

Міністерство освіти і науки України  
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ОДЕСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

Інститут хімічних технологій та фармацевтики

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**  
**з фізичної хімії (Частина 2)**  
для здобувачів вищої освіти за спеціальністю  
161 – Хімічні технології та інженерія

Затверджено на засіданні кафедри ХТ  
Протокол № 1 від 04.01. 2022 р.

Конспект лекцій з фізичної хімії (Частина 2) для здобувачів вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія / Уклад.: В.А. Шапкін, Н.Н. Муратов, Л.М. Седова, Л.М. Огніченко, національний ун-т "Одеська політехніка". – Одеса, 2022. – 37 с

Укладачі: В.А. Шапкін, кандидат хім. наук, доцент  
Н.Н. Муратов, кандидат хім. наук, доцент  
Л.М. Седова, кандидат хім. наук, доцент  
Л.М. Огніченко, кандидат хім. наук

*В.А. Шапкін, Н.Н. Муратов, Л.М. Седова, Л.М. Огніченко.* **Конспект лекцій з фізичної хімії (Частина 2).** В конспекті лекцій наведено теоретичні основи термодинаміки розчинів та хімічної кінетики. Конспект лекцій призначено для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

## ЗМІСТ

1 ТЕРМОДИНАМІКА РОЗЧИНІВ.....	4
1.1 Утворення розчинів. Розчинність .....	4
1.1.1 Розчинність газів в газах .....	5
1.1.2 Розчинність газів в рідинах.....	5
1.1.3 Взаємна розчинність рідин.....	6
1.1.4 Розчинність твердих речовин в рідинах .....	7
1.2 Розчини НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ .....	7
1.2.1 Тиск насиченої пари розбавлених розчинів .....	7
1.2.2 Тиск пари ідеальних і реальних розчинів.....	8
1.2.3 Температура кристалізації розбавлених розчинів .....	9
1.2.4 Температура кипіння розведених розчинів .....	10
1.2.5 Осмотичний тиск розбавлених розчинів .....	10
1.2.6 Поняття активності розчиненої речовини .....	11
1.3. Розчини ЕЛЕКТРОЛІТІВ .....	12
1.3.1 Теорія електролітичної дисоціації.....	12
1.3.2 Слабкі електроліти. Константа дисоціації.....	13
1.3.3 Сильні електроліти.....	13
1.4 ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ .....	14
1.4.1 Питома електропровідність розчинів електролітів.....	14
1.4.2 Молярна електропровідність розчинів електролітів .....	15
1.5 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ.....	16
1.5.1 Електричні потенціали на фазових межах.....	16
1.5.2 Гальванічний елемент. ЕРС гальванічного елемента.....	17
1.5.3 Електродний потенціал. Рівняння Нернста .....	18
1.5.4 Класифікація електродів .....	19
1.5.4.1 Електроди першого і другого роду .....	19
1.5.4.2 Електроди порівняння .....	19
1.5.4.3 Окисно-відновні електроди.....	20
2 ХІМІЧНА КІНЕТИКА .....	22
2.1 ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ .....	22
2.1.1 Кінетичне рівняння хімічної реакції. Порядок реакції.....	23
2.1.2 Реакції нульового порядку .....	23
2.1.3 Реакції першого порядку .....	23
2.1.4 Реакції другого порядку .....	24
2.1.5 Молекулярність елементарних реакцій .....	26
2.1.6 Складні реакції .....	26

2.1.7 Класифікація складних реакцій .....	26
2.1.8 Вплив температури на швидкість реакції.....	28
2.1.9 Рівняння Арреніуса.....	28
2.1.10 Кінетика оборотних реакцій .....	30
2.1.11 Кінетика гетерогенних хімічних реакцій.....	31
2.2 ФОТОХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ .....	31
2.3 КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ .....	32
2.3.1 Гомогенний каталіз.....	33
2.3.2 Автокатализ .....	34
2.3.3 Гетерогенний каталіз .....	34
2.3.4 Ферментативний каталіз.....	36
ЛІТЕРАТУРА .....	37

# 1 ТЕРМОДИНАМІКА РОЗЧИНІВ

Існування абсолютно чистих речовин неможливо - будь-яка речовина обов'язково містить домішки, або, іншими словами, будь-яка гомогенна система є багатокомпонентною. Якщо домішки, які наявні в речовині, не впливають на досліджувані властивості системи, то таку систему можна вважати однокомпонентною. В іншому випадку гомогенну систему вважають розчином.

*Розчин - гомогенна система, що складається з двох або більше компонентів. Кількісний склад такої системи змінюється в деяких межах без стрибкоподібної зміни її властивостей.*

Розчин може перебувати в будь-якому агрегатному стані. В залежності від агрегатного стану розчини поділяють на тверді, рідкі та газоподібні (останні, зазвичай, називають газовими сумішами). Компоненти розчину поділяють на розчинник і розчинену речовину. Як правило, розчинником вважають компонент, що присутній у розчині в переважній кількості, або компонент, що кристалізується першим при охолодженні розчину. Якщо один з компонентів розчину є рідкою речовиною, а інші компоненти є твердими речовинами або газами, розчинником вважають рідину. З термодинамічної точки зору такий поділ компонентів розчину не має сенсу і носить тому умовний характер.

Однією з найважливіших характеристик розчину є його склад, який описується за допомогою поняття концентрації розчину. Нижче надаються найбільш поширені вираження концентрації, де індекси А і В належать до розчинника і розчиненої речовини, відповідно.

Молярна концентрація  $C_M$  - кількість молей ( $v_B$ ) розчиненої речовини в одному літрі ( $V$ ) розчину:

$$C_M = \frac{v_B}{V} \quad (1.1)$$

Нормальна концентрація  $C_n$  - кількість молей еквівалентів розчиненої речовини, що дорівнює добутку кількості молей ( $v_B$ ) розчиненої речовини і фактору еквівалентності  $f$ , в одному літрі ( $V$ ) розчину:

$$C_n = \frac{fv_B}{V} \quad (1.2)$$

Моляльна концентрація  $C_m$  - кількість молей ( $v_B$ ) розчиненої речовини в одному кілограмі ( $1000g_A$ ) розчинника:

$$C_m = \frac{v_B}{1000g_A} \quad (1.3)$$

Процентна концентрація  $\omega$  - кількість грамів ( $g_B$ ) розчиненої речовини в 100 грамах розчину ( $g_A + g_B$ ):

$$\omega = \frac{100g_B}{(g_A + g_B)} \quad (1.4)$$

Ще одним вираженням концентрації є мольна частка  $X$  - відношення кількості молей даного компоненту до загальної кількості молей всіх компонентів в системі.

$$X_B = \frac{v_B}{(v_A + v_B)} = \frac{v_B}{\sum v_i} \quad (1.5)$$

## 1.1 Утворення розчинів. Розчинність

Концентрація компоненту в розчині може змінюватися від нуля до деякого максимального значення, яке називається розчинністю компоненту. Розчинність  $S$  – максимальна концентрація компоненту в насиченому розчині. Насичений розчин - розчин, що знаходиться в рівновазі з розчиненою речовиною. Величина розчинності характеризує рівновагу між двома фазами, на неї впливають всі фактори, що зміщують цю рівновагу (відповідно до принципу Ле Шательє - Брауна).

Утворення розчину є складним фізико-хімічним процесом. Процес розчинення завжди супроводжується збільшенням ентропії системи. При утворенні розчинів має місце виділення або поглинання теплоти. Теорія розчинів пояснює всі ці явища. Історично склалися два підходи до утворення розчинів - *фізична теорія*, основи якої були закладені в XIX столітті, і *хімічна*, засновником якої був Д. І. Менделєєв.

*Фізична теорія* розчинів розглядає процес розчинення як розподіл частинок розчиненої речовини між частинками розчинника, припускаючи відсутність будь-якої взаємодії між ними. Єдиною рушійною силою такого процесу є збільшення ентропії системи  $\Delta S$ . Будь-які теплові або об'ємні ефекти при розчиненні відсутні ( $\Delta H = 0$ ,  $\Delta V = 0$ ; такі розчини прийнято називати ідеальними).

*Хімічна теорія* розглядає процес розчинення як утворення суміші нестійких хімічних сполук змінного складу, що супроводжується тепловим ефектом і зміною об'єму системи, що часто призводить до різкої зміни властивостей розчиненої речовини. Так, розчинення безбарвного сульфату міді  $\text{CuSO}_4$  у воді призводить до утворення забарвленого розчину, з якого виділяється не  $\text{CuSO}_4$ , а блакитний кристалогідрат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Сучасна термодинаміка розчинів заснована на синтезі цих двох підходів.

У загальному випадку при розчиненні відбувається зміна властивостей і розчинника, і розчиненої речовини, що обумовлено взаємодією частинок між собою за різними типами взаємодії: ван-дер-ваальсові (у всіх випадках), іон-дипольні (в розчинах електролітів у полярних розчинниках), специфічні взаємодії (утворення водневих або донорно-акцепторних зв'язків). Врахування всіх цих взаємодій є дуже складним завданням. Очевидно, що чим більше концентрація розчину, тим інтенсивніше взаємодія частинок і тим складніше структура розчину. Тому кількісна теорія розроблена лише для ідеальних розчинів, до яких можна віднести газові розчини та розчини неполярних рідин, в яких енергія взаємодії різнорідних частинок  $E_{A-B}$  близька до енергій взаємодії однакових часток  $E_{A-A}$  і  $E_{B-B}$ . Ідеальними можна вважати також нескінченно розбавлені розчини, коли можна знехтувати взаємодією частинок розчинника і розчиненої речовини між собою. Властивості таких розчинів залежать тільки від концентрації розчиненої речовини, але не залежать від її природи.

### 1.1.1 Розчинність газів в газах

Газоподібний стан речовини характеризується слабкою взаємодією між молекулами і великими відстанями між ними, тому гази змішуються в будь-яких співвідношеннях. При дуже високому тиску, коли щільність газів наближається до щільності рідин, може спостерігатися обмежена розчинність. Газові суміші описуються законом Дальтона:

*Загальний тиск ( $P_{\text{заг.}}$ ) газової суміші дорівнює сумі парціальних тисків ( $P_i$ ) всіх газів, що входять до неї.*

$$P_{\text{заг.}} = \sum P_i = \frac{RT}{V} \sum v_i \quad (1.6)$$

$$P_i = \frac{P v_i}{\sum v_i} = X_i P \quad (1.7)$$

### 1.1.2 Розчинність газів в рідинах

Розчинність газів в рідинах залежить від ряду факторів: природи газу і рідини, тиску, температури, концентрації розчинених в рідині речовин (особливо сильно впливає на розчинність газів концентрація електролітів).

Найбільший вплив на розчинність газів в рідинах має природа речовин. Так, в 1 літрі води при  $t = 18 \text{ }^\circ\text{C}$  і  $P = 1 \text{ атм.}$  розчиняється 0.017 л азоту, 748.8 л аміаку або 427.8 л хлороводню. Аномально висока розчинність газів в рідинах зазвичай обумовлюється їх специфічною взаємодією з розчинником – утворенням хімічної сполуки (для аміаку) або дисоціацією у розчині

на іони (для хлороводню). Гази, молекули яких неполярні, розчиняються, як правило, краще в неполярних рідинах - і навпаки. Залежність розчинності газів від тиску виражається законом Генрі - Дальтона.

Розчинність газу в рідині прямо пропорційна його тиску ( $P$ ) над рідиною:

$$C = kP \quad (1.8)$$

де  $C$  - концентрація розчину газу в рідині,  $k$  - коефіцієнт пропорційності, що залежить від природи газу. Закон Генрі - Дальтона - справедливий тільки для розбавлених розчинів при малих тисках, коли газ можна вважати ідеальними. Гази, які здатні до специфічної взаємодії з розчинником, цьому закону не підкоряються.

Розчинність газів в рідинах суттєво залежить від температури ( $T$ ). Кількісно така залежність визначається рівнянням Клапейрона - Клаузіуса (де  $X$  - мольна частка газу в розчині,  $\lambda$  - тепловий ефект розчинення 1 молю газу у його насиченому розчині):

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{\lambda}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.9)$$

Як правило, при розчиненні газу в рідині виділяється теплота ( $\lambda < 0$ ), тому з підвищенням температури розчинність зменшується. Розчинність газів у рідині сильно залежить від концентрації інших розчинених речовин. Залежність розчинності газів від концентрації електролітів в рідині виражається формулою Сеченова ( $X$  і  $X_0$  - розчинність газу в чистому розчиннику і розчині електроліту з концентрацією  $C$ ):

$$\frac{X_0}{X} = kC \quad (1.10)$$

### 1.1.3 Взаємна розчинність рідин

Залежно від природи, рідини можуть змішуватися в будь-яких співвідношеннях (у цьому випадку говорять про необмежену взаємну розчинність), бути практично нерозчинними одна в одній або володіти обмеженою розчинністю. Розглянемо останній випадок на прикладі системи анілін-вода. Якщо змішати приблизно рівні кількості води і аніліну, система буде складатися з двох шарів рідини. Верхній шар - розчин аніліну в воді, нижній - розчин води в аніліні. Для кожної температури обидва розчини мають строго певний рівноважний склад, що не залежить від кількості кожного з компонентів.

Залежність концентрації розчинів від температури прийнято представляти графічно за допомогою діаграми взаємної розчинності. Ця діаграма для системи анілін-вода приведена на рис. 1.1. Область під кривою - це область розшаровування рідин. Підвищення температури призводить до збільшення концентрації кожного з розчинів (збільшення взаємної розчинності), і при деякій температурі, яка є критичною температурою розшарування ( $T_{кр}$  на рис. 1.1), взаємна розчинність води і аніліну стає необмеженою.

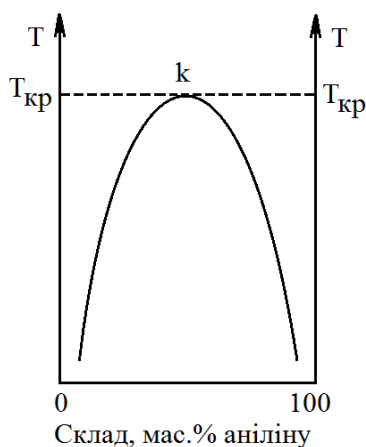
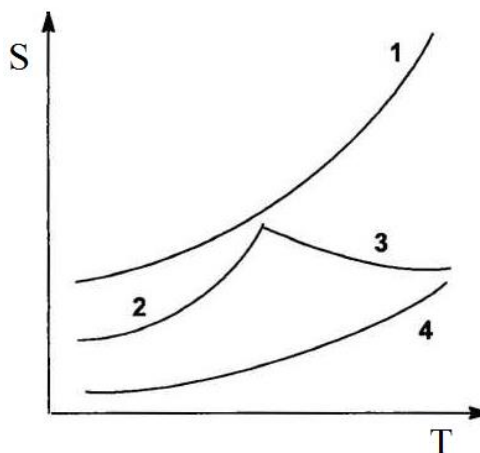


Рис. 1.1 – Діаграма розчинності в системі анілін-вода

Система анілін-вода відноситься до так званих систем з верхньою критичною температурою розшарування. Існують також і системи, для яких підвищення температури призводить до зменшення взаємної розчинності компонентів.

### 1.1.4 Розчинність твердих речовин в рідинах

Розчинність твердих речовин в рідинах визначається природою речовин і, як правило, істотно залежить від температури. Відомості про розчинність твердих речовин цілком засновані на експериментальних даних. Якісним узагальненням експериментальних даних відносно розчинності є принцип "подібне в подібному": полярні розчинники добре розчиняють полярні речовини і погано - неполярні, і навпаки.



1 -  $\text{KNO}_3$ ; 2 -  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; 3 -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 4 -  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Рис. 1.2 – Криві розчинності деяких солей у воді

Залежність розчинності  $S$  від температури зазвичай зображують графічно у вигляді кривих розчинності (рис. 1.2). Оскільки теплота розчинення твердих речовин в рідинах може бути як позитивною, так і негативною, розчинність при збільшенні температури може збільшуватися або зменшуватися.

## 1.2 Розчини неелектролітів

### 1.2.1 Тиск насиченої пари розбавлених розчинів

Уявімо, що в рівноважну систему (рідина А – пар) введено деяку речовину В. При утворенні розчину молярна частка розчинника  $X_A$  стає менше одиниці. Рівновага відповідно до принципу Ле Шательє - Брауна зміщується в бік конденсації пари речовини А, тобто в бік зменшення тиску насиченої пари  $P_A$ . Тобто, при зменшенні молярної частки компоненту А в розчині зменшується парціальний тиск його насиченої пари над розчином. Для деяких розчинів виконується наступна закономірність, яка називається першим законом Рауля:

Парціальний тиск ( $P_i$ ) насиченої пари компонента розчину прямо пропорційний його мольній частці в розчині, причому коефіцієнт пропорційності дорівнює тиску насиченої пари над чистим компонентом ( $P_i^0$ ):

$$P_i = P_i^0 X_i \quad (1.11)$$

Оскільки сума мольних часток всіх компонентів розчину дорівнює одиниці, для бінарного розчину, що складається з компонентів А і В, легко отримати наступне співвідношення, яке також є формулюванням першого закону Рауля:

$$\frac{P_A^o - P_A}{P_A^o} = X_B \quad (1.12)$$

Відносне зниження тиску пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини і не залежить від природи розчиненої речовини.

Розчини, для яких виконується закон Рауля, називають ідеальними розчинами. Ідеальними при будь-яких концентраціях є розчини, компоненти яких близькі за фізичними і хімічними властивостями (оптичні ізомери, гомологи тощо) і утворення яких не супроводжується об'ємними і тепловими ефектами. В цьому випадку сили міжмолекулярної взаємодії між однорідними і різнорідними частинками приблизно однакові, і утворення розчину обумовлено лише ентропійним чинником. Розчини, компоненти яких істотно розрізняються за фізичними і хімічними властивостями, підкоряються закону Рауля лише в області нескінченно малих концентрацій.

### 1.2.2 Тиск пари ідеальних і реальних розчинів

Якщо компоненти бінарного (тобто складається з двох компонентів) розчину леткі, то пара над розчином буде містити обидва компоненти. Відносний вміст компонентів в парах буде, як правило, відрізнятися від змісту їх у розчині - пара буде багатшою тим компонентом, для якого температура кипіння нижче. Розглянемо бінарний розчин, що складається з компонентів А і В, необмежено розчинних один в одному. Загальний тиск пари, згідно з першим законом Рауля, дорівнює:

$$P = P_A^o X_A + P_B^o X_B = P_B^o X_B + P_A^o (1 - X_B) = P_A^o - X_B (P_A^o - P_B^o) \quad (1.13)$$

Таким чином, для ідеальних бінарних розчинів залежність загального і парціального тиску насиченої пари від складу розчину, вираженого в мольних частках компоненту В, є лінійною при будь-яких концентраціях (рис. 1.3). До таких систем відносяться, наприклад, системи бензол - толуол, гексан - гептан, суміші ізомерних вуглеводнів та ін.

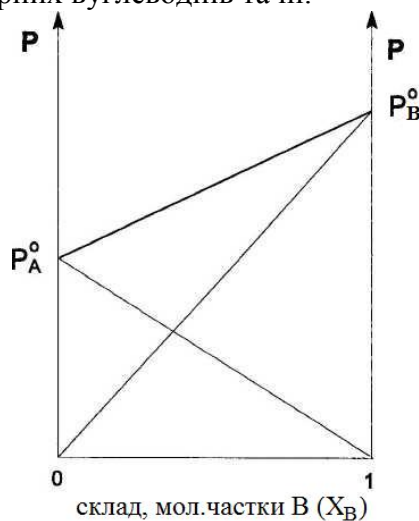


Рис. 1.3 – Залежність парціальних і загального тисків пари ідеального розчину від концентрації ( $P_A^o$  і  $P_B^o$  - тиск насиченої пари над чистим компонентом А і В, відповідно)

Для реальних розчинів дані залежності є криволінійними. Якщо молекули даного компоненту взаємодіють одна з одною сильніше, ніж з молекулами іншого компоненту, то справжні парціальні тиски парів над сумішшю будуть більше, ніж обчислені за першим законом Рауля (позитивні відхилення). Якщо ж однорідні частинки взаємодіють одна з одною слабкіше, ніж різнорідні, парціальні тиски парів компонентів будуть менше обчислених (негативні відхилення). Реальні розчини з позитивними відхиленнями тиску пара утворюються з чистих компонентів з поглинанням теплоти ( $\Delta H_{розч} > 0$ ), розчини з негативними відхиленнями тиску пара утворюються з виділенням теплоти ( $\Delta H_{розч} < 0$ ).



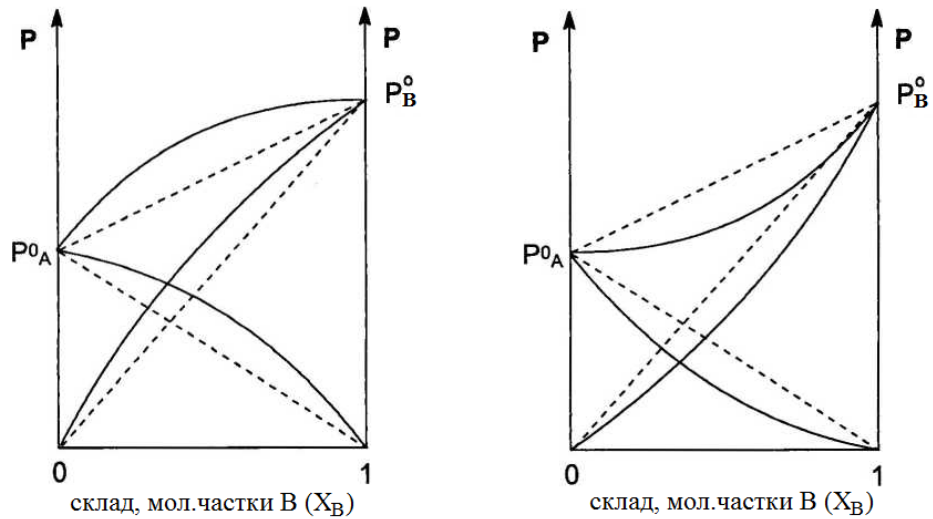


Рис. 1.4 – Залежність парціальних і загального тисків пари ідеальних (штрихова лінія) і реальних (суцільна лінія) бінарних розчинів від складу при позитивних (зліва) і негативних (праворуч) відхиленнях від закону Рауля

### 1.2.3 Температура кристалізації розбавлених розчинів

Розчин на відміну від чистої рідини цілком не кристалізується при постійній температурі. При деякій температурі, яка називається температурою початку кристалізації, починають виділятися кристали розчинника і в процесі кристалізації температура розчину знижується. Тому під температурою замерзання розчину завжди розуміють саме температуру початку кристалізації. Замерзання розчинів можна охарактеризувати величиною зниження температури замерзання  $\Delta T_3$ , що дорівнює різниці між температурою замерзання чистого розчинника  $T_3^\circ$  і температурою початку кристалізації розчину  $T_3$ :

$$\Delta T_3 = T_3^\circ - T_3 \quad (1.14)$$

Розглянемо P - T діаграму стану розчинника і розчинів різної концентрації (рис. 1.5), на якій крива OF - залежність тиску пари від T над твердим розчинником, а криві OA, BC, DE - залежності тиску пари над чистим розчинником і розчинами зі зростаючими концентраціями, відповідно. Кристали розчинника будуть перебувати в рівновазі з розчином тільки тоді, коли тиск насиченої пари над кристалами і над розчином буде однаковий. Оскільки тиск пари розчинника над розчином завжди нижче, ніж над чистим розчинником, температура, що відповідає цій умові, завжди буде нижчою, ніж температура замерзання чистого розчинника. При цьому зниження температури замерзання розчину  $\Delta T_3$  не залежить від природи розчиненої речовини і визначається лише співвідношенням кількості частинок розчинника і розчиненої речовини.

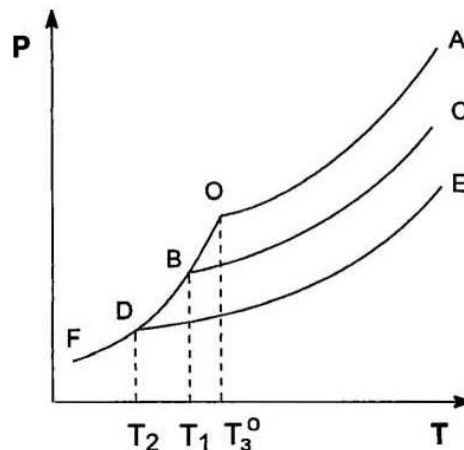


Рис. 1.5 – Зниження температури замерзання розведених розчинів

Можна показати, що зниження температури замерзання розчину  $\Delta T_3$  прямо пропорційно моляльній концентрації розчину:

$$\Delta T_3 = K C_m \quad (1.15)$$

Рівняння (1.15) називають *другим законом Рауля*. Коефіцієнт пропорційності  $K$  - криоскопічна постійна розчинника - визначається природою розчинника.

#### 1.2.4 Температура кипіння розведених розчинів

Температура кипіння розчинів нелетких речовин завжди вище, ніж температура кипіння чистого розчинника при тому ж тиску. Розглянемо  $P - T$  діаграму стану розчинника і розчинів різної концентрації (рис. 1.6). Будь-яка рідина - розчинник або розчин - кипить при тій температурі, при якій тиск насиченої пари стає рівним зовнішньому тиску. Відповідно температури, при яких ізобара  $P = 1$  атм. перетне криві OA, BC і DE, що представляють собою залежності тиску пари над чистим розчинником і розчинами зі зростаючими концентраціями, відповідно, будуть температурами кипіння цих рідин (рис. 1.6).

Підвищення температури кипіння розчинів нелетких речовин  $\Delta T_K = T_K - T_K^\circ$  пропорційно зниженню тиску насиченої пари і, отже, прямо пропорційно моляльній концентрації розчину. Коефіцієнт пропорційності  $E$  є ебуліоскопічною постійною розчинника, яка не залежить від природи розчиненої речовини:

$$\Delta T_K = E C_m \quad (1.16)$$

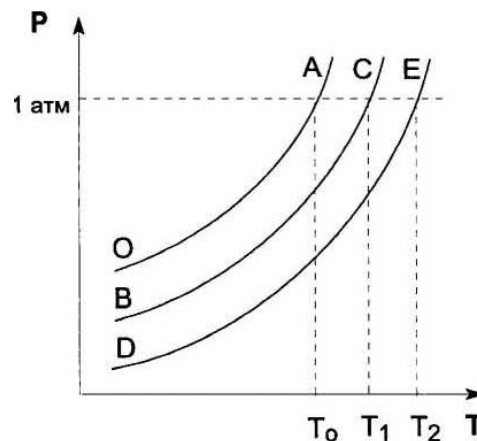


Рис. 1.6 – Підвищення температури кипіння розбавлених розчинів

Таким чином, в найбільш загальному вигляді **другий закон Рауля** можна сформулювати наступним чином:

*Зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розведеного розчину нелеткої речовини прямо пропорційно моляльній концентрації розчину і не залежить від природи розчиненої речовини.*

Другий закон Рауля є наслідком першого закону. Даний закон справедливий тільки для нескінченно розведених розчинів. Коефіцієнти пропорційності в рівняннях (1.15-1.16) - ебуліоскопічна і криоскопічна константи - мають фізичний зміст відповідно підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів з моляльною концентрацією  $m$ , що дорівнює 1 моль/кг. Однак, оскільки такі розчини не є нескінченно розведеними, ебуліоскопічна і криоскопічна константи не можуть бути безпосередньо визначені і відносяться тому до числа так званих екстраполяційних констант.

#### 1.2.5 Осмотичний тиск розбавлених розчинів

Якщо розділити два розчина, що містять однакові речовини, але з різною концентрацією, напівпроникною перегородкою, що пропускає молекули розчинника, але перешкоджає переходу

частинок розчиненої речовини, буде спостерігатися явище мимовільного переходу розчинника через мембрану з менш концентрованого розчину в більш концентрований (рис. 1.7).

Це - *осмос*. Осмотичні властивості розчину кількісно характеризуються величиною осмотичного тиску. Тиск, який необхідно прикласти до розчину, щоб запобігти переміщенню розчинника в розчин через мембрану, що розділяє розчин і чистий розчинник (або менш концентрований розчин), є осмотичним тиском  $\pi$ .

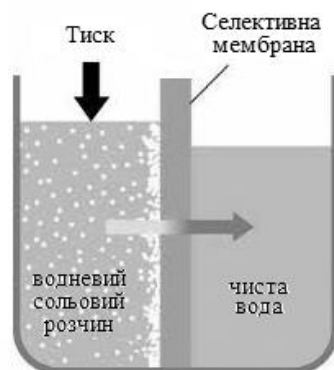


Рис. 1.7 – Схема переходу розчинника через мембрану в умовах осмосу

Осмотичний тиск ідеальних розчинів лінійно залежить від температури і молярної концентрації розчину  $C$  і може бути розрахований за рівнянням:

$$\pi = CRT \quad (1.17)$$

Рівняння (1.17) є *принципом Вант-Гоффа*: осмотичний тиск ідеального розчину дорівнює тому тиску, яке надавала б розчинена речовина, якби вона, перебуваючи в газоподібному стані при тій же температурі, займала б той же самий об'єм, який займає розчин.

Осмос грає важливу роль у процесах життєдіяльності тварин і рослин, оскільки клітинна плазматична мембрана є напівпроникною. Осмос зумовлює підняття води по стеблу рослин, зростання клітини і багато інших явищ.

Розглянемо роль осмосу у водному режимі рослинної клітини. Осмотичний тиск рідини, що контактує з кліткою, може бути більшим, меншим або дорівнювати осмотичному тиску внутрішньоклітинної рідини. Відповідно виділяють гіпертонічні, гіпотонічні і ізотонічні розчини. Якщо клітина знаходиться в контакті з гіпертонічним розчином, вода виходить з неї шляхом осмосу через плазматичну мембрану. Протопласт (живий вміст клітини) при цьому зменшується в об'ємі, зморщується і врешті-решт відстає від клітинної стінки. Цей процес називають плазмолізом. Процес плазмолізу зазвичай оборотний. Якщо клітку помістити в чисту воду або гіпотонічний розчин, вода шляхом осмосу надходить в клітку. Протопласт при цьому збільшується в об'ємі і чинить тиск на порівняно жорстку клітинну стінку. Цей процес називається тургором. Тургорний тиск перешкоджає подальшому надходженню води в клітину. Саме тургорний тиск підтримує стебла рослин у вертикальному положенні, надає рослинам міцність і стійкість.

Ізотонічні розчини не впливають на водний режим клітини.

У клітин тварин немає клітинної стінки, тому вони більш чутливі до осмотичного тиску рідини, в якій знаходяться. Клітини тварин мають систему захисту, засновану на осморегуляції; організм тварини прагне підтримувати осмотичний тиск всіх тканинних рідин на постійному рівні. Наприклад, осмотичний тиск крові людини -  $800\ 000\ \text{Н/м}^2$ . Такий осмотичний тиск має 0,9%-ний розчин хлориду натрію, який широко застосовується в медицині.

### 1.2.6 Поняття активності розчиненої речовини

Якщо концентрація розчиненої речовини не перевищує 0.1 моль/л, розчин неелектроліту зазвичай вважають розведеним. У таких розчинах взаємодія між молекулами розчинника істотно переважає взаємодію між молекулами розчинника і розчиненої речовини, тому останньою зазвичай можна знехтувати. Для більш концентрованих розчинів таке наближення неправомірно і

для формального врахування взаємодії частинок розчинника і розчиненої речовини, а також частинок розчиненої речовини між собою, вводиться емпірична величина - активність (ефективна концентрація)  $a$ . Активність  $a$  пов'язана з концентрацією через коефіцієнт активності  $f$ , який є мірою відхилення властивостей речовин в реальному розчині від ідеального:

$$a = fC \quad (1.18)$$

Як правило, коефіцієнт активності менше одиниці (при малих концентраціях вважають  $f = 1$ , і тоді  $a = C$ ). Необхідно відзначити, що активність компоненту не прямо пропорційна його концентрації, оскільки коефіцієнт активності зменшується зі збільшенням концентрації.

### 1.3. Розчини електролітів

#### 1.3.1 Теорія електролітичної дисоціації

Закони Рауля і принцип Вант-Гоффа не виконуються для розчинів електролітів, навіть у випадку нескінченно розведених. Узагальнюючи експериментальні дані, Вант-Гофф прийшов до висновку, що розчини електролітів завжди поведуться так, ніби вони містять більше частинок, які в них розчинені. Для таких розчинів підвищення температури кипіння, зниження температури замерзання, осмотичний тиск завжди більші, ніж розраховані. Для врахування цих відхилень Вант-Гофф вніс в рівняння (1.17) для розчинів електролітів поправку - ізотонічний коефіцієнт ( $i$ ):

$$\pi = iCRT \quad (1.19)$$

Аналогічна поправка вноситься до законів Рауля, ізотонічний коефіцієнт визначається наступним чином:

$$i = \frac{\pi_{\text{експ}}}{\pi_{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_K^{\text{експ}}}{\Delta T_K^{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_3^{\text{експ}}}{\Delta T_3^{\text{теор}}} \quad (1.20)$$

Ізотонічний коефіцієнт ( $i$ ) для розчинів електролітів завжди більше одиниці, причому з розведенням розчину  $i$  зростає до деякого цілочисельного значення.

Для пояснення особливостей властивостей розчинів електролітів С. Арреніус запропонував теорію електролітичної дисоціації.

Основні постулати теорії електролітичної дисоціації:

1. Електроліти в розчинах розпадаються на іони - тобто дисоціюють;
2. Дисоціація є оборотнім рівноважним процесом;
3. Сили взаємодії іонів з молекулами розчинника і один з одним малі (тобто розчини є ідеальними).

Дисоціація електролітів у розчині відбувається під дією полярних молекул розчинника. Наявність іонів у розчині зумовлює його електропровідність. Для оцінки повноти дисоціації в теорії електролітичної дисоціації вводиться поняття *ступінь дисоціації*  $\alpha$ , яка дорівнює відношенню кількості молекул  $n$ , що розпалися на іони, до загальної кількості молекул  $N$ :

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad (1.21)$$

Величина ступені дисоціації залежить від природи розчинника і розчиненої речовини, концентрації розчину і температури. За величиною ступені дисоціації електроліти поділяються на три групи:

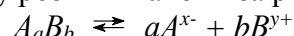
- сильні ( $\alpha \geq 0.7$ ),
- середньої сили ( $0.3 < \alpha < 0.7$ ),
- слабкі ( $\alpha \leq 0.3$ ).

До сильних електролітів належать майже всі солі (крім  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ), більшість неорганічних кислот і лугів; до слабких – більшість органічних кислот, вода,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  і тощо.

Електролітами середньої сили є деякі неорганічні кислоти:  $\text{HF}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### 1.3.2 Слабкі електроліти. Константа дисоціації

Процес дисоціації слабких електролітів є оборотним процесом. В системі існує динамічна рівновага, яка може бути описана константою рівноваги, її називають константою дисоціації. Для будь-якого електроліту, що розпадається у розчині на іони за рівнянням:



константу дисоціації можна виразити таким співвідношенням:

$$K = \frac{[A^{x-}]^a [B^{y+}]^b}{[AB]} \quad (1.22)$$

Для бінарного (який розпадається на два іони) електроліту вираз (1.22) можна переписати у вигляді:

$$K = \frac{[A^{x-}][B^{y+}]}{[AB]} \quad (1.23)$$

Оскільки концентрація кожного іону для бінарного електроліту дорівнює добутку ступені дисоціації  $\alpha$  на загальну концентрацію електроліту  $C_0$ , вираз (1.23) в цьому випадку можна переписати таким чином:

$$K = \frac{\alpha^2 C_0^2}{(1-\alpha)C_0} = \frac{\alpha^2 C_0}{(1-\alpha)} \quad (1.24)$$

Для розбавлених розчинів можна вважати, що  $(1-\alpha) = 1$ . Тоді отримуємо:

$$K = \alpha^2 C_0 \quad (1.25)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_0}} \quad (1.26)$$

Таким чином, ступінь дисоціації слабкого електроліту зворотно пропорційна концентрації і прямо пропорційна розведенню розчину. Вираз (1.26) називають законом розведення Оствальда. Ступінь дисоціації слабкого електроліту можна пов'язати з ізотонічним коефіцієнтом. Будемо вважати, що з  $N$  молекул електроліту продисоціювало  $n$  молекул, утворивши  $vn$  іонів ( $v$  - число іонів, на яке дисоціює молекула). Оскільки ізотонічний коефіцієнт показує, у скільки разів загальна кількість молекул і іонів у розчині більше кількості молекул до дисоціації, отримуємо:

$$i = 1 + \alpha(v - 1) \quad (1.27)$$

Співвідношення (1.27) дає можливість розрахувати ступінь дисоціації слабкого електроліту.

### 1.3.3 Сильні електроліти

Припущення Арреніуса, що у розчині сильного електроліту також існує динамічна рівновага між молекулами і іонами, як і у слабких електролітів, виявилось помилковим. Експериментальні дослідження показали, що, по-перше, величина константи дисоціації сильного електроліту залежить від концентрації (тобто до розчинів сильних електролітів непридатний закон діючих мас) і, по-друге, ніякими методами не вдалося виявити в розчинах сильних електролітів молекули, які не продисоціювали. Це дозволило зробити висновок, що сильні електроліти в розчинах будь-яких концентрацій повністю дисоціюють на іони і, отже, закономірності, отримані для слабких електролітів, не можуть застосовуватися до сильних електролітів без відповідних поправок.

Якісна теорія сильних електролітів була розроблена П.Дебаєм і Г.Хюккелем (1923). Для сильних електролітів, які повністю дисоціюють на іони, навіть при малих концентраціях розчинів, енергія електростатичної взаємодії між іонами досить велика, і знехтувати цією взаємодією не можна. Взаємодія протилежно і однойменно заряджених іонів (відповідно тяжіння і відштовхування) призводить до того, що поблизу кожного іону знаходяться переважно іони з протилежним зарядом, що утворюють так звану іонну атмосферу. Радіус іонної атмосфери порівняно великий, тому іонні атмосфери сусідніх іонів перетинаються. Крім того, кожен іон

оточений дипольними молекулами розчинника - сольватною оболонкою. В розчині сильного електроліту виникають квазіпросторові структури, що обмежують свободу переміщення іонів і призводять до зміни властивостей розчину в тому напрямку, в якому діяло би зменшення ступені дисоціації. Тому, визначаючи ступінь дисоціації розчину сильного електроліту, отримують так звану ймовірну ступінь дисоціації, тобто величину  $\alpha$  з поправкою на міжіонну взаємодію. Чим вище концентрація розчину, тим сильніше взаємодія іонів, тим менше ймовірна ступінь дисоціації сильного електроліту.

Кількісні розрахунки характеристик розчинів сильних електролітів здійснюють за допомогою понять активності електроліту  $a_e$  і активностей катіонів та аніонів  $a_+$  і  $a_-$ , відповідно, які дорівнюють добутку коефіцієнту активності ( $f$ ) на концентрацію ( $C$ ):

$$a_e = fC; \quad a_+ = f_+C_+; \quad a_- = f_-C_- \quad (1.28)$$

Для бінарного електроліту середня активність електроліту пов'язана з активностями іонів співвідношенням:

$$a = (a_+a_-)^{1/2} \quad (1.29)$$

Дебаєм і Хюккелем був розроблений метод розрахунку середнього коефіцієнту активності сильного електроліту. Для бінарного електроліту рівняння має наступний вигляд:

$$\lg f = -0.51z^2I^{1/2} \quad (1.30)$$

де  $z$  - заряд іону, для якого розраховується коефіцієнт активності,  $I$  - так звана іонна сила - деякий параметр, який одночасно враховує молярну концентрацію і заряд всіх іонів, що наявні у розчині. Іонна сила розчину дорівнює напівсумі концентрацій всіх іонів, що помножені на квадрат заряду іонів:

$$I = 0.5 \sum (C_i z_i^2) \quad (1.31)$$

Теорія Дебая-Хюккеля застосовна тільки для концентрацій, що не перевищують 0.05 моль/л.

## 1.4 ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

### 1.4.1 Питома електропровідність розчинів електролітів

Електричний струм - це впорядковане переміщення заряджених частинок. Розчини електролітів мають іонну провідність (є так званими провідниками другого роду), тобто електропровідність розчинів електролітів обумовлена переміщенням іонів в електричному полі (на відміну від електронної провідності провідників першого роду).

Величина переважного пересування іону в напрямку одного з електродів при проходженні струму через розчин, яка віднесена до градієнту потенціалу 1 В/см, є абсолютною швидкістю руху іону. Абсолютні швидкості руху іонів мають величини порядку 0,0005 - 0,003 см<sup>2</sup>/(В·с). Абсолютні швидкості руху катіонів  $U_+$  і аніонів  $U_-$  розрізняються. Це призводить до того, що іони різних знаків переносять різні кількості електрики.

Будь-який провідник, по якому тече струм, представляє для нього певний опір  $R$ , який, відповідно до закону Ому, прямо пропорційний довжині провідника  $l$  і оберотно пропорційний площі перетину  $S$ . Коефіцієнтом пропорційності є питомий опір матеріалу  $\rho$  - опір провідника, що має довжину 1 см і площу 1 см<sup>2</sup>:

$$R = \frac{\rho l}{S}, \quad \text{Ом} \quad (1.32)$$

В якості кількісної міри здатності розчину електроліту проводити електричний струм використовують питому електропровідність  $\kappa$  (Капа) - величину, зворотну питомому опору (тобто величину, яка зворотна опору стовпа розчину між електродами площею 1 см<sup>2</sup>, що знаходяться на відстані 1 см):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1} \quad (1.33)$$

Величина питомої електропровідності електроліту залежить від ряду факторів: природи електроліту, температури, концентрації розчину. Питома електропровідність розчинів електролітів, на відміну від електропровідності провідників першого роду, зі збільшенням температури зростає, що викликано збільшенням швидкості руху іонів за рахунок зниження в'язкості розчину і зменшення сольватованості іонів. Залежність питомої електропровідності від концентрації розчину представлена на рис. 1.8.

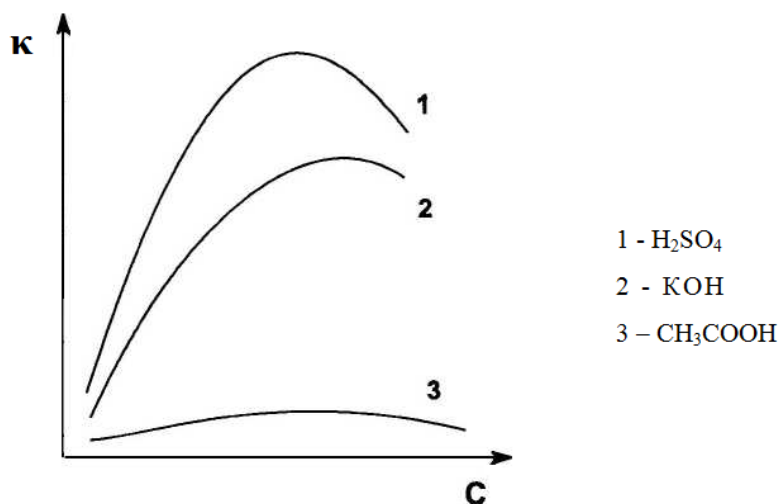


Рис. 1.8 – Залежність питомої електропровідності електролітів від концентрації

Як видно з рис. 1.8, зі збільшенням концентрації розчинів їхня питома електропровідність спочатку зростає, досягаючи деякого максимального значення, потім починає зменшуватися. Ця залежність дуже чітко виражена для сильних електролітів і значно гірше для слабких. Наявність максимуму на кривих пояснюється тим, що в розведених розчинах сильних електролітів швидкість руху іонів мало залежить від концентрації, і  $\kappa$  спочатку зростає майже прямо пропорційно кількості іонів. Потім, з ростом концентрації посилюється взаємодія іонів, що зменшує швидкість їх руху. Для слабких електролітів наявність максимуму на кривій обумовлено тим, що з ростом концентрації зменшується ступінь дисоціації, а при досягненні певної концентрації кількість іонів в розчині починає збільшуватися повільніше, ніж концентрація. Для врахування впливу на електричну провідність розчинів електролітів їхньої концентрації і взаємодії між іонами введено поняття молярної електропровідності розчину.

#### 1.4.2 Молярна електропровідність розчинів електролітів

Молярна електропровідність розчину  $\lambda$  - це величина, яка зворотна опіру розчину, що містить 1 моль розчиненої речовини і розміщений між електродами, які розташовані на відстані 1 см один від одного. З питомою електропровідністю  $\kappa$  і молярною концентрацією розчину  $C$  молярна електропровідність пов'язана наступним співвідношенням:

$$\lambda = \frac{1000\kappa}{C}, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1} \quad (1.34)$$

Молярна електропровідність як сильних, так і слабких електролітів збільшується зі зменшенням концентрації (тобто збільшенням розведення розчину  $V = 1/C$ ), досягаючи деякого граничного значення  $\lambda_{\infty}$ , яке називається молярною електропровідністю для нескінченного розведення (рис. 1.9).

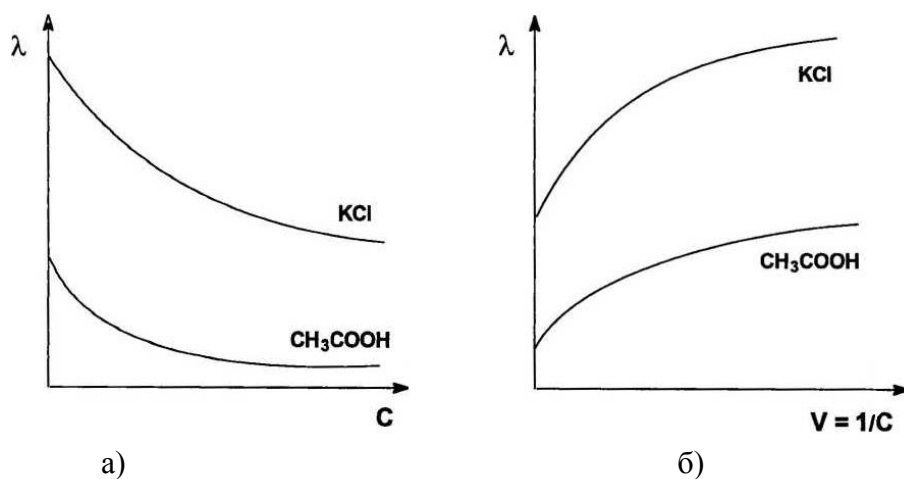


Рис. 1.9 – Залежність молярної електропровідності від: а) концентрації, б) розведення

Для слабого електроліту така залежність молярної електропровідності від концентрації обумовлена, в основному, збільшенням ступеня дисоціації з розведенням розчину. У випадку сильного електроліту зі зменшенням концентрації послаблюється взаємодія іонів між собою, що збільшує швидкість їх руху і, тим самим, збільшує молярну електропровідність розчину. Останню пов'язує з абсолютними швидкостями руху катіонів та аніонів  $U_+$  і  $U_-$  рівняння Арреніуса:

$$\lambda = \alpha F(U_+ + U_-), \quad (1.35)$$

де  $\alpha$  - ступінь дисоціації,  $F$  – число Фарадея.

Ф. Кольрауш показав, що у молярну електропровідність нескінченно розведених розчинів електролітів кожен з іонів вносить свій незалежний внесок і  $\lambda_\infty$  є сумою молярних електропровідностей катіону і аніону  $\lambda_+$  і  $\lambda_-$  (рухливостей іонів), і сформулював закон незалежності руху іонів:

*Молярна електропровідність при нескінченному розведенні дорівнює сумі електролітичних рухливостей катіону і аніону даного електроліту.*

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_- \quad (1.36)$$

Підставивши в цей вираз рівняння Арреніуса (1.35) і прийнявши, що при нескінченному розведенні ступінь дисоціації  $\alpha$  дорівнює одиниці, отримаємо:

$$\lambda_\infty = F(U_+ + U_-) = FU_+ + FU_- \quad (1.37)$$

Звідси

$$\lambda_+ = FU_+; \lambda_- = FU_- \quad (1.38)$$

Електролітична рухливість є найважливішою характеристикою іону, що відображує його участь у електропровідності розчину.

## 1.5 Електрохімічні процеси

### 1.5.1 Електричні потенціали на фазових межах

При доторканні провідника першого роду (електроду) з полярним розчинником (водою) або розчином електроліту на межі електрод-рідина виникає так званий подвійний електричний шар (ПЕШ). Наприклад, розглянемо мідний електрод, який занурено у воду або у розчин сульфату міді.

При зануренні мідного електроду у воду частина іонів міді, що знаходяться у вузлах кристалічної ґратки, в результаті взаємодії з диполями води буде переходити в розчин. Негативний заряд, який виникає при цьому на електроді, буде утримувати іони, що перейшли в розчин. Тобто, при електродному просторі утворюється подвійний електричний шар (рис.1.10). Негативний заряд на електроді буде перешкоджати подальшому переходу іонів міді в розчин.



Через деякий час встановиться динамічна рівновага, яку можна однозначно охарактеризувати потенціалом  $\phi$  електричного поля ПЕШ. Потенціал  $\phi$  залежить від заряду на електроді і деякої рівноважної концентрації іонів в приелектродному шарі  $C_0$ . При зануренні мідного електроду у розчин  $\text{CuSO}_4$ , що містить іони міді в концентрації  $C$ , можливі три випадки:

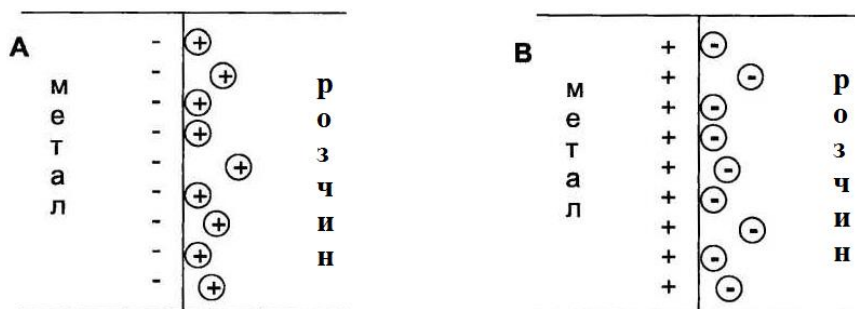


Рис. 1.10 – Схема подвійного електричного шару на межі електрод-розчин

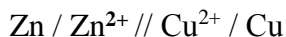
1.  $C < C_0$ . Оскільки концентрація іонів міді в поверхневому шарі менше рівноважної, почнеться перехід іонів з електроду у розчин; електрод заряджається негативно, в поверхневому шарі розчину катіонів буде більше, ніж аніонів (рис. 1.10(A))

2.  $C > C_0$ . Оскільки концентрація іонів міді в поверхневому шарі більше рівноважної, почнеться перехід іонів з розчину в електрод; на електроді виникає позитивний заряд і в поверхневому шарі переважають аніони  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 1.10(B)).

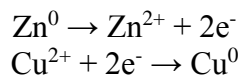
3.  $C = C_0$ . Оскільки концентрація іонів міді в поверхневому шарі дорівнює рівноважній (такі розчини називають нульовими), заряд на електроді не виникає, подвійний електричний шар не утворюється.

### 1.5.2 Гальванічний елемент. ЕРС гальванічного елемента

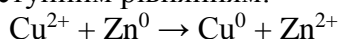
Розглянемо найпростіший гальванічний елемент Даніеля-Якобі, що складається з двох напівелементів - цинкової і мідної пластин, поміщених у розчини сульфатів цинку і міді відповідно, які з'єднані між собою за допомогою електролітичного ключа - наприклад, смужки паперу, змоченою розчином будь-якого електроліту. Схематично цей елемент зображується наступним чином:



На поверхні кожного з електродів має місце динамічна рівновага переходу іонів металу з електроду у розчин і назад, що характеризується потенціалом ПЕШ (зарядом на електроді  $q$ ). Якщо з'єднати мідний і цинковий електроди металевим провідником, негайно станеться перерозподіл зарядів - електрони почнуть рухатися від електроду з більш негативним зарядом (в нашому випадку - цинкового) до електроду з більш позитивним зарядом (мідного), тобто в провіднику виникне електричний струм. Зміна величини заряду кожного з електродів порушує рівновагу - на цинковому електроді почнеться процес переходу іонів з електроду у розчин (окиснення металу), на мідному - з розчину на електрод (відновлення металу). Таким чином, протікання процесу на одному електроді обумовлює одночасне протікання протилежного процесу на іншому:



Електрод, на якому при роботі гальванічного елемента протікає процес окиснення, називається анодом, а електрод, на якому йде процес відновлення - катодом. При схематичному зображенні гальванічних елементів зліва записують анод, праворуч - катод (стандартний водневий електрод завжди записують зліва). Сумарний окисно-відновний процес, який відбувається в гальванічному елементі, виражається наступним рівнянням:



Таким чином, гальванічний елемент можна визначити як прилад для перетворення хімічної енергії окисно-відновної реакції в електричну за рахунок просторового розділення процесів окиснення і відновлення. Робота, яку може зробити електричний струм, що виробляється гальванічним елементом, визначається різницею електричних потенціалів між електродами (званої зазвичай просто різницею потенціалів) і кількістю електрики  $q$ , що пройшла по ланцюгу:

$$dA = \Delta\phi dq \quad (1.39)$$

Робота струму гальванічного елемента (отже, і різниця потенціалів) буде максимальною при його оборотній роботі, коли процеси на електродах протікають нескінченно повільно і сила струму в ланцюзі нескінченно мала. Максимальна різниця потенціалів, що виникає при оборотній роботі гальванічного елемента, є електрорушійною силою (ЕРС) гальванічного елемента.

### 1.5.3 Електродний потенціал. Рівняння Нернста

ЕРС гальванічного елемента  $E$  зручно представляти у вигляді різниці деяких величин, що характеризують кожен з електродів – електродних потенціалів. Однак, для точного визначення цих величин необхідна точка відліку - точно відомий електродний потенціал будь-якого електрода. Електродним потенціалом електрода  $\epsilon_e$  називається ЕРС елемента, який складається з даного електрода і стандартного водневого електрода (див. нижче), електродний потенціал якого прийнято рівним нулю. При цьому знак електродного потенціалу вважають позитивним, якщо у такому гальванічному елементі випробуваний електрод є катодом, і негативним, якщо випробуваний електрод є анодом.

Величина електродного потенціалу металевого електрода залежить від температури і активності (концентрації) іону металу у розчині, в який занурений електрод. Математично ця залежність виражається рівнянням Нернста (де  $F$  - постійна Фарадея,  $z$  - заряд іону):

$$\varphi = \varphi_M^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+} \approx \varphi_M^\circ + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (1.40)$$

У рівнянні Нернста  $\varphi^\circ$  - стандартний електродний потенціал, рівний потенціалу електрода при активності іону металу, що дорівнює 1 моль/л. Стандартні електродні потенціали електродів у водних розчинах становлять ряд напруг. Величина  $\varphi^\circ$  є мірою здатності окисненої форми елемента або іону приймати електрони, тобто відновлюватися. Іноді відмінністю між концентрацією і активністю іону у розчині нехтують, і в рівнянні Нернста під знаком логарифму фігурує концентрація іонів у розчині. Величина електродного потенціалу визначає напрямок процесу, що протікає на електроді при роботі гальванічного елемента. На напівелементі, електродний потенціал якого має більше (іноді кажуть - більш позитивне) значення, буде протікати процес відновлення, тобто даний електрод буде катодом.

Розглянемо розрахунок ЕРС елемента Даніеля-Якобі за допомогою рівняння Нернста. ЕРС завжди є позитивною величиною і дорівнює різниці електродних потенціалів катоду і аноду:

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} \quad (1.41)$$

$$\varphi_{Cu} = \varphi_{Cu}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{2+}] \quad (1.42)$$

$$\varphi_{Zn} = \varphi_{Zn}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [Zn^{2+}] \quad (1.43)$$

$$E = \varphi_{Cu}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{2+}] - \varphi_{Zn}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln [Zn^{2+}] \quad (1.44)$$

$$E = \varphi_{Cu}^\circ - \varphi_{Zn}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \quad (1.45)$$

Як видно з рівняння (1.45), ЕРС елемента Даніеля-Якобі залежить від концентрації (точніше кажучи, активності) іонів міді і цинку. При їх рівних концентраціях ЕРС елемента буде дорівнювати різниці стандартних електродних потенціалів:

$$E = \varphi_{Cu}^{\circ} - \varphi_{Zn}^{\circ} \quad (1.46)$$

Аналізуючи рівняння (1.45), можна визначити межу необоротної роботи гальванічного елементу. Оскільки на аноді йде процес окиснення цинку, концентрація іонів цинку у розчині при незворотної роботі гальванічного елементу постійно збільшується, а концентрація іонів міді, навпаки, зменшується. Відношення концентрацій іонів міді і цинку постійно зменшується і логарифм цього відношення при  $[Cu^{2+}] < [Zn^{2+}]$  стає негативним. Таким чином, різниця потенціалів при незворотної роботі гальванічного елементу безперервно зменшується. При  $E=0$ , тобто  $\varphi_k = \varphi_a$ , гальванічний елемент не може здійснювати роботу. Необоротна робота гальванічного елементу може припинитися також і в результаті повного розчинення цинкового аноду.

Рівняння (1.45) пояснює також і працездатність так званих концентраційних ланцюгів - гальванічних елементів, що складаються з двох однакових металевих електродів, які занурені у розчини солі цього металу з різними активностями  $a_1 > a_2$ . Катодом в цьому випадку буде електрод з більшою концентрацією, тому що стандартні електродні потенціали обох електродів однакові. Для ЕРС концентраційного гальванічного елементу отримуємо:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (1.47)$$

Єдиним результатом роботи концентраційного елементу є перенесення іонів металу з більш концентрованого розчину у менш концентрований. Таким чином, робота електричного струму в концентраційному гальванічному елементі - це робота дифузійного процесу, який проходить оборотно в результаті просторового поділу його на два оборотні електродні процеси, протилежних по напрямку.

#### 1.5.4 Класифікація електродів

За типом електродної реакції всі електроди можна поділити на дві групи – першого і другого роду (в окрему групу виділяють окисно-відновні електроди, які будуть розглянуті окремо).

##### 1.5.4.1 Електроди першого і другого роду

До електродів першого роду відносяться електроди, що складаються з металевої пластинки, яка занурена у розчин солі того ж металу. При оборотної роботі елементу, до якого включено електрод, на металевій пластинці йде процес переходу катіонів з металу у розчин або з розчину у метал. Таким чином, електроди першого роду оборотні щодо катіону і їх потенціал пов'язаний рівнянням Нернста (1.40) з концентрацією катіону (до електродів першого роду відносять також і водневий електрод).

Електродами другого роду є електроди, в яких метал покритий малорозчинною сіллю цього металу і знаходиться у розчині, що містить іншу розчинну сіль з тим же аніоном. Електроди цього типу оборотні щодо аніону і залежність їх електродного потенціалу від температури і концентрації аніону може бути записана в наступному вигляді:

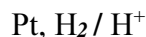
$$\varphi = \varphi^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln[A^{z-}] \quad (1.48)$$

##### 1.5.4.2 Електроди порівняння

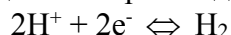
Для визначення електродного потенціалу елементу необхідно виміряти ЕРС гальванічного елементу, який складається з випробуваного електроду і електроду з точно відомим потенціалом - електроду порівняння. Наприклад, розглянемо водневий, каломельний і хлорсрібний електроди.

*Водневий електрод* являє собою платинову пластинку, яка омивається газоподібним воднем, занурену у розчин, що містить іони водню. Водень, який адсорбується платиною,

знаходиться у рівновазі з газоподібним воднем. Схематично електрод зображують наступним чином:



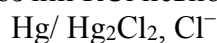
Електрохімічну рівновагу на електроді можна розглядати в наступному вигляді:



Потенціал водневого електроду залежить від активності іонів  $\text{H}^+$  у розчині і тиску водню. Потенціал стандартного водневого електроду (з активністю іонів  $\text{H}^+$  1 моль/л і тиском водню 101.3 кПа) прийнятий рівним нулю. Тому для електродного потенціалу нестандартного водневого електроду можна записати:

$$\varphi_{\text{н}} = \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2} \quad (1.49)$$

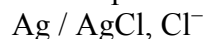
*Каломельний електрод.* Робота з водневим електродом досить незручна, тому в якості електроду порівняння часто використовується більш простий в роботі каломельний електрод, величина електродного потенціалу якого щодо стандартного водневого електроду точно відома і залежить тільки від температури. Каломельний електрод складається з ртутного електроду, який поміщений у насичений каломеллю  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  розчин  $\text{KCl}$  певної концентрації:



Каломельний електрод оборотний щодо аніонів хлору і рівняння Нернста для нього має вигляд:

$$\varphi_{\text{ккм}} = \varphi_{\text{ккм}}^o - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-] \quad (1.50)$$

*Хлорсрібний електрод.* В якості електроду порівняння використовують також інший електрод другого роду - хлорсрібний, який також оборотний щодо аніонів хлору:



Величина потенціалу хлорсрібного електроду залежить від активності іонів хлору. Для електродного потенціалу даного електроду можна записати:

$$\varphi_{\text{хс}} = \varphi_{\text{хс}}^o - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-] \quad (1.51)$$

Найчастіше в якості електроду порівняння використовується насичений хлорсрібний електрод, потенціал якого залежить тільки від температури.

### 1.5.4.3 Окисно-відновні електроди

На відміну від описаних вище електродних процесів, у разі окисно-відновних електродів процеси отримання та віддачі електронів атомами або іонами відбуваються не на поверхні електроду, а тільки у розчині електроліту. Якщо занурити платиновий (або інший інертний) електрод у розчин, що містить двох- і трьохзарядні іони заліза, і з'єднати цей електрод провідником з іншим електродом, то можливо або відновлення іонів  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  за рахунок електронів, отриманих від платини, або окиснення іонів  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  з передачею електронів платині. Сама платина в електродному процесі не приймає участь, вона є лише переносником електронів. Такий електрод, який складається з інертного провідника 1-го роду, що занурюється у розчин електроліту, який містить один елемент в різних ступенях окиснення, називається окисно-відновним або редокс-електродом. Потенціал окисно-відновного електроду також визначають щодо стандартного водневого електроду:



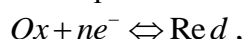
Залежність потенціалу редокс-електроду ( $\varepsilon_{\text{RO}}$ ) від концентрації (активності) окисненої  $[\text{Ox}]$  і відновленої форм  $[\text{Red}]$  для окисно-відновної реакції, в якій не беруть участі ніякі інші частинки, крім окиснювача і відновника, має такий вигляд:

$$\varphi_{\text{RO}} = \varphi_{\text{RO}}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (1.52)$$

де  $n$  - кількість електронів, що беруть участь в елементарному акті окисно-відновної реакції.

З цього виразу випливає рівняння для потенціалу металевого електроду (1.40), тому що активність атомів металу (відновленої форми) в матеріалі електроду дорівнює одиниці.

У випадку більш складних систем в вираженні для окисно-відновного потенціалу фігурують концентрації всіх сполук, що беруть участь в реакції, тобто під окисненою формою слід розуміти всі сполуки в лівій частині рівняння реакції



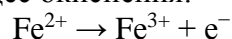
а під відновленою - всі сполуки в правій частині рівняння. Так, для окисно-відновних реакцій, що протікають за участю іонів водню



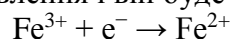
рівняння Нернста буде записано наступним чином:

$$\varphi_{RO} = \varphi_{RO}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox][H^+]^m}{[Red]} \quad (1.53)$$

При складанні гальванічних елементів за участю редокс-електроду електродна реакція на останньому може бути або окисною, або відновною в залежності від природи другого електроду. Наприклад, якщо скласти гальванічний елемент з електроду Pt / Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> і другого електроду, що має більш позитивний електродний потенціал, то при роботі елемента редокс-електрод буде анодом, тобто на ньому буде протікати процес окиснення:



Якщо потенціал другого електроду буде меншим, ніж потенціал електроду Pt / Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, то на останньому буде протікати реакція відновлення і він буде катодом:



Знання величин електродних потенціалів дозволяє визначити можливість і напрям самовільного перебігу будь-якої окисно - відновної реакції при одночасній наявності у розчині двох або більше окисно-відновних пар. Відновлена форма будь-якого елемента (або іону) буде відновлювати окиснену форму іншого елемента (або іону), що має більш позитивний електродний потенціал.

## 2 ХІМІЧНА КІНЕТИКА

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 цей процес і з якою швидкістю. Ці питання - механізм і швидкість хімічної реакції - і є предметом хімічної кінетики.

### 2.1 Швидкість хімічної реакції

Дамо визначення основному поняттю хімічної кінетики - швидкості хімічної реакції:

*Швидкістю 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.*

Перше визначення є найбільш суворим. З нього випливає, що швидкість хімічної реакції можна висловлювати як зміну в часі будь-якого параметра стану системи, який залежить від числа частинок будь-якої речовини, що реагує, віднесено до одиниці об'єму або поверхні - електропровідності, оптичної щільності, діелектричної проникності і т.д. і т.п. Однак найбільш часто 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 ( $\Delta C_{\text{прод}} > 0$ ). Оскільки швидкість реакції є позитивною величиною, то математично визначення середньої швидкості реакції в інтервалі часу  $\Delta t$  записується таким чином:

$$v_{\text{сеп}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (2.1)$$

У різних інтервалах часу середня швидкість хімічної реакції має різні значення. Істинна (миттєва) швидкість реакції визначається як похідна від концентрації за часом:

$$v_{\text{ісм}} = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (2.2)$$

Графічним зображенням залежності концентрації реагентів від часу є кінетична крива (рис. 2.1). Істинну швидкість реакції можна визначити графічно, якщо провести дотичну до кінетичної кривої (рис. 2.2). Справжня швидкість реакції в даний момент часу дорівнює по абсолютній величині тангенсу кута нахилу дотичної:

$$v_{\text{ісм}} = \pm \frac{dC}{d\tau} = \pm \text{tg } \alpha \quad (2.3)$$

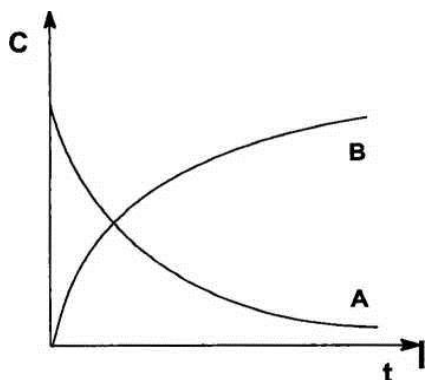


Рис. 2.1 – Кінетичні криві для вихідних речовин (A) і продуктів реакції (B)

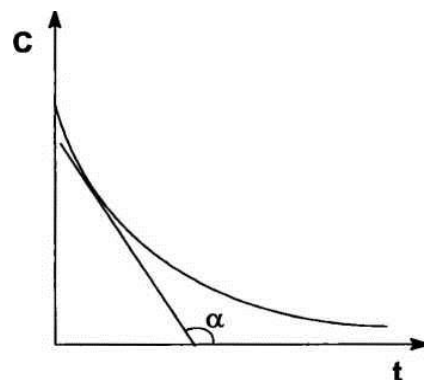
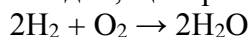


Рис. 2.2 – Графічне визначення  $v_{\text{ісм}}$

Необхідно відзначити, що в тому випадку, якщо стехіометричні коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції неоднакові, величина швидкості реакції буде залежати від того, зміна концентрації якого реагенту визначалася. Очевидно, що в реакції



концентрації водню, кисню і води змінюються по-різному, і  $\Delta C(\text{H}_2) = \Delta C(\text{H}_2\text{O}) = 2\Delta C(\text{O}_2)$ .

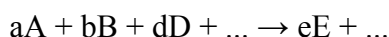
Швидкість хімічної реакції залежить від безлічі факторів: природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, природи розчинника і т.д.

### 2.1.1 Кінетичне рівняння хімічної реакції. Порядок реакції

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

*Швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, узятих в деяких ступенях.*

Тобто для реакції



можна записати:

$$v = kC_A^x C_B^y C_D^z \dots \quad (2.4)$$

Коефіцієнт пропорційності  $k$  є *константою швидкості* хімічної реакції. Константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції при концентраціях всіх реагуючих речовин, що дорівнюють 1 моль/л.

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 ступеню при концентраціях реагуючих речовин. Показник ступеню при концентрації кожного з реагуючих речовин в кінетичному рівнянні хімічної реакції (в рівнянні (2.4) відповідно  $x$ ,  $y$  і  $z$ ) є *приватним порядком* реакції по даному компоненту. Сума показників ступеню в кінетичному рівнянні хімічної реакції ( $x + y + z$ ) є *загальним порядком* 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 характеру протікання цієї реакції в часі.

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

### 2.1.2 Реакції нульового порядку

Для реакцій нульового порядку кінетичне рівняння має наступний вигляд:

$$v = k_0 \quad (2.5)$$

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.

### 2.1.3 Реакції першого порядку

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

$$v = k_1 C_A \quad (2.6)$$

Підставивши в дане рівняння вираз (2.2), отримуємо:

$$v = k_1 C_A = -dC/d\tau \quad (2.7)$$

Після інтегрування виразу (7) отримуємо:

$$\ln C = -k\tau + g \quad (2.8)$$

Константу інтегрування  $g$  визначимо з початкових умов: в момент часу  $\tau = 0$  концентрація  $C$  дорівнює початковій концентрації  $C_0$ . Звідси випливає, що  $g = \ln C_0$ . Отримуємо:

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 \tau \quad (2.9)$$

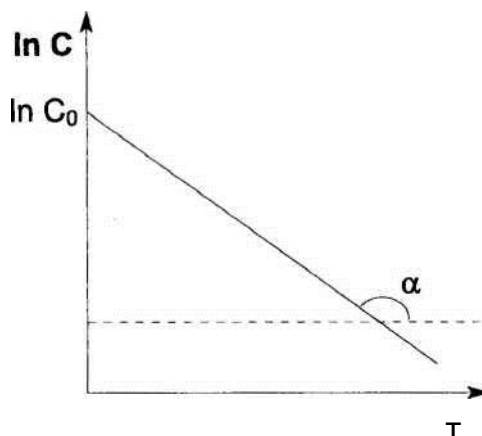


Рис. 2.3 – Залежність логарифму концентрації від часу для реакції першого порядку

Таким чином, логарифм концентрації для реакції першого порядку лінійно залежить від часу (рис. 2.3) і константа швидкості чисельно дорівнює тангенсу кута нахилу прямої до осі часу.

$$k_1 = - \operatorname{tg} \alpha \quad (2.10)$$

З рівняння (2.9) легко отримати вираз для константи швидкості необоротної реакції першого порядку:

$$k = (1/\tau) \ln(C_0/C) \quad (2.11)$$

Ще однією кінетичною характеристикою реакції є період напівперетворення  $\tau_{1/2}$  - час, за який концентрація вихідної речовини зменшується вдвічі в порівнянні з початковою концентрацією. Висловимо  $\tau_{1/2}$  для реакції першого порядку, враховуючи, що  $C = 1/2 C_0$ :

$$\ln(1/2 C_0) = \ln C_0 - k_1 \tau_{1/2} \quad (2.12)$$

Звідси

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / k_1 \quad (2.13)$$

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

#### 2.1.4 Реакції другого порядку

Для реакцій другого порядку кінетичне рівняння має наступний вигляд:

$$v = k_2 C_A^2 \quad (2.14)$$

або

$$v = k_2 C_A C_B \quad (2.15)$$

Розглянемо найпростіший випадок, коли кінетичне рівняння має вигляд (2.14) або, що те ж саме, рівняння (2.15), якщо концентрації вихідних речовин однакові. Рівняння (2.14) в цьому випадку можна переписати таким чином:

$$v = k_2 C^2 = -dC/d\tau \quad (2.16)$$

Після розділення змінних і інтегрування отримуємо:

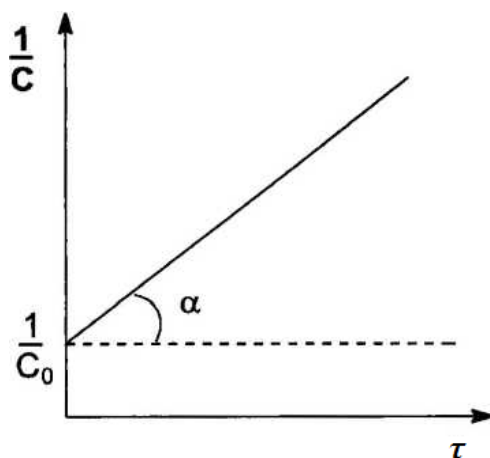
$$1/C = k_2 \tau + g \quad (2.17)$$

Постійну інтегрування  $g$ , як і в попередньому випадку, визначимо з початкових умов. Отримуємо



$$1/C = k_2 \tau + 1/C_0 \quad (2.18)$$

Таким чином, для реакцій другого порядку, що мають кінетичне рівняння виду (2.14), характерна лінійна залежність зворотної концентрації від часу (рис. 2.4) і константа швидкості дорівнює тангенсу кута нахилу прямої до осі часу:



$$k_2 = \operatorname{tg} \alpha \quad (2.19)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (2.20)$$

Рис. 2.4 – Залежність зворотної концентрації від часу для реакцій другого порядку

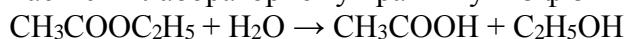
Якщо початкові концентрації реагуючих речовин  $C_{0,A}$  і  $C_{0,B}$  різні, то константу швидкості реакції знаходять інтегруванням рівняння (2.21), в якому  $C_A$  і  $C_B$  - концентрації речовин, що реагують, в момент часу  $\tau$  від початку реакції:

$$v = -dC/d\tau = k_2 C_A C_B \quad (2.21)$$

В цьому випадку для константи швидкості отримуємо вираз:

$$k_2 = \frac{1}{\tau(C_{0,A} - C_{0,B})} \ln \frac{C_{0,B} C_A}{C_{0,A} C_B} \quad (2.22)$$

Порядок хімічної реакції є формально-кінетичним поняттям, фізичний зміст якого для елементарних (однотадійних) реакцій полягає в наступному: порядок реакції дорівнює числу концентрацій, що одночасно змінюються. У випадку елементарних реакцій порядок реакції може дорівнювати сумі коефіцієнтів в стехіометричному рівнянні реакції; проте в загальному випадку порядок реакції визначається тільки з експериментальних даних і залежить від умов проведення реакції. Розглянемо, наприклад, елементарну реакцію гідролізу етилового ефіру оцтової кислоти (етилацетат), кінетика якої вивчається в лабораторному практикумі з фізичної хімії:



Якщо проводити цю реакцію при близьких концентраціях етилацетату і води, то загальний порядок реакції дорівнює двом і кінетичне рівняння має наступний вид:

$$v = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}] \quad (2.23)$$

При проведенні цієї ж реакції в умовах великого надлишку одного з реагентів (води або етилацетату) концентрація речовини, що знаходиться в надлишку, практично не змінюється і може вийти в константу швидкості. Кінетичне рівняння для двох можливих випадків приймає наступний вигляд:

1) Надлишок води:

$$v = k' [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \quad (2.24)$$

$$k' = k [\text{H}_2\text{O}] \quad (2.25)$$

2) Надлишок етилацетату

$$v = k'' [\text{H}_2\text{O}] \quad (2.26)$$

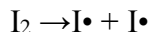
$$k'' = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \quad (2.27)$$

У цих випадках ми маємо справу з так званою реакцією псевдопершого порядку. Проведення реакції при великому надлишку одного з вихідних речовин використовується для визначення приватних порядків реакції.

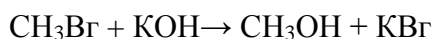
### 2.1.5 Молекулярність елементарних реакцій

*Елементарними* (простими) називають реакції, що йдуть у одну стадію. Їх прийнято класифікувати за молекулярністю - числом частинок, які, згідно з 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, для яких елементарний акт здійснюється при зіткненні двох частинок (однакових або різних):



*Тримолекулярні* - реакції, елементарний акт яких здійснюється при зіткненні трьох частинок, що відбувається тільки в окремих випадках:

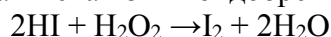


Реакції з молекулярністю понад трьох невідомі.

Для елементарних реакцій, що проводяться при близьких концентраціях вихідних речовин, величини молекулярності і порядку реакції збігаються. Проте, ніякого чітко визначеного взаємозв'язку між поняттями молекулярності і порядку реакції не існує, оскільки порядок реакції характеризує кінетичне рівняння реакції, а молекулярність - механізм реакції.

### 2.1.6 Складні реакції

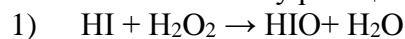
Складними називають хімічні реакції, що протікають більш ніж в одну стадію. Розглянемо, наприклад, одну з складних реакцій, кінетика і механізм якої добре вивчені:



Дана реакція є реакцією другого порядку; її кінетичне рівняння має наступний вигляд:

$$v = k [H_2O_2][HI] \quad (2.28)$$

Вивчення механізму реакції показало, що вона протікає в дві стадії:



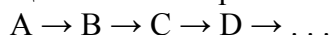
Швидкість першої стадії  $v_1$  багато більше швидкості другої стадії  $v_2$  і загальна швидкість реакції визначається швидкістю більш повільної стадії, яка називається лімітуючою.

Зробити висновок про те, чи є реакція елементарною або складною, можна на підставі результатів дослідження її кінетики. Реакція є складною, якщо експериментально певні приватні порядки реакції не збігаються з коефіцієнтами при вихідних речовинах в стехіометричному рівнянні реакції. Приватні порядки складної реакції можуть бути дробовими або негативними. В кінетичне рівняння складної реакції можуть входити концентрації не тільки вихідних речовин, а й продуктів реакції.

### 2.1.7 Класифікація складних реакцій

*Послідовні реакції.*

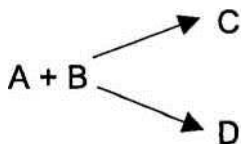
*Послідовними* називаються складні реакції, що протікають таким чином, що речовини, які утворюються в результаті однієї стадії (тобто продукти цієї стадії), є вихідними речовинами для іншої стадії. Схематично послідовну реакцію можна зобразити таким чином:



Кількість стадій і речовин, які беруть участь в кожній стадії, може бути різним.

*Паралельні реакції.*

*Паралельними* називають хімічні реакції, в яких одні і ті ж вихідні речовини одночасно можуть утворювати різні продукти реакції, наприклад, два або більше ізомерів:



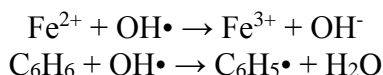
Зв'язаними прийнято називати складні реакції, що протікають в такий спосіб:

1.  $A + B \rightarrow C$
2.  $A + D \rightarrow E$ ,

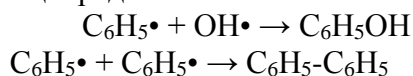
Наприклад, бензол у водному розчині, що не окиснюється пероксидом водню, але при додаванні солей Fe (II) відбувається перетворення його в фенол і дифеніл. Механізм реакції наступний. На першій стадії утворюються вільні радикали:



які реагують з іонами  $\text{Fe}^{2+}$  і бензолом:



Відбувається також рекомбінація радикалів:

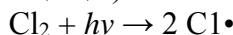


Таким чином, обидві реакції протікають за участю загального проміжного вільного радикалу  $\text{OH}\cdot$ .

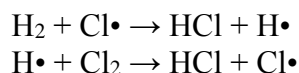
*Ланцюгова реакція.*

*Ланцюговими* називають реакції, що складаються з ряду взаємопов'язаних стадій, коли частинки, що утворюються в результаті кожної стадії, генерують наступні стадії. Як правило, ланцюгові реакції протікають за участю вільних радикалів. Для всіх ланцюгових реакцій характерні три типові стадії. Розглянемо ці стадії на прикладі фотохімічної реакції утворення хлороводню.

1. Зародження ланцюга (ініціація):

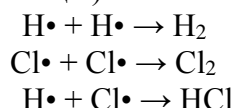


2. Розвиток ланцюга:



Стадія розвитку ланцюга характеризується числом молекул продукту реакції, що припадають на одну активну частинку - довжиною ланцюга.

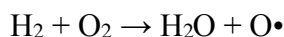
3. Обрив ланцюга (рекомбінація):



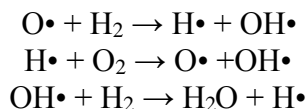
Обрив ланцюга можливий також при взаємодії активних частинок з матеріалом стінки судини, в якій проводиться реакція, тому швидкість ланцюгових реакцій може залежати від матеріалу і навіть від форми реакційної судини.

Реакція утворення хлороводню є прикладом нерозгалуженої ланцюгової реакції - реакції, в якій на одну активну частинку, що прореагувала, припадає не більше однієї, що знову виникає. Розгалуженими називають ланцюгові реакції, в яких на кожну активну частинку, що прореагувала, припадає більше однієї, що знову виникає, тобто число активних частинок в ході реакції неспинно зростає. Прикладом розгалуженої ланцюгової реакції є реакція взаємодії водню з киснем:

1. Ініціація:



2. Розвиток ланцюга:



## 2.1.8 Вплив температури на швидкість реакції

Константа швидкості реакції є функцією від температури. Підвищення температури, зазвичай, збільшує константу швидкості. Перша спроба врахувати вплив температури була зроблена Вант-Гоффом, який 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 температурним коефіцієнтом константи швидкості реакції  $\gamma$ . Математично правило Вант-Гоффа можна записати таким чином:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (2.29)$$

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (2.30)$$

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

## 2.1.9 Рівняння Арреніуса

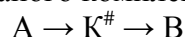
Очевидно, що взаємодія частинок здійснюється при їх зіткненнях. Проте кількість зіткнень молекул дуже велика і, якби кожне зіткнення призводило до хімічної взаємодії частинок, то усі реакції протікали б практично миттєво. Арреніус постулював, що зіткнення молекул будуть ефективні (тобто будуть приводити до реакції) тільки в тому випадку, якщо молекули, які зіштовхуються, володіють деяким запасом енергії - енергією активації.

*Енергія активації - це мінімальна енергія, якою повинні володіти молекули, щоб їх зіткнення могло привести до хімічної взаємодії.*

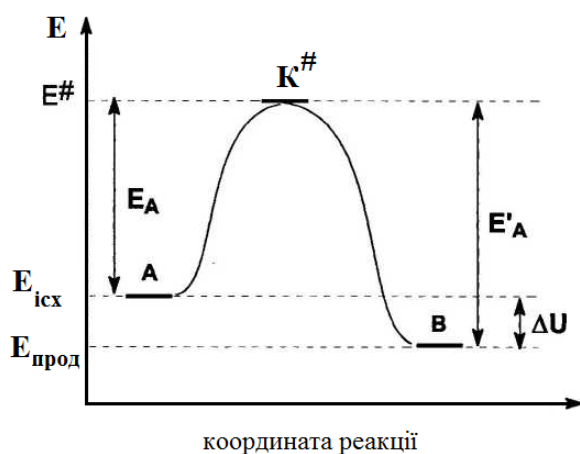
Розглянемо шлях деякої елементарної реакції



Оскільки хімічна взаємодія частинок пов'язана з розривом старих хімічних зв'язків і утворенням нових, вважається, що будь-яка елементарна реакція проходить через утворення певної нестійкої проміжної сполуки - активованого комплексу:



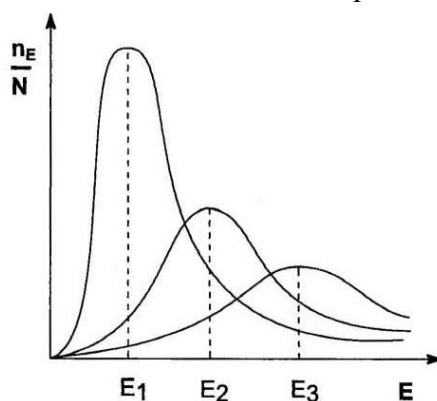
Утворення активованого комплексу завжди вимагає витрати деякої кількості енергії, що викликане, по-перше, відштовхуванням електронних оболонок і атомних ядер при зближенні частинок і, по-друге, необхідністю побудови певної просторової конфігурації атомів в активованому комплексі та перерозподілу електронної щільності. Таким чином, на шляху з початкового стану в кінцевий система повинна подолати свого роду енергетичний бар'єр. Енергія активації реакції приблизно дорівнює перевищенню середньої енергії активованого комплексу над середнім рівнем енергії реагентів. Очевидно, що якщо пряма реакція є екзотермічною, то енергія активації зворотної реакції  $E_A'$  вище, ніж енергія активації прямої реакції  $E_A$ . Енергії активації прямої і зворотної реакції пов'язані одна з одною через зміну внутрішньої енергії в ході реакції. Вищесказане можна проілюструвати за допомогою енергетичної діаграми хімічної реакції (рис. 2.5).



$E_{ісх}$  - середня енергія частинок вихідних речовин.  
 $E_{прод}$  - середня енергія частинок продуктів реакції.

Рис. 2.5 – Енергетична діаграма хімічної реакції

Оскільки температура є мірою середньої кінетичної енергії частинок, підвищення температури призводить до збільшення частки частинок, енергія яких дорівнює або більше енергії активації, що призводить до збільшення константи швидкості реакції (рис. 2.6):



$n_E/N$  - частка частинок, що володіють енергією  $E$ ,  
 $E_i$  – середня енергія частинок при температурі  $T_i$   
 $T_1 < T_2 < T_3$

Рис. 2.6 – Розподіл частинок за енергією

Розглянемо термодинамічне виведення вираження, що описує залежність константи швидкості реакції від температури і величини енергії активації, тобто рівняння Арреніуса. Для того, щоб вивести рівняння Арреніуса, необхідно записати рівняння ізобари:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \quad (2.31)$$

Оскільки константа рівноваги це відношення констант швидкостей прямої і зворотної реакції, то можна переписати рівняння (31) таким чином:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \quad (2.32)$$

Представивши зміну ентальпії реакції  $\Delta H^o$  у вигляді різниці двох величин  $E_1$  і  $E_2$ , отримуємо:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C \quad (2.33)$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C, \quad (2.34)$$

де  $C$  - деяка константа. Враховуючи, що  $C = 0$ , отримуємо рівняння Арреніуса, де  $E_A$  - енергія активації:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (2.35)$$

Після інтегрування виразу (2.35) одержимо рівняння Арреніуса в інтегральній формі:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (2.36)$$

$$k = A \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right), \quad (2.37)$$

де  $A$  - постійна інтегрування. З рівняння (2.37) неважко показати фізичний зміст передекспоненціального множника  $A$ , який дорівнює константі швидкості реакції при температурі, яка прагне до нескінченності. Як видно з виразу (2.36), логарифм константи швидкості лінійно залежить від зворотної температури (рис. 2.7). Величину енергії активації  $E_A$  і логарифм передекспоненціального множника  $A$  можна визначити графічно (тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис і відрізок, що відсікається прямою на осі ординат).

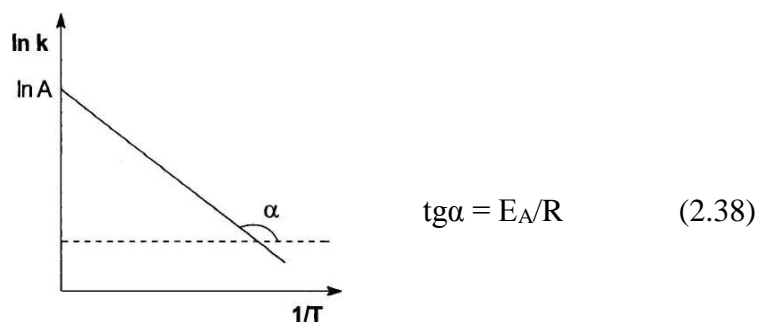


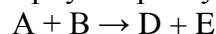
Рис. 2.7 – Залежність логарифма константи швидкості хімічної реакції від зворотної температури

Знаючи енергію активації реакції і константу швидкості при будь-якої температурі  $T_1$ , використовуючи рівняння Арреніуса можна розрахувати величину константи швидкості при будь-якій температурі  $T_2$ :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.39)$$

### 2.1.10 Кінетика оборотних реакцій

Хімічні реакції часто є оборотними, тобто можуть протікати при даних умовах в двох протилежних напрямках (поняття “оборотна реакція” слід відрізняти від термодинамічного поняття “оборотний процес”; двостороння реакція оборотна в термодинамічному сенсі лише в стані хімічної рівноваги). Розглянемо елементарну оборотну реакцію



Швидкість зменшення концентрації речовини  $A$  при протіканні прямої реакції визначається рівнянням:

$$v_1 = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A C_B \quad (2.40)$$

а швидкість зростання концентрації речовини  $A$  в результаті протікання зворотної реакції – рівнянням:

$$v_2 = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 C_D C_E \quad (2.41)$$

Загальна швидкість оборотної реакції в будь-який момент часу дорівнює різниці швидкостей прямої і зворотної реакції:

$$v = v_1 - v_2 = k_1 C_A C_B - k_2 C_D C_E \quad (2.42)$$

В ході протікання оборотної реакції швидкість прямої реакції зменшується, а швидкість зворотної реакції – збільшується. В певний момент часу швидкості прямої і зворотної реакції стають рівними і концентрації реагентів перестають змінюватися. Таким чином, в результаті протікання в закритій системі оборотної реакції система досягає стану хімічної рівноваги, при цьому константа рівноваги буде дорівнювати відношенню констант швидкостей прямої і зворотної реакції:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} \quad (2.43)$$

### 2.1.11 Кінетика гетерогенних хімічних реакцій

Коли реакція відбувається між речовинами, що знаходяться в різних фазах гетерогенної системи, основний постулат хімічної кінетики стає непридатним. У гетерогенних реакціях роль проміжних продуктів зазвичай грають молекули, пов'язані хімічними силами з поверхнею розділу фаз (хімічно адсорбовані на поверхні). У будь-якому гетерогенному хімічному процесі можна виділити наступні стадії:

1. Дифузія реагентів до реакційної зони, що знаходиться на поверхні розділу фаз.
2. Активована адсорбція частинок реагентів на поверхні.
3. Хімічне перетворення адсорбованих частинок.
4. Десорбція продуктів реакції, що утворилися.
5. Дифузія продуктів реакції з реакційної зони.

Стадії 1 і 5 називаються дифузійними, стадії 2, 3 і 4 - кінетичними. Універсального вираження для швидкості гетерогенних хімічних реакцій не існує, оскільки кожна з виділених стадій може бути лімітуючою. Як правило, при низьких температурах швидкість гетерогенної реакції визначають кінетичні стадії (т.зв. *кінетична область* гетерогенного процесу; швидкість реакції в цьому випадку суттєво залежить від температури і величини площі поверхні розділу фаз; порядок реакції при цьому може бути будь-яким). При високих температурах швидкість процесу буде визначатися швидкістю дифузії (*дифузійна область* гетерогенної реакції, що характеризується, як правило, першим порядком реакції і слабкою залежністю швидкості реакції від температури і площі поверхні розділу фаз).

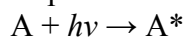
### 2.2 Фотохімічні реакції

Передача енергії для активації молекул, що вступають у взаємодію, може здійснюватися або у формі теплоти (т. зв. темнові реакції), або у вигляді квантів електромагнітного випромінювання. Реакції, в яких активація частинок є результатом їх взаємодії з квантами електромагнітного випромінювання видимої області спектру, називають фотохімічними реакціями. При всіх фотохімічних процесах виконується закон Гротгуса:

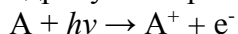
*Хімічне перетворення речовини може викликати тільки те випромінювання, яке поглинається цією речовиною.*

Взаємодія світла з речовиною може йти за трьома можливими напрямками:

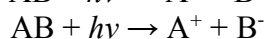
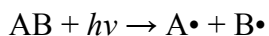
1. Збудження частинок (перехід електронів на вище розташовані орбітали):



2. Іонізація частинок за рахунок відриву електронів:



3. Дисоціація молекул з утворенням вільних радикалів (гомолітична) або іонів (гетеролітична):



Між кількістю променевої енергії, яка поглинена молекулами речовини, і кількістю молекул, що фотохімічно прореагували, існує співвідношення, яке виражається законом фотохімічної еквівалентності Штарка-Ейнштейна:

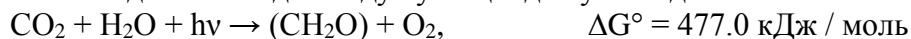
*Кількість молекул, що піддалися первинному фотохімічному перетворенню, відповідає кількості квантів електромагнітного випромінювання, які спожиті речовиною.*

Оскільки фотохімічна реакція, як правило, включає в себе і т.зв. вторинні процеси (наприклад, в разі ланцюгового механізму), для опису реакції вводиться поняття квантовий вихід фотохімічної реакції:

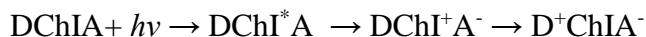
*Квантовий вихід фотохімічної реакції у це відношення кількості частинок, що зазнали перетворення, до кількості квантів світла, які поглинені речовиною.*

Квантовий вихід реакції може варіюватися в дуже широких межах: від  $10^{-3}$  (фотохімічне розкладання метилброміду) до  $10^6$  (ланцюгова реакція водню з хлором). В загальному випадку, чим більш стабільною є активна частинка, тим з більшим квантовим виходом протікає фотохімічна реакція.

Найважливішими фотохімічними реакціями є реакції фотосинтезу, що протікають в рослинах з участю хлорофілу. Процес фотосинтезу складають дві стадії: світлова, пов'язана з поглинанням фотонів, і значно більш повільна темнова, що представляє собою ряд хімічних перетворень, які здійснюються під час відсутності світла. Сумарний процес фотосинтезу полягає в окисненні води до кисню і відновленні діоксиду вуглецю до вуглеводів:



Перебіг даного окисно-відновного процесу (пов'язаного з перенесенням електронів) можливо завдяки наявності в реакційному центрі хлорофілу ChI донора D і акцептора A електронів; перенесення електронів відбувається в результаті фотозбудження молекули хлорофілу:



Заряджені частинки  $\text{D}^+$  і  $\text{A}^-$ , які виникають в даному процесі, беруть участь в подальших окисно-відновних реакціях темної стадії фотосинтезу.

### 2.3 Каталітичні процеси

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

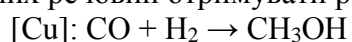
*Каталіз - явище зміни швидкості хімічної реакції в присутності речовин, стан і кількість яких після реакції залишаються незмінними.*

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.

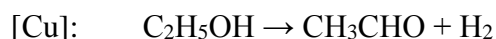
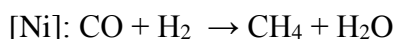
Речовина, що входить в структуру активованого комплексу, але стехіометрично не є реагентом, називається *каталізатором*. Для всіх каталізаторів характерні такі загальні властивості, як специфічність і селективність дії.

*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.д.

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







Причиною збільшення швидкості реакції при позитивному каталізі є зменшення енергії активації при протіканні реакції через активований комплекс за участю катализатора (рис. 2.8).

Оскільки, відповідно до рівняння Арреніуса, константа швидкості хімічної реакції знаходиться в експоненційній залежності від величини енергії активації, зменшення останньої викликає значне збільшення константи швидкості. Дійсно, якщо припустити, що передекспоненційні множники в рівнянні Арреніуса (2.37) для каталітичної і некаталітичної реакцій близькі, то для відношення констант швидкості можна записати:

$$\frac{k_K}{k} = \frac{A_K}{A} \exp\left(\frac{E_A - E_{A,K}}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{-\Delta E_A}{RT}\right) \quad (2.44)$$

Якщо  $\Delta E_A = -50$  кДж / моль, то відношення констант швидкостей складе  $27 \cdot 10^5$  (дійсно, на практиці таке зменшення  $E_A$  збільшує швидкість реакції приблизно в  $10^5$  разів).

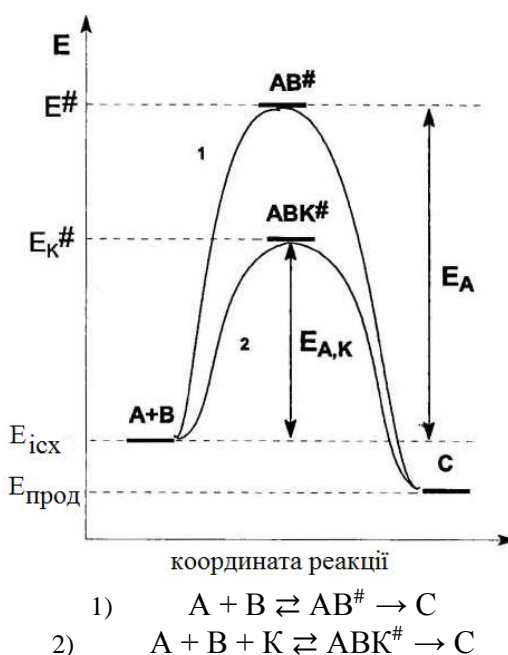


Рис. 2.8 – Енергетична діаграма хімічної реакції без катализатора (1) і в присутності катализатора (2)

Необхідно відзначити, що наявність катализатора не впливає на величину зміни термодинамічного потенціалу в результаті процесу і, отже, ніякий катализатор не може зробити можливим мимовільне протікання термодинамічно неможливого процесу (процесу, для якого  $\Delta G$  ( $\Delta F$ )  $> 0$ ). Катализатор не змінює величину константи рівноваги для оборотних реакцій. Вплив катализатора в цьому випадку полягає тільки в прискоренні досягнення рівноважного стану.

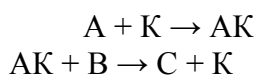
Залежно від фазового стану реагентів і катализатора розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз.

### 2.3.1 Гомогенний каталіз

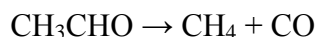
Гомогенний каталіз - каталітичні реакції, в яких реагенти і катализатор знаходяться в одній фазі. У випадку гомогенно-каталітичних процесів катализатор утворює з реагентами проміжні реакційоздатні продукти. Розглянемо деяку реакцію:



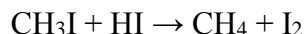
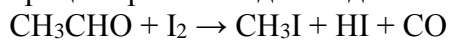
У присутності катализатора здійснюються дві стадії, які швидко протікають, в результаті яких утворюються частинки проміжної сполуки АК і потім (через активований комплекс АВК#) кінцевий продукт реакції з регенерацією катализатора:



Прикладом такого процесу може служити реакція розкладання ацетальдегіду, енергія активації якої  $E_A = 190$  кДж / моль:



У присутності парів йоду цей процес протікає в дві стадії:



Зменшення енергії активації цієї реакції в присутності каталізатора складає 54 кДж / моль; константа швидкості реакції при цьому збільшується приблизно в  $10^5$  разів. Найбільш поширеним типом гомогенного каталізу є кислотний каталіз, при якому в ролі каталізатора виступають іони водню  $H^+$ .

### 2.3.2 Автокаталіз

Автокаталіз - процес каталітичного прискорення хімічної реакції одним з її продуктів. Як приклад можна привести реакцію гідролізу складних ефірів, що каталізується іонами водню. Кислота, яка утворюється при гідролізі, дисоціює з утворенням протонів, які прискорюють реакцію гідролізу. Особливість автокаталітичної реакції полягає в тому, що дана реакція протікає з постійним зростанням концентрації каталізатора. Тому в початковий період реакції швидкість її зростає, але на наступних стадіях в результаті спаду концентрації реагентів швидкість починає зменшуватися; кінетична крива продукту автокаталітичної реакції має характерний S-подібний вид (рис. 2.9).

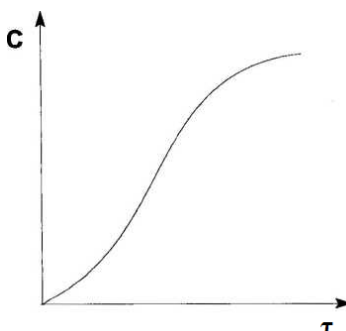
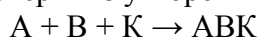


Рис. 2.9 – Кінетична крива продукту автокаталітичної реакції

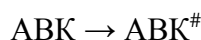
### 2.3.3 Гетерогенний каталіз

Гетерогенний каталіз - каталітичні реакції, що йдуть на поверхні розділу фаз, яка утворена каталізатором і речовинами, що реагують. Механізм гетерогенно-каталітичних процесів значно складніший, ніж у випадку гомогенного каталізу. У кожній гетерогенно-каталітичній реакції можна виділити як мінімум шість стадій:

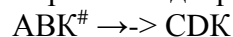
1. Дифузія вихідних речовин до поверхні каталізатору.
2. Адсорбція вихідних речовин на поверхні з утворенням деякої проміжної сполуки:



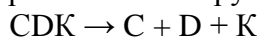
3. Активація адсорбованого стану (необхідна для цього енергія є справжньою енергією активації процесу):



4. Розпад активованого комплексу з утворенням адсорбованих продуктів реакції:



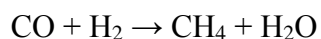
5. Десорбція продуктів реакції з поверхні каталізатору.



6. Дифузія продуктів реакції від поверхні каталізатору.

Специфічною особливістю гетерокаталітичних процесів є здатність каталізатора до промоції і отруєння.

Промоція - збільшення активності каталізатора в присутності речовин, які самі не є каталізаторами цього процесу (промоторів). Наприклад, для реакції, яка каталізується металевим нікелем



введення в нікелевий каталізатор невеликої домішки церію призводить до різкого зростання активності каталізатора.

Отруєння - різке зниження активності каталізатора в присутності деяких речовин (т. зв. каталітичних отрут). Наприклад, для реакції синтезу аміаку (каталізатор - губчасте залізо), присутність в реакційній суміші сполук кисню або сірки викликає різке зниження активності залізного каталізатору; в той же час здатність каталізатора адсорбувати вихідні речовини знижується дуже незначно.

Для пояснення цих особливостей гетерогенно-каталітичних процесів Г.Тейлором було висловлено таке припущення: каталітично активною є не вся поверхня каталізатора, а лише деякі її ділянки - т.зв. *активні центри*, якими можуть бути різні дефекти кристалічної структури каталізатора (наприклад, виступи або западини на поверхні каталізатора). В даний час немає єдиної теорії гетерогенного каталізу. Для металевих каталізаторів була розроблена теорія мультиплетів. Основні положення мультиплетної теорії полягають у наступному:

1. Активний центр каталізатора являє собою сукупність певного числа адсорбційних центрів, розташованих на поверхні каталізатора в геометричній відповідності до будови молекули, яка зазнає перетворення.

2. При адсорбції реагуючих молекул на активному центрі утворюється мультиплетний комплекс, в результаті чого відбувається перерозподіл зв'язків, що приводить до утворення продуктів реакції.

Теорію мультиплетів називають іноді теорією геометричної подібності активного центру і молекул, що реагують. Для різних реакцій кількість адсорбційних центрів (кожен з яких ототожнюється з атомом металу) в активному центрі різне - 2, 3, 4 і т.д. Подібні активні центри називаються відповідно дублет, триплет, квадруплет і т.д. (В загальному випадку мультиплет, чому і зобов'язана теорія своєю назвою).

Наприклад, відповідно до теорії мультиплетів, дегідрування граничних одноатомних спиртів відбувається на дублеті, а дегідрування циклогексану - на секстеті (рис. 2.10-2.11); теорія мультиплетів дозволила зв'язати каталітичну активність металів з величиною їх атомного радіусу.

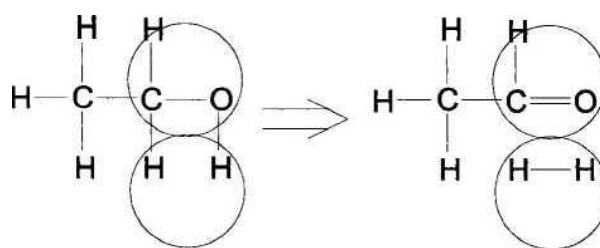


Рис. 2.10 – Дегідрування спиртів на дублеті

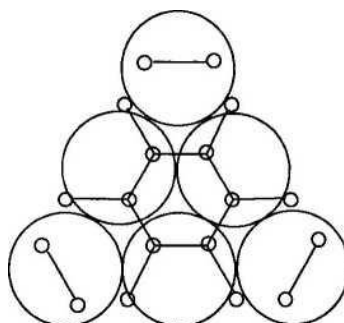


Рис. 2.11 – Дегідрування циклогексану на секстеті

### 2.3.4 Ферментативний каталіз

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

1. *Висока активність*, на кілька порядків перевищує активність неорганічних каталізаторів, що пояснюється дуже значним зниженням енергії активації процесу ферментами. Так, константа швидкості реакції розкладання пероксиду водню, що каталізується іонами  $\text{Fe}^{2+}$ , становить  $56 \text{ с}^{-1}$ ; константа швидкості цієї ж реакції, що каталізується ферментом каталази, дорівнює  $3.5 \cdot 10^7$ , тобто реакція в присутності ферменту протікає в мільйон разів швидше (енергії активації процесів складають відповідно 42 і 7.1 кДж / моль). Константи швидкості гідролізу сечовини в присутності кислоти і уреазы розрізняються на тринадцять порядків, складаючи  $7.4 \cdot 10^{-7}$  і  $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ , відповідно (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 фермент-субстратним комплексом FS, що дуже швидко утворюється, 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 зі збільшенням концентрації субстрату швидкість реакції спочатку збільшується, а потім перестає змінюватися (рис. 2.12) і залежність швидкості реакції від концентрації субстрату описується наступним рівнянням:

$$v = v_{\max} \left(1 + \frac{K_m}{C_s}\right)^{-1} \quad (2.45)$$

де  $K_m$  - константа Міхаеліса, чисельно рівна концентрації субстрату при  $v = 1/2v_{\max}$ . Константа Міхаеліса є мірою спорідненості між субстратом і ферментом: чим менше  $K_m$ , тим більше їх здатність до утворення фермент субстратного комплексу.

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.

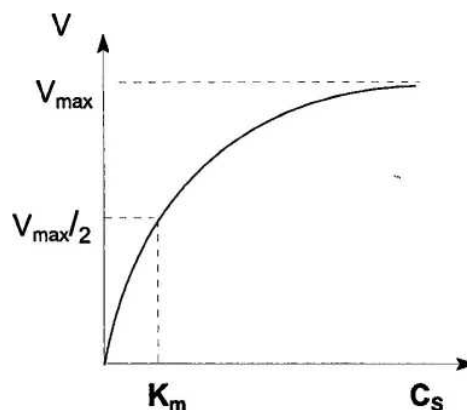


Рис. 2.12 – Залежність швидкості ферментативної реакції від концентрації субстрату

## ЛІТЕРАТУРА

1. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – Москва: Химия, 1969. - 640 с.
2. Кочергин С.М., Добренков Г.А., Никулин В.Н., Голиков Г.А., Кондратьев С.Н., Барабанов В.П., Цыпин М.З., Головин В.А. Краткий курс физической химии. – Москва: Высшая школа, 1978. -312 с.
3. Кожухар В.Я., Брем В.В., Усатюк І.І., Єпутатов Ю.М., Савич С.Л. Фізична хімія. - Одеса: ОНПУ, 2013. - 303 с.
4. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 478 с.
5. Годнев И.Н., Краснов К.С, Воробьев Н.К, Васильева В.Н., Васильев В.П., Киселева В.Л., Белоногов К.Н. Физическая химия. – Москва: Высшая школа, 1982. -687 с.