-Гоффа.
4. Методы ускоренного старения, основанные на использовании уравнения Аррениуса.

ПЛАН ТА ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ

№п.п.	Етапи заняття	Час	Види контролю	Способи навчання
1	Підготовчий етап	10%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, тести, комп'ютери лабораторне
1а	Організаційні заходи	1 хв.		
1б	Постановка навчальної мети та мотивацій	1 хв.		
1в	Контроль початкового рівня	7 хв.	Усне опитування	

	знань			обладнання
2	Основний етап	80%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, Протокол практичної роботи, хім. посуда, реактиви, тести, комп'ютери
2а	Контроль початкового рівня знань	20 хв.	Тестування	
2б	Обговорення методів прискореного визначення стабільності лікарських та парфумерно-косметичних препаратів	20 хв.	Усне опитування	
2в	Вирішення задач	12 хв.	Усне опитування	
2г	Контроль кінцевого рівня знань	20 хв.	Усне опитування	
3	Заключний етап	10%		
3а	Перевірка та підпис протоколів лабораторних робіт	2 хв.		
3б	Аналіз успішності студента на занятті	5 хв.	Оголошується загальна оцінка студента	
3в	Інформування студентів про тему наступного заняття.	2 хв.		

	Завдання для самостійної роботи			
--	---------------------------------	--	--	--

АЛГОРИТМ ВИКОНАННЯ ПРАКТИЧНОЇ РОБОТИ

ПРИСКОРЕНИЙ МЕТОД ВИВЧЕННЯ ТЕРМІН ПРИДАТНОСТІ ЛІКІВ І ПАРФУМЕРНО-КОСМЕТИЧНОЇ ПРОДУКЦІЇ

Методи прискореного визначення стабільності лікарських засобів

Методи прискореного старіння засновані на вивченні кінетики реакцій розкладання лікарських речовин. Використовуючи чинники, що прискорюють хімічні реакції (температуру, світло, вологу, рН середовища, кисень), можна протягом короткого проміжку часу кількісно встановити ті зміни, які відбуваються з ліками при тривалому зберіганні. З перерахованих факторів найчастіше використовують температуру. На основі отриманих результатів встановлюють оптимальні параметри зберігання ліків: температурний режим, вологість, освітленість, рН середовища, характер упаковки і т.д.

Найбільш проста методика визначення термінів придатності лікарських речовин і лікарських форм ізометричним методом заснована на використанні правила Вант-Гоффа: при підвищенні температури на 10°C швидкість хімічної реакції зростає в 2-4 рази. Це правило справедливо тільки для реакцій, що протікають в порівняно невеликому температурному інтервалі. Так як для встановлення строків зберігання зазвичай використовують температурний інтервал 10°C і ведуть дослідження при температурі від 40 до 70°C , то правило Вант-Гоффа є цілком прийнятним. На підставі цього правила була розроблена «Тимчасова інструкція» щодо проведення робіт для визначення термінів придатності лікарських засобів на основі методу прискореного старіння при підвищеній температурі.

Методи прискореного старіння, засновані на використанні рівняння Арреніуса, в залежності від способу термостатування діляться на ізотермічні і неізотермічні.

Суть ізотермічного методу, як і при використанні правила Вант-Гоффа, зводиться до експериментального визначенню констант швидкості хімічної реакції для декількох фіксованих температур. Вибір останніх здійснюють за таким розрахунком, щоб швидкість протікає реакції була прийнятною для виконання експерименту. З урахуванням порядку реакції розраховують час, протягом якого концентрація активної речовини зменшується на 10%, за умови, що продукти розкладу не токсичніші за вихідну сполуку. Цей період часу приймають за термін придатності даного ліки. Для виконання випробувань ізотермічним методом необхідно попередньо довести ідентичність процесу розкладання при різних температурах.

ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ

ЗАДАЧІ:

1) У скільки разів зміниться швидкість хімічної реакції $N_2(Г) + H_2(Г) \rightarrow NH_3(Г)$ 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 $CO(Г) + O_2(Г) \rightarrow CO_2(Г)$, якщо тиск в системі зменшити в 3рази?

(Відповідь: швидкість зменшиться в 27раз)

5) Константа швидкості реакції ацилювання 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°C ($\gamma = 3$)?

(Відповідь: у 265 разів)

7) При збільшенні температури на 30 °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°C до 550°C, а температурний коефіцієнт дорівнює 2?

(Відповідь: 8 разів)

ЕТАЛОНИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ:

1. У скільки разів зміниться швидкість хімічної реакції

$NO(\Gamma) + Cl_2(\Gamma) \rightarrow NOCl(\Gamma)$, якщо концентрацію NO збільшити в 2рази?

$$\frac{[NO]_2}{[NO]_1} = 2; \quad \frac{V_2}{V_1} = ?$$

- 1) Запишемо рівняння реакції
 $2 NO(\Gamma) + Cl_2(\Gamma) \rightarrow 2 NOCl(\Gamma)$;
- 2) Залежність швидкості реакції від концентрації
- 3) Виражається законом діючих мас:
 $V_1 = k [NO]^2 \cdot [Cl_2]$;
- 4) Після збільшення концентрації NO рівняння має вид: $V_2 = k [2 NO]^2 \cdot [Cl_2]$;
Відповідь: швидкість збільшиться в 4рази.

2. Як зміниться швидкість реакції $A + B_2 \rightarrow AB$, яка проходить у закритій посудині, якщо тиск у системі збільшити в 5 раз?

$$P_2 = 5P_1; \quad \frac{V_2}{V_1} = ?$$

- 1) Запишемо рівняння реакції:
 $2 A + B_2 \rightarrow 2 AB$
- 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: $V_1 = k[A]^2 \cdot [B]$;
- 4) Після збільшення тиску і, відповідно, збільшення концентрації рівняння має вигляд:
 $V_2 = k [5 A]^2 \cdot [5B]$;
- 5) Знаходимо зміну швидкості:

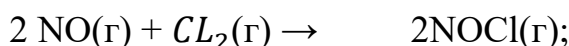
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k[5A]^2 \cdot [5B]}{k[A]^2 \cdot [B]} = \frac{5^2 \cdot 5}{1} = 125$$

Відповідь: швидкість збільшиться в 125разів.

3. У скільки разів зміниться швидкість реакції $NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow NOCl(g)$, якщо тиск у системі зменшити в 4 рази?

$$\frac{P_1 = 4P_2}{\frac{V_2}{V_1} = ?}$$

1) Запишемо рівняння реакції:



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:

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

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

Вирахувати швидкість прямої реакції.

$$\begin{array}{l} [C] = 3 \text{ моль/л} \\ [D] = 4 \text{ моль/л} \\ k = 0,4 \text{ л}^2/\text{моль} \cdot \text{сек} \\ V = ? \end{array}$$

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

Відповідь: швидкість реакції $4,8 \text{ моль/сек}$.

5. Константа швидкості розпаду пеніциліну при $360C$ дорівнює $6 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$, а при 41^0C – $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$. Вирахувати температурний коефіцієнт реакції.

$$\begin{array}{l} k(36^0C) = 6 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1} \\ k(41^0C) = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1} \end{array}$$

$$\gamma = ?$$

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°C ($\gamma = 3$)?

$\Delta t = 30^{\circ}\text{C}$ $\gamma = 3$ <hr/> $\frac{V_2}{V_1} = ?$	1) Залежність швидкості реакції від температури описується правилом Вант-Гоффа: $\frac{V(t_2)}{V(t_1)} = \gamma^{\frac{t(2)-t(1)}{10}}$ 2) Підставляємо дані з умови задачі: $\frac{V(t_2)}{V(t_1)} = \gamma^{\frac{30}{10}} = 3^3 = 81$ <p style="text-align: center;">Відповідь: 81 раз.</p>
--	--

7. При збільшенні температури на 20°C швидкість реакції збільшилась в 16 разів. Вирахувати температурний коефіцієнт реакції.

$\Delta t = 20^{\circ}\text{C}$ $V_2 = 16V_1$ <hr/> $\gamma = ?$	1) Залежність швидкості реакції від температури виражається правилом Вант-Гоффа: $\frac{V(t_2)}{V(t_1)} = \gamma^{\frac{t(2)-t(1)}{10}}$ 2) Підставляємо дані з умови задачі: $\frac{V(t_2)}{V(t_1)} = \gamma^{\frac{20}{10}}; 16 = \gamma^2, \gamma = 4$ <p style="text-align: center;">Відповідь: $\gamma = 4$</p>
--	---

8. У скільки разів зміниться швидкість реакції, якщо температура в ході реакції змінилась с 18°C до 38°C , а температурний коефіцієнт дорівнює 3?

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

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:

$$C_e^0 = 0,025 \text{ моль/л}$$

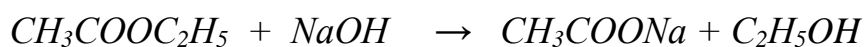
$$C_l^0 = 0,050 \text{ моль/л}$$

$$t_{1/2} = 681 \text{ хв}$$

$$\beta = 0,8$$

$$n = 2$$

Рішення:



$$t = 0 \quad \quad \quad 0,025 \quad \quad \quad 0,050$$

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

$$t = ? \quad \quad 0,025 - 0,025 \cdot 0,8 \quad 0,050 - 0,025 \cdot 0,8$$

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.

$$K = \frac{1}{t(C_e^0 - C_l^0)} \cdot \left(\ln \frac{C_e}{C_l} - \ln \frac{C_e^0}{C_l^0} \right) = \frac{1}{6,81(0,025 - 0,050)} \left(\ln \frac{0,0125}{0,0375} - \ln \frac{0,025}{0,050} \right) = 2,38 \text{ хв}^{-1} (\text{ммоль/л}^1)$$

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 °C AsH_3 (газ) розкладається з утворенням твердого миш'яку і водню. Під час реакції тиск в системі змінюється таким чином:

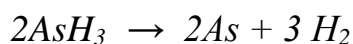
t,	0	2,5	5,5	6,5	8,0
----	---	-----	-----	-----	-----

ГОДИН					
P, мм.рт.ст.	733	767	806	818	835

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

Рішення:

Для підтвердження порядку реакції використовуємо графічний метод, за яким залежність $\ln P$ від часу є лінійною. Під логарифмом знаходиться поточний тиск початкового компонента AsH_3 . В той же час в таблиці даний тиск в системі, тобто загальний тиск, що складається з початкового AsH_3 і H_2 , тому виходить із загального тиску виділити тиск AsH_3



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

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

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

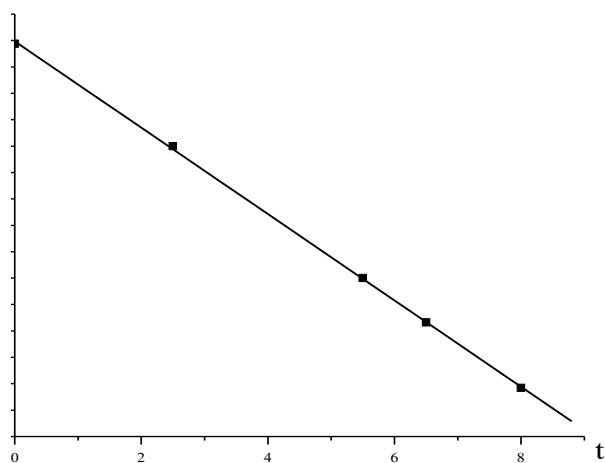
Звідси поточний тиск AsH_3 :

$$P_{AsH_3} = P^0 - x = P^0 - (2P_{заг.} - 2P^0) = 3P^0 - 2P_{заг.}$$

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

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

t, година	0	2,5	5,5	6,5	8,0
P_{AsH_3} , м.рт.ст.	73	665	587	563	529
$\ln P_{AsH_3}$	6,5	6,500	6,357	6,333	6,271
	97				



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

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

$$K = 0,041 \text{ д}^{-1}$$

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:

$$P_1^0 = 787 \text{ мм.рт.ст.}$$

$$P_1 = 688 \text{ мм.рт.ст.}$$

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

$$P_2^0 = 535 \text{ мм.рт.ст.}$$

$$P_2 = 468 \text{ мм.рт.ст.}$$

$$n = ?$$

Рішення:

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 $2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$ при початковому тиску NO і 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:

$$P_1^0(NO) = P_1^0(H_2) = 4,72 \text{ Па}$$

$$P_2^0(NO) = P_2^0(H_2) = 2,69 \text{ Па}$$

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

$$a_1 = a_2 = 1/2$$

$$n = ?$$

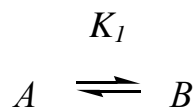
Рішення:

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:

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

$$P_B^0 = 0$$

$$t_1 = 10 \text{ хв}$$

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

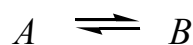
$$t_2 = 20 \text{ хв}$$

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

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

Рішення

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

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 β -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:

$$a = 1 \text{ моль}$$

$$a - x = 0,845 \text{ моль}$$

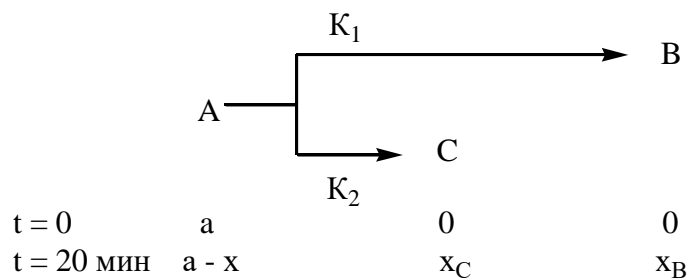
$$t = 20 \text{ хвилин}$$

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

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

Рішення

Реакція є паралельною



Для знаходження K_1 і K_2 треба вирішити систему рівнянь

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

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

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

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

$$K_1 = 12 K_2$$

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

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

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

15. Реакція термічного крекінгу нафти (Н) є послідовною, причому бензин (Б) є проміжним продуктом, що розпадається на газоподібні речовини (Г). Визначити максимальну кількість бензину і час його досягнення при крекінгу 1 тонни нафти, якщо при 673 К константа утворення бензину рівна $0,283 \text{ з}^{-1}$, а розпаду – рівна $0,102 \text{ з}^{-1}$

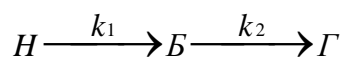
Дано:

$$m_0(\text{H}) = 1 \text{ т} \quad K_1 = 0,283 \text{ з}^{-1} \quad K_2 = 0,102 \text{ з}^{-1}$$

$$t_{\max}(\text{Б}) = ? m_{\max}(\text{Б}) = ?$$

Рішення:

Реакція є послідовною, схематично може бути представлена так:

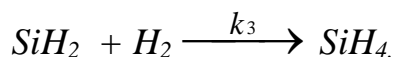
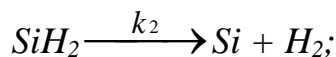
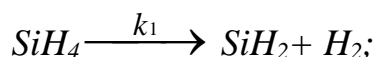


$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} = \frac{\ln \frac{0,102}{0,283}}{0,102 - 0,283} = 5,6 \text{ з.}$$

Кількість бензину, що утворився, через 5,6 ч визначаємо по рівнянню (5.22).

$$m(\text{Б}) = \frac{k_1 m^0(H)}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t_{\max}} - e^{-k_2 t_{\max}}) = \frac{0,283 \cdot 1}{0,102 - 0,283} (e^{-0,283 \cdot 5,6} - e^{-0,102 \cdot 5,6}) = 0,58 \text{ Т}$$

16. Отримати вираз швидкості реакції розкладання гідриду силана $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$, що протікає через стадії



Рішення:

Запишемо загальний вираз для шуканої швидкості.

Позначимо

концентрацію речовин у вигляді $C(A) \equiv [A]$.

$$\frac{d[\text{SiH}_4]}{dt} = -K_1[\text{SiH}_4] + K_3[\text{SiH}_2][\text{H}_2]$$

Проміжна речовина SiH_2 є нестійкою і реакційно-активною, отже, можна застосувати до даного процесу метод стаціонарних концентрацій.

$$\frac{d[\text{SiH}_2]}{dt} = K_1[\text{SiH}_4] - K_2[\text{SiH}_2] - K_3[\text{SiH}_2][\text{H}_2] = 0. \quad \text{Звідки знаходимо } [\text{SiH}_2]:$$

$$[\text{SiH}_2] = \frac{K_1[\text{SiH}_4]}{K_2 + K_3[\text{H}_2]}.$$

Підставивши це значення у вираз для швидкості розкладання SiH_4 , знайдемо:

$$\begin{aligned} \frac{d[SiH_4]}{dt} &= -K_1[SiH_4] + \frac{K_3K_1[SiH_4][H_2]}{K_2 + K_3[H_2]} = \\ &= \frac{-K_1K_2[SiH_4] - K_1K_3[SiH_4][H_2] + K_1K_3[SiH_4][H_2]}{K_2 + K_3[H_2]} = -\frac{K_1K_2[SiH_4]}{K_2 + K_3[H_2]} \end{aligned}$$

ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ ЗА ТЕМОЮ ЗАНЯТТЯ

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.

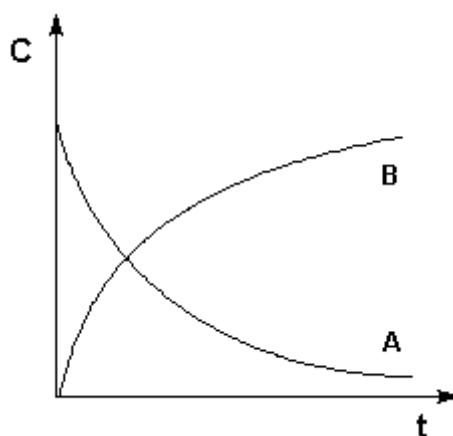
Однак найчастіше в хімії розглядається залежність концентрації реагентів від часу. У разі односторонніх (необоротних) хімічних реакцій (тут і далі розглядаються тільки односторонні реакції) очевидно, що концентрації вихідних речовин в часі постійно зменшуються ($\Delta C_{\text{вих}} < 0$), а концентрації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

$$V = \pm \frac{dC}{dt}. \quad (3.1)$$

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:

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



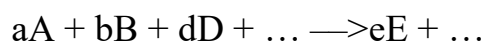
Мал. 1. Графічне зображення залежності концентрації реагентів від часу є кінетична крива.

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.

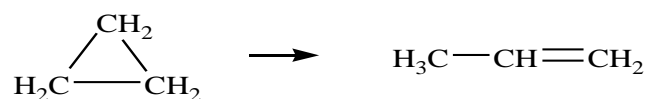
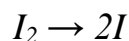
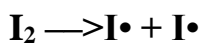
Показник ступеня при концентрації кожного з реагуючих речовин в кінетичному рівнянні хімічної реакції (рівняння 5.4) відповідно (x, y і z) є *приватний порядок реакції* по даному компоненту. Сума показників ступеня в кінетичному рівнянні хімічної реакції (x + y + z) являє собою *загальний порядок реакції*. 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

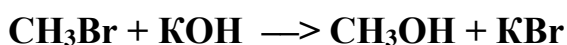
Елементарними (простими) називають реакції, що проходять в одну стадію. Їх прийнято класифікувати за *молекулярністю*:

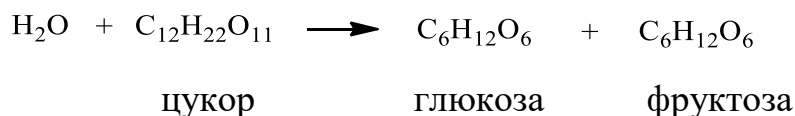
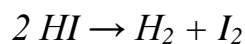
Молекулярність елементарної реакції - число часток, які, згідно експериментально встановленим механізмом реакції, беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії.

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

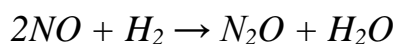


Бімолекулярні - реакції, елементарний акт яких здійснюється при зіткненні двох частинок (однакових або різних):



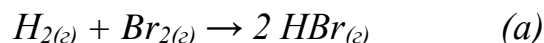


Тримолекулярні - реакції, елементарний акт яких здійснюється при зіткненні трьох частинок: $O_2 + NO + NO \longrightarrow 2NO_2$

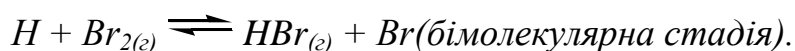
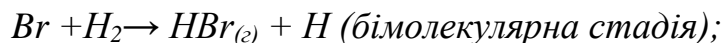


Реакції з молекулярними більше трьох невідомі.

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.

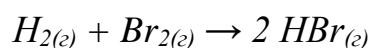
Якщо реакція проходить в одну стадію, то молекулярність збігається з її порядком. Зазвичай же порядок не збігається з молекулярністю. Це відбувається тому, що реакції, як правило, не протікають шляхом безпосередньої взаємодії одночасно всіх початкових часток з прямим переходом їх в продукти реакції. 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:

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

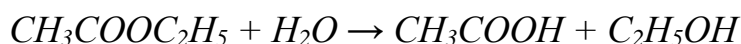
будуть різними, а порядок реакції дорівнюватиме сумі показників в кінетичному рівнянні: $m + n$.

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



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

Реакціями нульового порядку називають реакції, в яких швидкість процесу зберігається постійною в часі. Це зустрічається в деяких гетерогенних системах. Так, якщо в реакції обмілення 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.

3.1 Реакції нульового порядку. Для реакцій нульового порядку кінетичне рівняння має наступний вигляд:

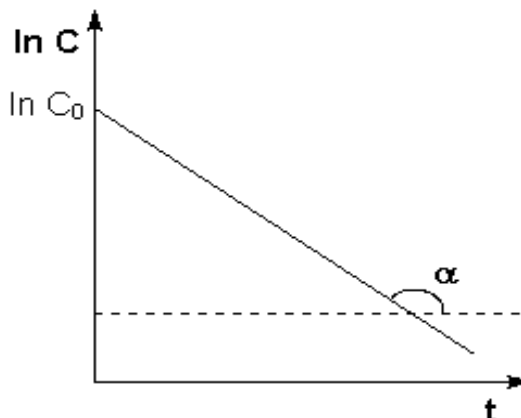
$$V = k_0 \quad (3.5)$$

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.

3.2 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:

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



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

Таким чином, логарифм концентрації для реакції першого порядку лінійно залежить від часу (мал. 2) і константа швидкості чисельно дорівнює тангенсу кута нахилу прямої до осі часу.

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

Рівняння константи швидкості односторонньої реакції першого порядку має вигляд:

$$I_{\text{порядок}} \cdot K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \text{сек}^{-1},$$

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:

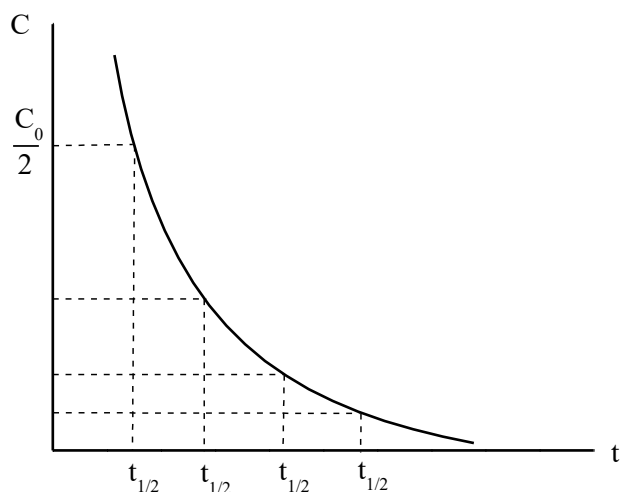
$$C = \frac{1}{2}C_0:$$

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

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.



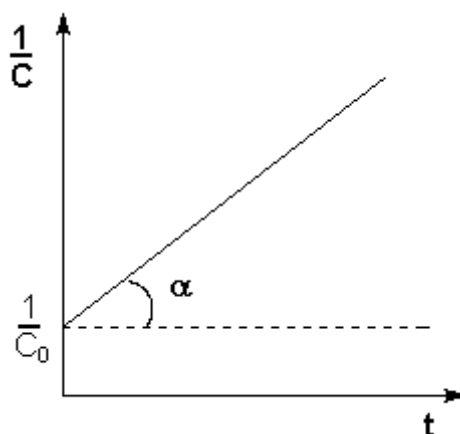
Мал. 3 – Кінетична крива реакції першого порядку

3.3 Реакції другого порядку

Для реакцій другого порядку кінетичне рівняння має наступний вигляд:

$$V = kC_{H_2}C_{I_2} \quad n=2, \quad \text{2 порядок}$$

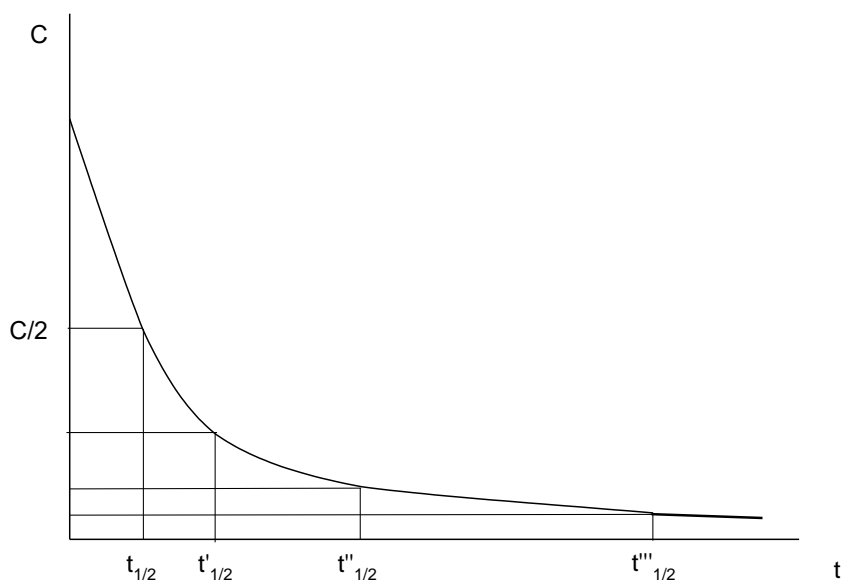
Для реакцій другого порядку, характерна лінійна залежність зворотного концентрації від часу (Мал. 4) і константа швидкості дорівнює тангенсу кута нахилу прямої до осі часу:



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

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

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



Мал. 5 Кінетична крива реакції другого порядку

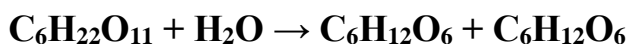
Для реакції *третього порядку* рівняння має вище наведений вигляд.

Порядок хімічної реакції є формально-кінетичне поняття, фізичний зміст якого для елементарних (однотадійних) 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.

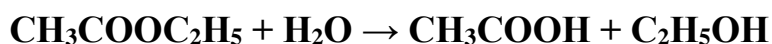
Для елементарних реакцій, що проводяться при близьких концентраціях вихідних речовин, величини молекулярності та порядку реакції збігаються. Але поряд з цим молекулярність і порядок реакції можуть не збігатися. Пояснюється це тим, що стехіометричне рівняння описує

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.

3.4 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 досвідченим 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.

4. Залежність швидкості реакції від температури. Коефіцієнти Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса.

У загальному випадку швидкість хімічної реакції з підвищенням температури збільшується. Оскільки, $v_A = akC_A^m C_B^n$ 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:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (3.6)$$

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 ΔH (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.

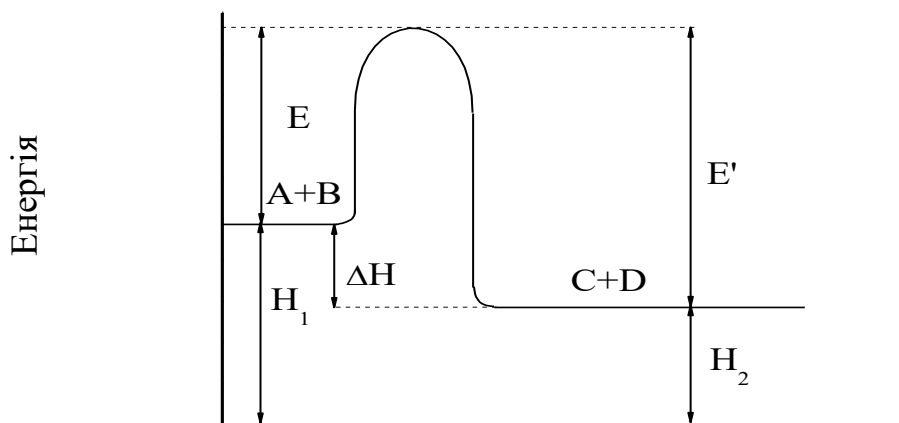
Рівняння (5.6) легко проінтегрувати:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A, \quad (3.7)$$

де $\ln A$ – константа інтеграції.

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

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

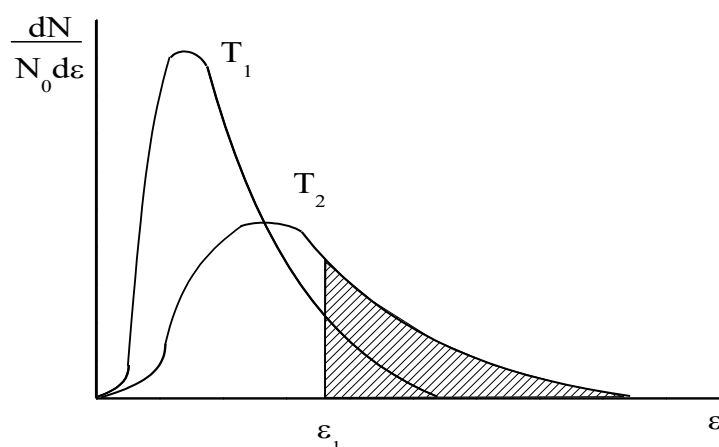


шлях реакції

Мал. 6 Діаграма, що ілюструє зв'язок E і ΔH

Оскільки для вступу до хімічної реакції молекули повинні володіти деякою надмірною енергією (E) в порівнянні з середньою величиною (Мал. 6), то і вплив підвищення температури на зростання швидкості реакції можна пояснити збільшенням числа часток, що володіють цим надлишком енергії.

Звернемося до малюнка 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 ε до $\varepsilon + d\varepsilon$; N_0 - загальне число молекул. Хай ε_1 - енергія, що перевищує середню на енергію активації.



Мал. 7 Крива розподілу молекул по енергіях

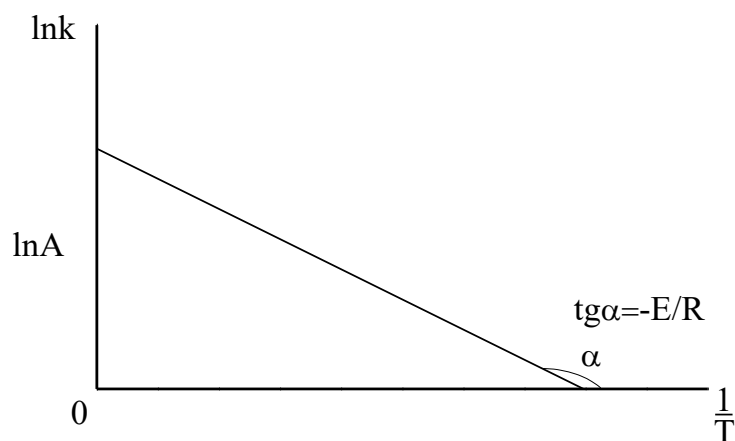
Площа під кривою правіша за абсцису ε_1 , обмежена кривою і віссю абсцис, визначає собою частку молекул, що володіють енергією, що перевищує ε_1 . З підвищенням температури ($T_2 > T_1$) крива зрушується управо, і ця частка молекул швидко зростає.

Величину енергії активації можна визначити двома методами. Перший метод – графічний, з використанням рівняння Ареніуса у вигляді (3.3.8):

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

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

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



Мал. 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 γ . 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 γ сам є функцією від температури; при дуже високих і дуже низьких температурах γ стає рівним одиниці (тобто швидкість хімічної реакції перестає залежати від температури).

4.1 Рівняння Арреніуса

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. Арреніус 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.

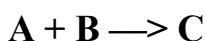
Значне збільшення швидкості реакції із збільшенням температури можна пояснити зіткненням активних частинок з великим запасом енергії. До них відносяться:

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

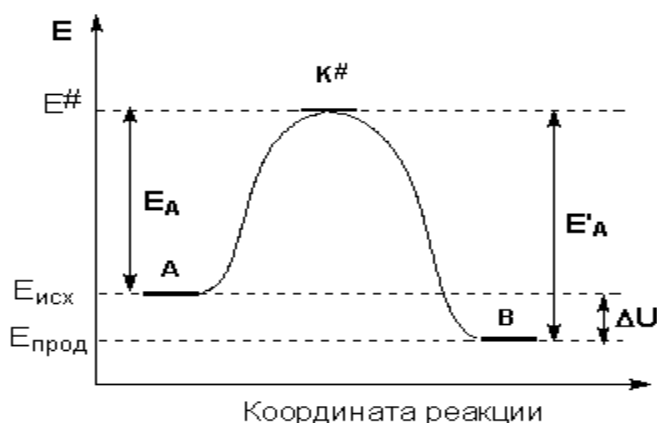


Оскільки хімічну взаємодію частинок пов'язано з розривом старих хімічних зв'язків і утворенням нових, вважається, що всяка елементарна реакція проходить через освіту деякого нестійкого проміжного з'єднання, званого активованим комплексом:



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).



Мал. 9 Енергетична діаграма хімічної реакції

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

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

Уравнение Аррениуса буде мати вигляд:

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

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: ΔH ; Ea ; ΔSa .

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 РЕАКЦІЇ

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 OH^- як реагента, можна забезпечити присутність буфера для підтримки концентрації OH^- .

При визначенні порядку реакції використовується основна властивість кінетичного рівняння $v = k C_A^m C_B^n$, 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 убувають 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 $(x) = f(t)$, де вигляд (x) 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

$$v_0 = k^I (C_A^0)^n, \text{ де}$$

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

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 $(v_1^0 \text{ і } v_2^0)$, які відповідають двом початковим концентраціям реагенту $(C_1^0 \text{ і } C_2^0)$, 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 ΔC - зміна концентрації реагенту за проміжок часу Δt .

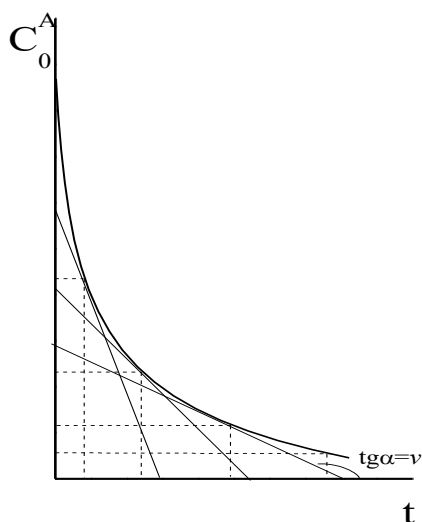
Метод надлишку (метод Вант - Гоффа)

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:

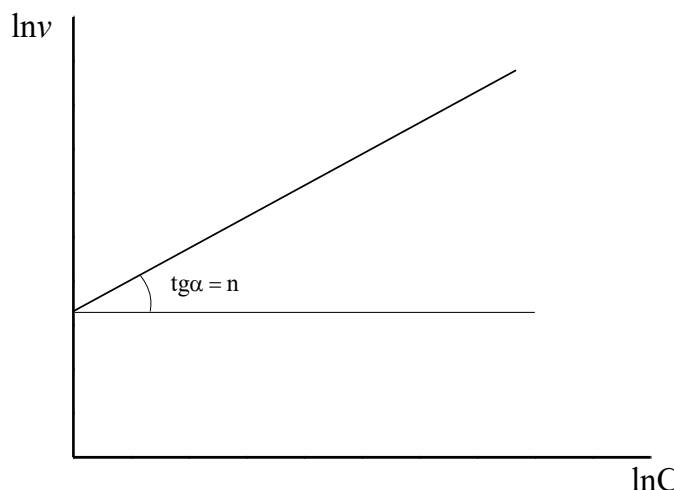
$$v = kC_A^n,$$

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

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 (малюнок 4.2).



Мал. 10 Графічне диференціювання кінетичної кривої

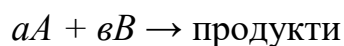


Мал. 11 Визначення порядку реакції

По знайденим значенням (будують графік в координатах $(\ln v, \ln C_A)$), згідно рівнянню (5.8), і знаходять порядок, n (Мал. 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:

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

Подальше логарифмування приведе до лінійної залежності $\ln v$ 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 :

$$B = k(C_0^{n-1})t,$$

$$\ln B = \ln k + (n-1) \ln C_0 + \ln t,$$

$$\ln t = (1-n) \ln C_0 + \ln B - \ln k. \quad (5.10)$$

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 :

$$\ln t_2 = (1-n) \ln(C_2^0) + \ln B - \ln k -$$

$$\ln t_1 = (1-n) \ln(C_1^0) + \ln B - \ln k$$

$$\ln t_2 - \ln t_1 = (1-n)(\ln C_2^0 - \ln C_1^0)$$

$$n = 1 + \frac{\ln(t_2/t_1)}{\ln(C_1^0/C_2^0)}$$

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 (3.9) 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:

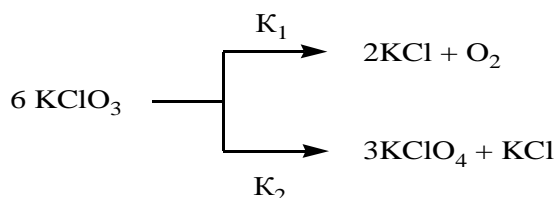
$$n = 1 - \frac{\ln\left(\frac{t_2}{t_1} - 1\right)}{\ln a_1}.$$

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



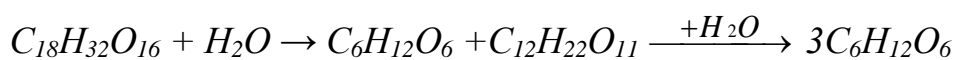
ОБОРОТНІ РЕАКЦІЇ

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 наступають 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);

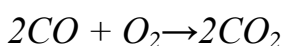
$\left\{ \begin{array}{l} A + C \rightarrow P \\ A + J \rightarrow B \end{array} \right\}$ реакції йдуть спільно в одній системі

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

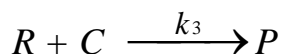
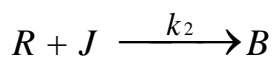
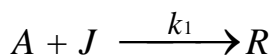


йде тільки при достатньо високих температурах. Але якщо в системі протікає реакція окислення водню

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, 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.

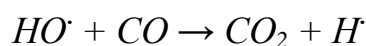
Явище хімічної індукції було детально досліджене Н.А.Шиловим. Їм було дане пояснення цьому явищу, згідно якому хімічна індукція обумовлена тим, що зв'язані реакції протікають через загальні активні проміжні речовини. Такими активними проміжними продуктами можуть бути вільні радикали, проміжні окислені 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 $HO\cdot$ в ланцюговій реакції окислення водню, який окисляє і CO



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

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

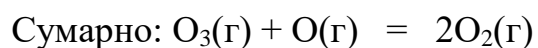
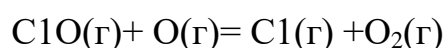
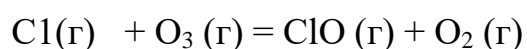
$$\Phi = \frac{K_3 C_R C_C}{K_1 C_A C_J - K_2 C_R C_J}. \quad (3.11)$$

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. ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ

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 каталітичною активністю, під якою розуміють зміна швидкості хімічної реакції під дією каталізатора:

$$A = \omega_k - \omega^0(1-\varphi), \quad (5.29)$$

де ω_k и ω^0 — швидкості хімічної реакції в присутності каталізатора і без нього відповідно;

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

$$A \approx \omega_k. \quad (5.30)$$

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

$$a = \frac{A}{C_k} \approx \frac{\omega_k}{C_k} \quad (5.31)$$

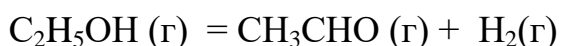
де C_k – концентрація каталізатору.

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

$$a = \frac{A}{s} \approx \frac{A}{s} \quad (5.32)$$

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 промотованим. 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 відрізнити 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.

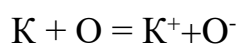
Залежно від фазового стану реагентів і каталізатора розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз.

КІНЕТИКА ГОМОГЕННИХ КАТАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ.

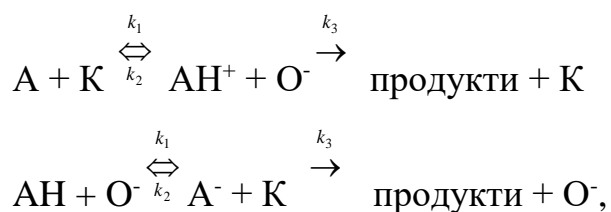
Теорія гомогенних хімічних реакцій заснована на наступних основних положеннях: 1) вихідні речовини і каталізатор утворюють між собою нестійку проміжну сполуку; 2) утворення проміжної сполуки є відносно

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 - основою. У загальному вигляді таку реакцію можна представити рівнянням:



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



де k₁, k₂ і k₃ - 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. ТЕОРІЯ 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 масопердачі 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 дифузиею вихідних речовин від зовнішньої поверхні зерна каталізатора до його внутрішньої поверхні і, чи дифузиею 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 кожну 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° . У біологічних системах відсутні неводні розчинники та сильні кислоти і луги ($pH \approx 7$) (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

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 ₃ O ⁺ Хімотрипсин	9,0·10 ⁻⁵ 1,9·10 ⁴	54 25
Гідроліз аденозин-трифосфату (АТФ)	H ₃ O ⁺ Міозин	4,7·10 ⁻⁶ 8,2·10 ⁶	40 25
Гідроліз амідів	H ₃ O ⁺	2,4·10 ⁻⁶	52
Бензамід	Хімотрипсин	14,9	25
Амід N-бензоїл-L-тірозину	H ₃ O ⁺	7,4·10 ⁻⁶	62
Сечовина	Уреаза	5,0·10 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, ліпосва 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

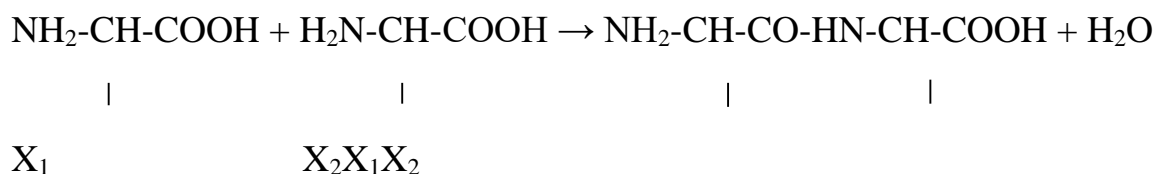
переносить фосфат від АТФ тільки на Д-галактозу, але не на її стерео ізомери Д-глюкозу і Д-манозу);

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 α -оксикислоти;

Відносна групову 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 складноефірний 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 не менше 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 глікогенфосфорілаза, 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 глікогенфосфорілазу 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

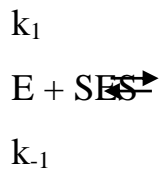
собою. Такий ефект може призводити до прискорення реакції на декілька порядків.

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.

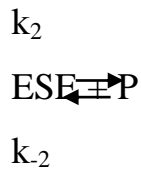
Під поліфункціональністю реакційного центру ферменту розуміють одночасний або узгоджений вплив функціональних груп, що входять до складу реакційного центру, на молекулу субстрату. При цьому відбувається не тільки фіксація перетворення молекули в строго певному положенні, але й зміна характеристик самої 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.

За Л. Міхаелісом і М. Ментен утворення фермент-субстратного комплексу здійснюється в результаті порівняно швидкої оборотної стадії:



Потім комплекс більш повільно розпадається з утворенням продукту і вивільненням ферменту:



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:

$$R_o = k_2[ES]$$

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

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

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

$$\begin{aligned}
 [ES] &= [E_o] \cdot [S] / (K_M + [S]) \\
 R_o &= k_2[ES] = k_2[E_o] \cdot [S] / (K_M + [S]) \quad (3.33)
 \end{aligned}$$

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: аланін₂₂ аргінін₃ аспарагінова кислота₈ аспарагін₁₄ глютамінова кислота₃ глютамін₁₀ гліцин₂₄ гістидін₂ ізолейцин₁₀ лейцин₁₉ лізин₁₄ метіонін₂ полуцистин₁₀ пролін₉ серін₂₈ треонін₂₂ тріптофан₈ тірозин₄ валін₂₃ фенілаланін₆.

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 α -спіралі, β -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 нуклеофільна частина субстрату взаємодіє з протоном, пов'язаним з гістидином. У результаті цих взаємодій утворюється фермент-субстратний комплекс. На наступній стадії рветься зв'язок C-X в субстраті, йде молекула HX, 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 O-H 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 Fe^{2+} , становить 56 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.

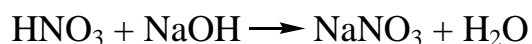
Характерною особливістю дії ферментів є також висока *чутливість активності ферментів до зовнішніх умов* - рН середовища і температури. Ферменти активні лише в досить вузькому інтервалі рН і температури, причому для ферментів характерна наявність в цьому інтервалі максимуму активності при деякому оптимальному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

ХІМІЧНА РІВНОВАГА. ОБОРОТНІ І НЕОБОРОТНІ ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ.

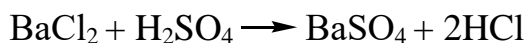
Більшість хімічних реакцій оборотні, тобто протікають одночасно \rightarrow у двох напрямках.

До необоротних процесів відносять реакції:

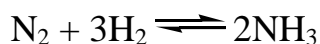
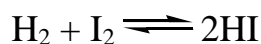
1. Якщо утворюється слабкий електроліт, наприклад H_2O , реакції кислотно-основної взаємодії.



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 $mA + nB = pC + qD$ згідно закону діючих мас

$$v_1 = k_1[A]^m[B]^n$$

$$v_2 = k_2[C]^p[D]^q$$

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

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

$$k_2 = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n} \quad k_2$$

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 результаті концентрації взятих для реакції речовин.

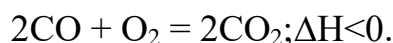
ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЄ

Якщо на систему, що знаходиться в стійкій рівновазі, впливати ззовні, змінюючи якусь з умов, що визначають положення рівноваги, то в системі посиляться 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.

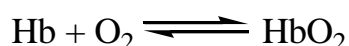


Умови рівноваги: $\Delta G = 0$; а $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

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:



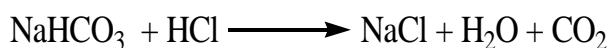
$$K_p = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]} = 1300$$

Збільшення $[\text{O}_2]$ приводить до зв'язування O_2 з Hb і зміщення рівноваги вправо, тобто в бік утворення HbO_2 і навпаки.

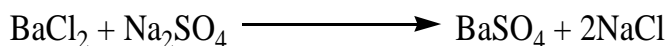
Кислотно - основний баланс організму порушується при порушенні балансу між кислотою і основою:



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 BaSO₄)

Уміння користуватися принципом Ле Шательє 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), Т, 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 ε_i ;

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

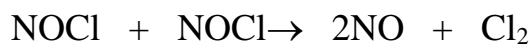
А залежить від T , числа молекул в системі і

від властивостей самих молекул. Іншої форми:
$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_i / kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i / kT}}$$

Ці рівняння можна використовувати для характеристики розподілу загальної енергії і будь-якого виду енергії (енергії поступального або обертового 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/см³·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 см³;

M – молекулярна маса;

σ – ефективний діаметр зіткнення.

Виявляється, що $Z = 4,14 \cdot 10^{28}$ (число зіткнень в 1 см^3 за 1 с). Бо при кожному зіткненню 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

$$Z_a = Z_0 e^{-E/RT} \quad (5.12)$$

(Z_0 – повне число зіткнень).

Це припущення можна перевірити двома незалежними способами:

1. Е активації можна розрахувати за експериментальною залежністю k від T . Шляхом підстановки отриманого значення в рівняння (5.12) 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 (5.12) 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).

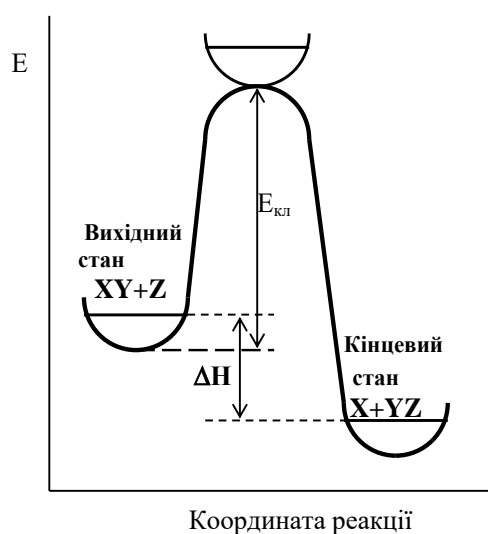
Розглянемо взаємодію атома Z з двоатомною молекулою по реакції:



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



Мал. 12 Зміна енергетичного стану системи в ході реакції

Різниця між потенційною енергією початкових продуктів і потенційною енергією на вершині бар'єру є енергією активації ($E_{\text{кл}}$ – 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 ΔH .

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).

В основі 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 дослідами.

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.

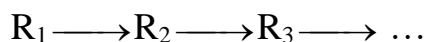
Обчислення енергії активації хімічної реакції - завдання квантової хімії; методи вирішення цього завдання також поки не дозволяють отримати кількісні розрахунки. Однак, незважаючи на недоліки, метод активного

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:

•••

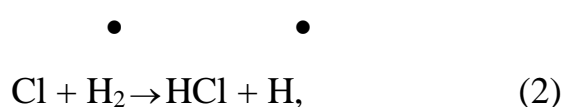


Радикали та вільна валентність, можуть зникати внаслідок трьох процесів: 1) при адсорбції радикала на склі; 2) при взаємодії з металами змінної валентності; 3) при рекомбінації (об'єднанні) двох радикалів.

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:



••



••



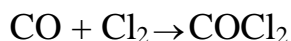
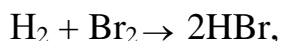
У ланцюговому процесі розрізняють такі основні стадії:

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).

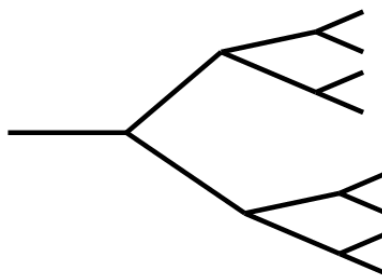
3 Обрив ланцюга – реакції, що приводять до зникнення радикалів (4).

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.

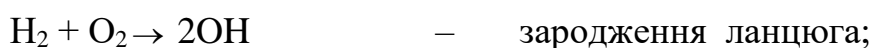
Крім наведених реакцій також можуть проходити реакції, за якими кількість радикалів збільшується. Такі реакції називаються **розгалуженими** ланцюговими реакціями (Мал.13).



Мал. 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: •



••

$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ – продовження ланцюга;

•••

$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$

•••

$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$

••

$\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ – обрив ланцюга.

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 змінюванням 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 5.27, що описує залежність швидкості ланцюгової реакції W від часу t :

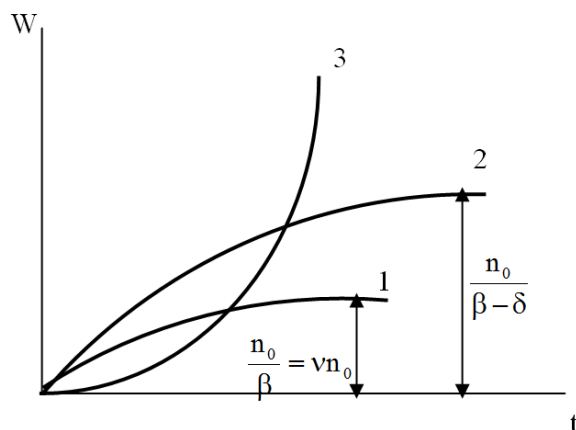
$$W = \frac{n_0}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau} t} \right) \quad 5.26,$$

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; ν – середня кількість кілець ланцюгу (середня кількість реакцій, які

викликаються однією активною частинкою); τ - час, протягом якого проходить одне кільце ланцюгової реакції; δ - вірогідність розгалуження ланцюга.

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

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



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

Як показано на мал. 14 (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 $\delta > \beta$.

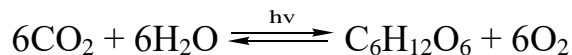
$$\text{Тоді } W = \frac{n_0}{\delta - \beta} (e^{\frac{\delta - \beta}{\tau} t} - 1) = A(e^{\phi t} - 1) \approx A e^{\phi t}.$$

де A і ϕ – позитивні постійні. Наявність у цій формулі позитивної степеневі функції часу свідчить про можливість безмежного прискорення реакції, тобто розвитку ланцюгового вибуху (мал. 5.11 (3)).

ПОНЯТТЯ ПРО ФОТОХІМІЧНІ ТА РАДІАЦІЙНО-ХІМІЧНІ 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.

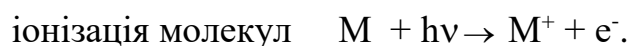
Білірубін руйнується на світлі. Тому й метод лікування фізіологічної жовтяниці - опромінення сонячним світлом.

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 γ :

γ = кількість молекул, що прореагували /кількість поглинутих квантів.

Швидкість фотохімічної реакції пропорційна потужності світлового потоку Φ_e , довжині світлової хвилі λ та квантовому виходу γ :

$$W = \lambda \Phi_e \alpha / hc \quad 5.28,$$

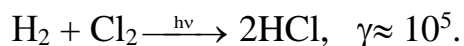
де h – стала Планка; c – швидкість світла у вакуумі.

Залежно від величини γ розрізняють такі випадки:

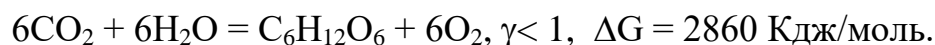
1) $\gamma = 1$. Реакції є чисто фотохімічними. Їх дуже мало і звичайно вони використовуються в лабораторній практиці для визначення кількості поглинутих квантів світла;

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

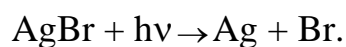


Серед численних фотохімічних реакцій особливе значення має реакція асиміляції вуглецю рослинами, без якої не може існувати життя на Землі:



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, α -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 γ -випромінювання, у поліетилені та інших полімерах утворюються додаткові поперечні зв'язки, що збільшує міцність та стійкість полімеру.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна:

1. Фізична та колоїдна хімія. Хімічна термодинаміка: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 97 с.
2. Фізична та колоїдна хімія. Колігативні властивості розчинів: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 99 с.
3. Фізична та колоїдна хімія. Термодинаміка фазових рівноваг: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 90 с.
4. Фізична та колоїдна хімія. Електродні процеси та їх застосування у фармації: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 93 с.
5. Фізична та колоїдна хімія. 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.
6. Physical and colloidal chemistry. (Фізична і колоїдна хімія). Збірник тестів для студентів фармацевтичних факультетів. / Каплаушенко А.Г., Авраменко А.І., Самелюк Ю.Г., Довбня Д.В. – Запоріжжя, 2025. – 161 с. (англ.).
7. Фізична та колоїдна хімія. Збірник тестів для студентів II-III курсів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ». /

Каплаушенко А.Г., Авраменко А.І., Самелюк Ю.Г., Довбня Д.В. – Запоріжжя, 2025. – 111 с.

8. Фізична та колоїдна хімія. Електродні процеси та їх застосування у фармації : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян II курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. – 76 с.

9. Фізична та колоїдна хімія. Кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій: навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян II курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. – 102 с.

10. Фізична та колоїдна хімія. Поверхневі явища. Сорбційні процеси та їх застосування у фармації: навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 72 с.

11. Фізична та колоїдна хімія. Мікрогетерогені системи : в 2-х ч. Ч.1 : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 82 с.

12. Фізична та колоїдна хімія. Мікрогетерогені системи : в 2-х ч. Ч. 2 : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 80 с.

13. Фізична та колоїдна хімія. Методи одержання, властивості та застосування у фармації колоїдних систем : навчальний посібник для

практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація». / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 81 с.

14. Фізична та колоїдна хімія. Розчини високомолекулярних сполук: навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 91 с.

Допоміжна:

1. Дягілева С. В. Колоїдна хімія : навчальний посібник. Дніпро : ДВНЗ «ПДАБА», 2020. 151 с.

2. Грицай О. С., Плескач В. В., Кузнєцова О. В. Фізична та колоїдна хімія : практикум для здобувачів вищої освіти освітнього ступеня «бакалавр» / за заг. ред. О. В. Кузнєцової. Київ : НУХТ, 2022. 248 с.

3. Косогоров В. А., Шкавро Л. М., Кузнєцов В. Б. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Харків : НТУ «ХП», 2021. 216 с. (Це комплексний посібник, який включає розділ про дисперсні системи).

4. Войтенко О. В., Колісник О. М., Колісник В. Б. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Полтава : Полтавська державна аграрна академія, 2020. 273 с.

5. Плескач В. В., Кузнєцова О. В. Хімія поверхневих явищ і дисперсних систем : навчально-методичний посібник. Київ : НУХТ, 2023. 180 с.

6. Ільїн В. В., Прокопова Л. Л. Фізична та колоїдна хімія: Практикум : навчальний посібник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 157 с.

7. Благун М. С., Благун Н. С. Фізична хімія : навчальний посібник для самостійної роботи. Львів : Львівський національний університет природокористування, 2021. 142 с.

8. Гусаченко В. В., Романовська О. В., Калабіна О. І. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Суми : Сумський національний аграрний університет, 2022. 187 с.

9. Карпінська О. В., Куцевол А. В. Фізична та колоїдна хімія. Частина I : навчально-методичний посібник. Київ : НУБіП України, 2021. 307 с.

10. Мchedlov-Петросян В. О., Лебідь В. І. та ін. Фізична хімія. Колоїдна хімія : підручник. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2015 588 с.)