

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ
КАФЕДРА ФІЗИЧНОЇ ТА КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

ФІЗИЧНА ХІМІЯ
КІНЕТИКА СКЛАДНИХ РЕАКЦІЙ

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
для аудиторної та самостійної роботи
для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
факультету хімії та фармації
спеціальності 102 Хімія

ОДЕСА
ОНУ
2025

УДК 544.01(075.8)
Ф505

Укладачі:

О. В. Перлова, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

Л. М. Солдаткіна, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Рецензенти:

В. В. Менчук, декан факультету хімії та фармації, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

Т. О. Кіосе, доктор хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

*Рекомендовано вченою радою факультету хімії та фармації
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 1 від 13 вересня 2024 р.*

Фізична хімія. Кінетика складних реакцій [Електронний ресурс] :
Ф505 електрон. метод. вказівки для аудитор. та самост. роб. для здобув. першого (бакалавр.) рівня вищ. освіти ф-ту хімії та фармації спец. 102 Хімія / уклад.: О. В. Перлова, Л. М. Солдаткіна. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2025. – 33 с. – 0,8 МБ.

Методичні вказівки містять матеріали для поглибленого вивчення теми «Кінетика складних реакцій» при опрацюванні лекцій та виконанні самостійної роботи з фізичної хімії, які згідно з робочою програмою навчальної дисципліни відповідають змістовому модулю «Хімічна кінетика і каталіз». Наведено теоретичні відомості, що стосуються основних принципів та підходів, що використовуються при вивченні кінетики складних реакцій, аналізі диференціальних та інтегральних кінетичних рівнянь для основних типів складних реакцій; запропоновано питання та тестові завдання для контролю та закріплення одержаних знань; представлено приклади розв'язання задач, задачі та тренувальні вправи для самостійної роботи.

Рекомендується для аудиторної, самостійної та індивідуальної роботи здобувачів вищої освіти факультету хімії та фармації.

УДК 544.01(075.8)

З М І С Т

ВСТУП	4
1. Основні поняття та принципи кінетики складних реакцій.....	6
2. Кінетика паралельних реакцій	8
3. Кінетика оборотних реакцій.....	12
4. Кінетика послідовних реакцій.....	16
5. Поняття про супряжені реакції.....	23
ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ.....	26
ЛІТЕРАТУРА	32

ВСТУП

Кінетика складних реакцій є одним з найскладніших для засвоєння здобувачами вищої освіти розділів фізичної хімії. В значному ступені це пояснюється тим, що у доступній здобувачам навчальній літературі основна увага приділяється виведенню інтегральних кінетичних рівнянь для паралельних, послідовних та оборотних реакцій, а не їх обговоренню та аналізу. Методичні вказівки, що пропонуються, мають на меті заповнити зазначені прогалини в навчальній літературі, покращити рівень засвоєння матеріалу та полегшити самотійне опрацювання теми «Кінетика складних реакцій». Методичні вказівки присвячені формуванню у здобувачів знань, вмінь і практичних навичок в межах змістового модуля «Хімічна кінетика і каталіз», а також досягненню програмних результатів навчання:

- розуміти основні закономірності та типи хімічних реакцій та їх характеристики;
- застосовувати основні принципи термодинаміки та хімічної кінетики для вирішення професійних завдань;
- спроможність використовувати набуті знання та вміння для розрахунків, відображення та моделювання хімічних систем та процесів, обробки експериментальних даних.

Дані методичні вказівки містять не тільки теоретичні відомості, що стосуються основних принципів та підходів, які використовуються при вивченні кінетики складних реакцій, аналіз диференціальних та інтегральних кінетичних рівнянь для основних типів складних реакцій, але й питання та тестові завдання для контролю та закріплення одержаних знань, приклади розв'язання задач, задачі та тренувальні вправи для самотійної роботи. Розв'язання задач та виконання тренувальних вправ є необхідними елементами навчання хіміка, оскільки потребують розуміння фізичного змісту величин, що входять до відповідних кінетичних рівнянь, і дозволять здобувачу більш глибоко зрозуміти сенс кінетичних закономірностей, що обговорюються у теоретичній частині.

Знання кінетики складних реакцій знадобляться здобувачам при вивченні органічної та колоїдної хімії, хімії координаційних сполук, а також інших розділів фізичної хімії, зокрема каталізу.

Виконання запропонованих у методичних вказівках завдань дозволить здобувачеві отримати поглиблені знання кінетики складних реакцій, закріпити практичні навички, а також накопичити досвід, який у подальшій самостійній діяльності хіміка дасть змогу здобувачеві вирішувати наукові та виробничі задачі.

1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ПРИНЦИПИ КІНЕТИКИ СКЛАДНИХ РЕАКЦІЙ

Складні реакції – це реакції, які перебігають в декілька стадій, певним чином пов'язаних між собою через вихідні речовини й проміжні сполуки.

До складних реакцій відносяться:

- оборотні реакції $A \longleftrightarrow B$

- паралельні реакції $A \begin{array}{l} \longrightarrow B \\ \longrightarrow D \end{array}$

- послідовні реакції $A \longrightarrow B \longrightarrow D$

- супряжені реакції $A + B \longrightarrow P + Q; A + D \longrightarrow R + S$

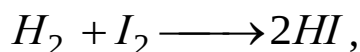
Іноді до складних реакцій відносять ланцюгові та фотохімічні реакції, які в даних методичних рекомендаціях не розглядатимуться.

Кінетику складних реакцій вивчають, використовуючи основний постулат хімічної кінетики (закон діючих мас), а також такі принципи хімічної кінетики:

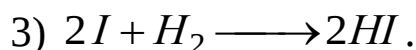
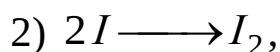
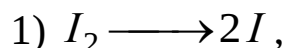
- 1) принцип незалежності хімічних реакцій;
- 2) принцип лімітуючої стадії;
- 3) принцип детальної рівноваги.

Основний постулат хімічної кінетики (закон діючих мас): при сталій температурі швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, піднесених в деякі степені, які у випадку елементарних реакцій дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Принцип незалежності хімічних реакцій полягає в тому, що якщо в системі перебігає декілька елементарних реакцій, то кожна з них перебігає незалежно від інших та її можна описати основним постулатом хімічної кінетики. Цей принцип має обмеження, зокрема, його не застосовують до супряжених реакцій. Розглянемо механізм та кінетику складної реакції – синтезу гідроген йодиду з водню та йоду:



яка перебігає через 3 стадії:



Згідно з принципом незалежності хімічних реакцій швидкість утворення атомарного Йоду (I), який є проміжною речовиною, можна виразити через швидкості усіх трьох стадій, записаних з використанням основного постулату хімічної кінетики, дорівнюватиме:

$$\frac{1}{2} \frac{dC_I}{dt} = k_1 \cdot C_{I_2} - k_2 \cdot C_I^2 - k_3 \cdot C_I^2 \cdot C_{H_2}, \quad (1)$$

де $k_1; k_2; k_3$ – константи швидкості першої, другої та третьої стадій.

Зауважемо, що в рівняння (1) швидкість першої стадії (перший доданок) входить зі знаком (+), оскільки концентрація атомарного Йоду збільшується, а швидкості другої та третьої стадій (відповідно, другий та третій доданки) – зі знаком (-), оскільки концентрація атомарного Йоду зменшується.

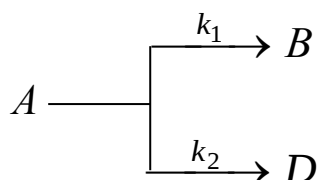
Принцип лімітуючої стадії полягає в тому, що якщо складна реакція складається з декількох послідовних стадій, то стадія, константа швидкості якої найменша, є лімітуючою, тобто визначає швидкість всього процесу.

Принцип детальної рівноваги використовується при вивченні оборотних реакцій і формулюється таким чином: якщо в складному процесі встановлюється хімічна рівновага, то швидкості прямої і зворотної реакції мають бути однаковими для кожної з елементарних стадій.

2. КІНЕТИКА ПАРАЛЕЛЬНИХ РЕАКЦІЙ

Паралельними називають реакції, які перебігають одночасно за декількома напрямками з утворенням різних продуктів з однієї вихідної речовини. Паралельні реакції зустрічаються в хімії досить часто. До них відносяться, наприклад, реакції бромовання толуену, нітрування фенолу, розклад ізопропанолу, розклад гідразину, розклад калій хлорату тощо.

Розглянемо найпростіший випадок паралельної реакції першого порядку з утворенням двох продуктів реакції. Схематично рівняння такої реакції можна представити таким чином:



У більш складних випадках кількість продуктів реакції, тобто кількість паралельних стадій може бути і більша, а порядок однієї чи декількох стадій може відрізнятися від першого.

Запишемо диференціальне кінетичне рівняння двохстадійної паралельної реакції першого порядку, використовуючи основний постулат хімічної кінетики та принцип незалежності хімічних реакцій:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_A = (k_1 + k_2) \cdot C_A, \quad (2)$$

де $k_1; k_2$ – константи швидкості першої та другої стадій.

Розв'язання диференціального рівняння (2) дозволяє одержати інтегральні кінетичні рівняння, зокрема, вираз для суми констант швидкостей окремих стадій:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_A^0}{C_A} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x}, \quad (3)$$

де C_A^0 – початкова (в момент часу $t = 0$) концентрація речовини А; C_A – концентрація речовини А в момент часу t ; $x = x_1 + x_2$ – кількість моль речовини А, що прореагувала до моменту часу t (x) з утворенням речовин В (x_1) та D (x_2). Слід зазначити, що x_1 і x_2 відповідають

концентраціям речовин В і D, що утворилися до моменту часу t , тобто $x_1 = C_B$, а $x_2 = C_D$.

Рівняння (3) дозволяє одержати вирази для розрахунку концентрацій усіх речовин, що беруть участь в реакції, в момент часу t :

$$C_A = C_A^0 \cdot e^{-(k_1+k_2) \cdot t} \quad , \quad (4)$$

$$C_B = \frac{C_A^0 \cdot k_1}{k_1 + k_2} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2) \cdot t}) \quad , \quad (5)$$

$$C_D = \frac{C_A^0 \cdot k_2}{k_1 + k_2} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2) \cdot t}) \quad . \quad (6)$$

З рівнянь (5) і (6) випливає, що в будь-який момент часу буде вірним співвідношення:

$$\frac{C_B}{C_D} = \frac{k_1}{k_2} \quad (7)$$

Аналіз рівнянь (4) – (6), необхідний для побудови графічних залежностей концентрацій речовин А, В і D від часу, показав, що при $t \rightarrow \infty$:

$$C_B = \frac{C_A^0 \cdot k_1}{k_1 + k_2} \quad , \quad (8)$$

$$C_D = \frac{C_A^0 \cdot k_2}{k_1 + k_2} \quad , \quad (9)$$

$$C_B + C_D = C_A^0 \quad . \quad (10)$$

Знайдемо суму концентрацій речовин А, В і D в будь-який момент часу, використовуючи рівняння (4) – (6):

$$C_A + C_B + C_D = C_A^0 \quad . \quad (11)$$

Графічні залежності концентрацій речовин А, В і D від часу для паралельної двохстадійної реакції першого порядку наведено на рис. 1.

З рівняння (3) випливає, що закономірності перебігу паралельних реакцій аналогічні кінетичним закономірностям простих (елементарних) реакцій, в яких $k = k_1 + k_2 + \dots + k_n$, де n – кількість паралельних стадій.

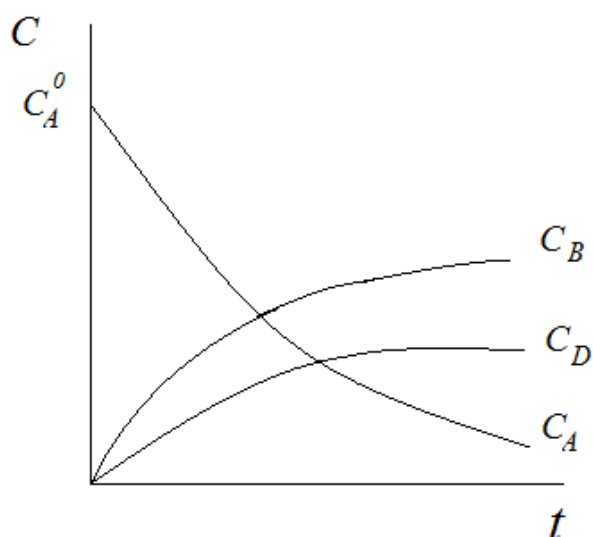


Рис. 1. Залежність концентрацій (C) речовин А, В і D від часу (t) для паралельної двохстадійної реакції ($k_1 > k_2$)

Наприклад, відомо, що час напівперетворення $t_{1/2}$ простої реакції першого порядку дорівнює:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} .$$

Тоді час напівперетворення паралельної двохстадійної реакції першого порядку дорівнюватиме:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2} . \quad (12)$$

Зверніть увагу на те, що зазначена відповідність характерна для паралельних реакцій будь-якого порядку. Наприклад, у випадку паралельної двохстадійної реакції другого порядку одержуємо:

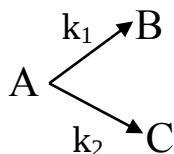
$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} \right) , \quad (13)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{(k_1 + k_2) \cdot C_A^0} . \quad (14)$$

З рівняння (3) можна зробити висновок, що для паралельних реакцій, які значно відрізняються за швидкостями, стадією, що визначає загальну швидкість реакції, є найшвидша стадія, оскільки якщо, наприклад, $k_1 \gg k_2$, то величиною k_2 в рівнянні (3) можна знехтувати і $k \approx k_1$.

Задачі та тренувальні вправи для самостійної роботи

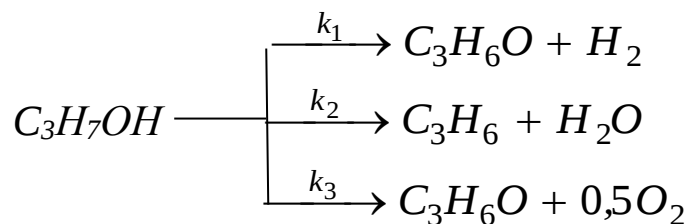
1. Напишіть рівняння всіх хімічних реакцій, які згадувались у цьому розділі. Доведіть, що вони відносяться до паралельних реакцій.
2. Реакція нітрування фенолу перебігає з утворенням *o*-нітрофенолу та *n*-нітрофенолу. Константи швидкості цих реакцій k_1 і k_2 . Початкова концентрація фенолу C_ϕ^0 , початкова концентрація нітратної кислоти C_K^0 . Запишіть кінетичне рівняння цієї реакції в диференціальному та інтегральному вигляді, позначивши через x зміну концентрації фенолу, для двох випадків: а) $C_\phi^0 = C_K^0$; б) $C_\phi^0 \neq C_K^0$.
3. Запишіть рівняння для суми констант швидкостей та періоду напівперетворення паралельної тристадійної реакції третього порядку.
4. Паралельні реакції



характеризуються такими даними: вихід речовини В дорівнює 63 %, а час напівперетворення речовини А складає 19 хв. Розрахуйте значення констант швидкостей k_1 і k_2 .

Відповідь: $0,023 \text{ хв}^{-1}$; $0,0135 \text{ хв}^{-1}$.

5. Реакція розкладу ізопропанолу перебігає у присутності каталізатора ванадій(III) оксиду при 598 К за схемою:



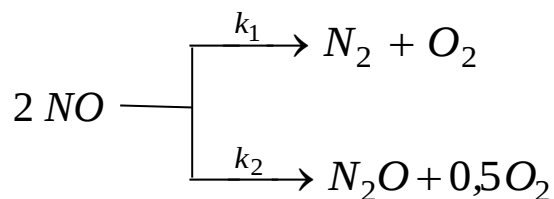
Концентрації речовин реакції, виміряні через 4,3 с після початку реакції, такі, ммоль/л: 27,4 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$); 7,5 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$); 8,1 (C_3H_6); 1,7 (C_3H_8). Визначте константу швидкості кожної стадії, якщо в початковий момент часу в системі був присутній лише ізопропанол.

Відповідь: $4,95 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; $5,42 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; $1,135 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

6. Паралельні реакції $A \xrightarrow{k_1} B$ і $2A \xrightarrow{k_2} C$ характеризуються такими даними: швидкості обох реакцій рівні при концентрації речовини А 0,2 моль/л. При концентрації речовини А 0,4 моль/л швидкість її перетворення складає 0,24 моль/(л·с). Визначте константи швидкості k_1 і k_2 .

Відповідь: 0,2 с⁻¹; 1 л/(моль·с).

7. Скільки азоту і нітроген (І) оксиду утвориться через 0,1 с при нагріванні 4 моль/л нітроген (ІІ) оксиду при 1300 К, якщо константи швидкості паралельних реакцій другого порядку дорівнюють $k_1 = 25,7$ л/(моль·с), $k_2 = 18,2$ л/(моль·с)?

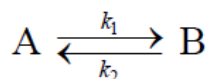


Відповідь: $C(\text{N}_2) = 1,236$ моль/л; $C(\text{N}_2\text{O}) = 0,875$ моль/л.

3. КІНЕТИКА ОБОРОТНИХ РЕАКЦІЙ

Оборотними називають реакції, які перебігають одночасно в протилежних напрямках. До оборотних реакцій відносяться, наприклад, реакції мутаротації глюкози; перетворення амоній роданіду на тіосечовину; естерифікації; кето-снольних перетворень; перетворень геометричних ізомерів тощо.

Розглянемо кінетику найпростішого типу оборотних реакцій – оборотних реакцій першого порядку, які перебігають за схемою:



де k_1 і k_2 – константи швидкості відповідно прямої та зворотної реакції.

Запишемо диференціальне кінетичне рівняння оборотної реакції першого порядку, використовуючи основний постулат хімічної кінетики та принцип незалежності хімічних реакцій:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \quad (15)$$

Диференціальне рівняння (15) має два розв'язки, залежно від того, досягнутий чи не досягнутий стан рівноваги впродовж дослідження кінетики оборотної реакції.

Якщо стан рівноваги не досягнутий, для розрахунків використовують рівняння:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{A}{A - x}, \quad (16)$$

де A – функція від початкових концентрацій речовин А і В (C_A^0 і C_B^0) та констант швидкості прямої (k_1) і зворотної (k_2) реакцій:

$$A = \frac{C_A^0 \cdot k_1 - C_B^0 \cdot k_2}{k_1 + k_2}. \quad (17)$$

В рівнянні (17) і далі x – кількість речовини А, яка прореагувала до моменту часу t .

При досягненні стану рівноваги, який характеризується константою рівноваги K_C

$$K_C = k_1 / k_2 \quad (18)$$

для розрахунків використовують рівняння:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}, \quad (19)$$

де x_∞ – кількість речовини А, яка прореагувала до моменту досягнення рівноваги.

Можна показати, що

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B^0 + x_\infty}{C_A^0 - x_\infty}. \quad (20)$$

Аналіз рівнянь (16) і (19) призводить до висновку, що оборотні реакції першого порядку перебігають згідно з кінетичними закономірностями простих однобічних реакцій першого порядку, для яких $k = k_1 + k_2$, а $C_A^0 = A$ (рівняння (16)) або $C_A^0 = x_\infty$ (рівняння (19)).

На рис. 2 наведено графічні залежності концентрацій речовин А і В від часу для оборотної реакції першого порядку.

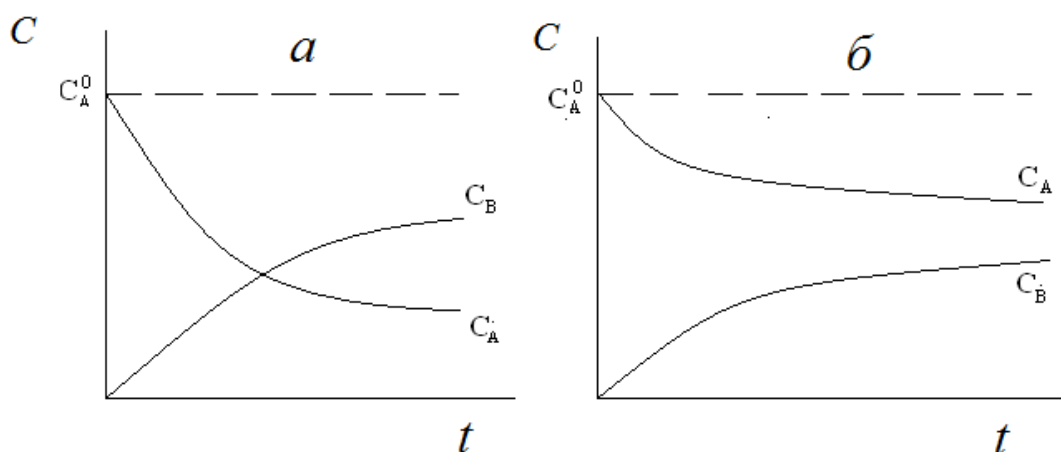
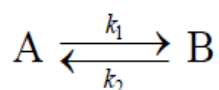


Рис. 2. Залежність концентрації реагентів від часу для оборотної реакції першого порядку: а – $K_C > 1$; $k_1 > k_2$; б – $K_C < 1$; $k_1 < k_2$

Задачі та тренувальні вправи для самостійної роботи

1. Напишіть рівняння всіх хімічних реакцій, які згадувались у цьому розділі. Доведіть, що вони відносяться до оборотних реакцій.
2. Напишіть рівняння залежності швидкості оборотної реакції першого порядку



від концентрації, якщо в початковий момент часу концентрація вихідної речовини C_A^0 , концентрація продукту реакції C_B^0 , зміна концентрації вихідної речовини x .

3. Оборотна реакція першого порядку характеризується такими даними: початкова концентрація вихідної речовини А дорівнює 0,05 моль/л, початкова концентрація продукту реакції В дорівнює 0, а концентрація речовини А при досягненні рівноваги дорівнює 0,01 моль/л. Визначте відношення констант k_1 і k_2 .

Відповідь: 0,25.

4. Константи швидкості прямої і зворотної реакцій дорівнюють відповідно 1 і 15 s^{-1} . Вихідні концентрації речовин А і В однакові і складають 0,02 моль/л. Визначте концентрації речовин А і В через 0,08 с після початку реакції.

Відповідь: 0,0326 моль/л; 0,0074 моль/л.

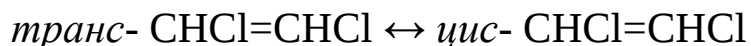
5. Перетворення амоній роданіду NH_4CNS на тіосечовину $(\text{NH}_4)_2\text{CS}$ – оборотна реакція першого порядку. Визначте константи швидкості прямої і зворотної реакцій, використовуючи такі дані:

Час, хв	0	19	38	48
Кількість NH_4CNS , прореагувала, %	2,0	6,9	10,4	12,3

При досягненні рівноваги концентрація NH_4CNS склала 23,2 %.

Відповідь: $0,032 \text{ хв}^{-1}$; $0,012 \text{ хв}^{-1}$.

6. Визначте константи швидкості прямої і зворотної реакцій

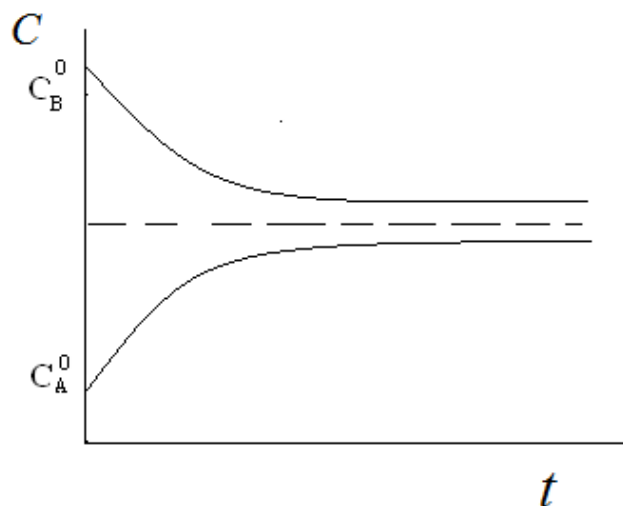
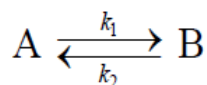


при 573 К на підставі даних про концентрацію транс-ізомеру від часу:

Час, с	0	600	1080	∞
C, %	95	82,88	75,24	41,89

Відповідь: $2,507 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $1,808 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

7. На рис. 3 наведена часова залежність концентрацій учасників реакції



**Рис. 3. Залежність
концентрацій речовин А і В
від часу для оборотної
реакції першого порядку**

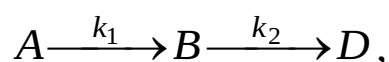
Який з наведених варіантів відповідей відповідає умові задачі (рис. 3):

- 1) $k_1 / k_2 > 1$; 2) $k_1 / k_2 < 1$; 3) $k_1 / k_2 = 1$?

4. КІНЕТИКА ПОСЛІДОВНИХ РЕАКЦІЙ

Послідовними реакціями називають реакції, які складаються з кількох стадій, що відбуваються одна за одною. До послідовних реакцій відносяться реакції крекінгу вуглеводнів, радіоактивного розпаду, гідролізу трицукридів у кислому середовищі тощо.

Розглянемо кінетику найпростішого типу послідовних реакцій, яка складається з двох стадій, кожна з яких є реакцією першого порядку. Такі реакції які перебігають за схемою:



де k_1 і k_2 – константи швидкості відповідно першої та другої стадії послідовної реакції.

Запишемо диференціальне кінетичне рівняння послідовної реакції першого порядку, використовуючи основний постулат хімічної кінетики та принцип незалежності хімічних реакцій:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B, \quad (21)$$

де $\frac{dC_B}{dt}$ – сумарна швидкість зміни концентрації проміжної речовини В, яка є різницею швидкостей першої та другої стадій.

Розв'язання диференціального рівняння (21) дозволяє отримати вирази для розрахунку концентрацій речовин А, В і D в момент часу t :

$$C_A = C_A^0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}, \quad (22)$$

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_A^0}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}), \quad (23)$$

$$C_D = \frac{C_A^0}{k_2 - k_1} \cdot [k_2 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) - k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t})]. \quad (24)$$

Оскільки обидві стадії послідовної реакції, що розглядається, є мономолекулярними (першого порядку), то витрата певної кількості молекул речовини А призводить до утворення такої самої кількості молекул речовини В і D, тобто виконується рівність:

$$C_A + C_B + C_D = C_A^0 \quad (25)$$

Графічні залежності концентрацій речовин A, B і D від часу, одержані з використанням рівнянь (22)-(25) для послідовної двохстадійної реакції першого порядку, наведено на рис. 4.

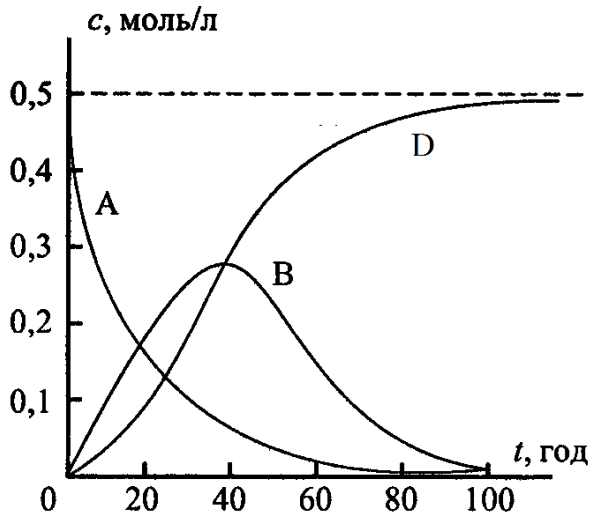


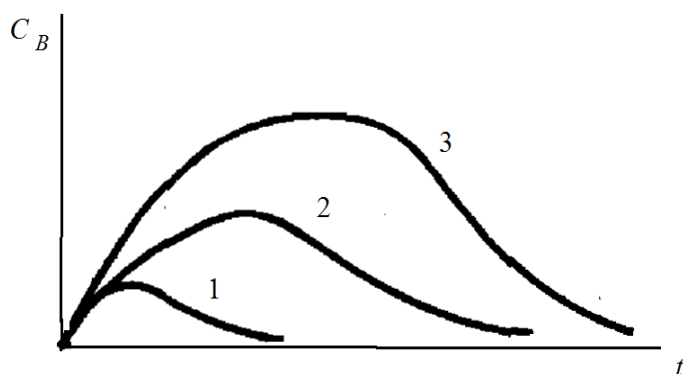
Рис. 4. Залежність концентрацій (C) речовин A, B і D від часу (t) для послідовної двохстадійної реакції

З рис. 4 видно, що концентрація проміжної речовини B в певний момент часу набуває максимального значення. Координати точки максимуму можна розрахувати за рівняннями:

$$t_{max} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1} \quad (26)$$

$$C_{B,max} = \frac{k_1 \cdot C_A^0}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \ln(k_2 / k_1)} - e^{-\frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot \ln(k_2 / k_1)} \right) \quad (27)$$

Математичний аналіз рівнянь (26) і (27) дозволяє зробити висновки про те, що координати точки максимуму на кривій залежності $C_B = f(t)$ визначаються лише співвідношенням констант швидкостей другої та першої стадій послідовної реакції k_2 / k_1 : чим воно більше, тим менша концентрація проміжної речовини і тим швидше вона досягається (рис. 5).



**Рис. 5. Залежність
концентрації проміжної
речовини В (C_B) від часу (t)
для послідовної двохстадійної
реакції:**

$$\left(\frac{k_2}{k_1}\right)_1 > \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_2 > \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_3$$

Проаналізуємо рівняння (21) – (23).

1. В момент часу $t = t_{max}$ згідно з умовою екстремума $\frac{dC_B}{dt} = 0$, тобто $k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B = 0$ і $k_1 \cdot C_A = k_2 \cdot C_B$. Звідси при $t = t_{max}$ має виконуватися співвідношення:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{B, max}}{C_{A, max}}, \quad (28)$$

де $C_{A, max}$ і $C_{B, max}$ – концентрації речовин А і В в момент часу $t = t_{max}$.

2. В момент часу $t \rightarrow \infty$ за умови $k_2 > k_1$ можна прийняти, що $e^{-k_2 \cdot t} \ll e^{-k_1 \cdot t}$, тоді рівняння (23) спрощується і перетворюється таким чином:

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_A^0}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot t}. \quad (29)$$

Враховуючи рівняння (22), можна знайти відношення концентрацій проміжної та вихідної речовин при $t \rightarrow \infty$:

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}. \quad (30)$$

З рівняння (30) видно, що при $t \rightarrow \infty$ відношення C_B/C_A є сталим і не залежить від часу. Такий стан реакції називається переходним станом.

3. Якщо $k_2 \gg k_1$, співвідношення $e^{-k_2 \cdot t} \ll e^{-k_1 \cdot t}$ досягається при меншому часі протікання реакції. В цьому випадку практично

одразу після досягнення максимуму на кривій залежності $C_B = f(t)$ зберігається співвідношення

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{k_1}{k_2} \quad (31)$$

Такий стан реакції називається віковою рівновагою.

Крива залежності концентрації продукту реакції D від часу має точку перегину, яка співпадає за часом з точкою максимуму на кривій залежності проміжної речовини B від часу:

$$t_{max} = t_{перег.} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1} \quad (32)$$

До точки перегину швидкість утворення кінцевого продукту реакції збільшується, а після точки перегину – зменшується. Наявність точки перетину вказує на те, що речовина D утворюється з початковим прискоренням.

Слід зауважити, що перша стадія послідовної реакції підпорядковується усім кінетичним закономірностям простих реакцій відповідного порядку, в даному випадку, першого. Наприклад, константу швидкості першої стадії реакції, що розглядається, можна розрахувати за рівнянням:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_A^0}{C_A} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x} \quad (33)$$

Задачі та тренувальні вправи для самостійної роботи

1. Напишіть рівняння всіх хімічних реакцій, які згадувались у цьому розділі. Доведіть, що вони відносяться до послідовних реакцій.

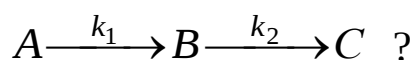
2. Поясніть, чому в рівнянні (21) перший доданок має знак (+), а другий – знак (-).

3. Виведіть рівняння (26), використовуючи рівняння (23) і враховуючи умову екстремуму $\frac{dC_B}{dt} = 0$.

4. Виведіть рівняння (32), використовуючи рівняння (24) і враховуючи умову точки перегину $\frac{d^2C_C}{dt^2} = 0$.

5. Використовуючи криву залежності $C_C = f(t)$ доведіть твердження щодо збільшення швидкості утворення кінцевого продукту реакції до точки перегину та її зменшення після точки перегину. Вкажіть точку, в якій швидкість утворення речовини C є максимальною. Відповідь обґрунтуйте.

6. Від чого залежить час досягнення максимальної концентрації проміжної речовини B у послідовних реакціях:



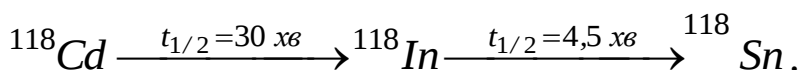
Напишіть відповідне рівняння.

7. Для реакції $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ наведіть графік зміни концентрацій речовин A , B і C з плином часу, якщо $k_1 > k_2$.

8. При якому співвідношенні констант швидкостей окремих стадій послідовних реакцій $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ період напіврозкладу речовини B буде максимальним?

9. Для послідовних реакцій $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ побудуйте криві залежності концентрацій речовин A , B і C від часу, якщо $k_1 = 0,15 \text{ с}^{-1}$, а $k_2 = 0,10 \text{ с}^{-1}$.

10. Радіоізоотоп ^{118}Cd зазнає перетворень за схемою:

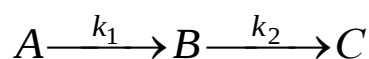


Приймаючи, що в початковий момент часу препарат містив 0,1 г лише першого ізотопа, визначте:

- 1) масу стабільного ізотопа через 1 год;
- 2) у скільки разів зменшиться активність даного препарату через 1 год.

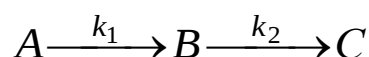
Відповідь: а) 0,07 г; б) 1,835 разів.

11. Доведіть, що для послідовних реакцій типу



за умови $k_1 \gg k_2$ та за умови $k_1 \ll k_2$ можна використовувати звичайне кінетичне рівняння незворотної реакції першого порядку.

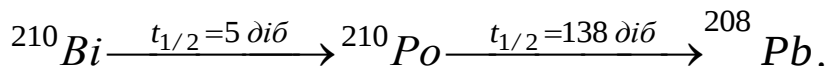
12. Послідовні реакції типу



характеризуються наступними даними: при досягненні максимуму концентрації речовини B співвідношення концентрацій C_A/C_B складає 4:5, а час перетворення речовини A на 25 % складає 85 с. Знайдіть, якими є значення констант швидкостей k_1 та k_2 .

Відповідь: 0,0034 с⁻¹; 0,0027 с⁻¹.

13. Схема радіоактивного розпаду ізотопу ^{210}Bi має вигляд:



Визначте, через який час вміст ізотопу ^{210}Po досягне максимуму.

Відповідь: 36 хв.

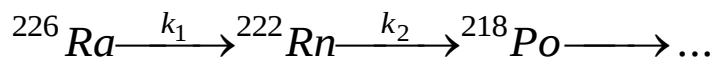
14. Розпад радіоактивних елементів природного ряду актинію включає в себе такі перетворення:



Відомо, що через значний час від початку перетворення відношення чисел атомів $N_{\text{Ra}}/N_{\text{Th}}$ стає постійним і дорівнює 2. Крім того, відомо, що період напіврозкладу ізотопу ^{227}Th складає 18 діб. Визначте період напіврозкладу ізотопу ^{223}Ra .

Відповідь: 12 діб.

15. Частина ланцюга радіоактивних перетворень ізотопу радія ^{226}Ra має наступний вигляд:



Відомо, що константа швидкості розпаду ізотопу ^{226}Ra значно менша константи швидкості перетворення ізотопу ^{222}Rn , тобто $k_1 \ll k_2$, а період напіврозкладу радона складає 3,8 діб. В продуктах, які утворюються при природному радіоактивному розпаді радія, відношення чисел атомів радону та радію $N_{\text{Rn}}/N_{\text{Ra}}$ дорівнює $4,75 \cdot 10^{-6}$. Визначте період напіврозкладу ^{226}Ra .

Відповідь: $2,2 \cdot 10^3$ років.

16. Реакція термічного крекінгу нафти відноситься до послідовних реакцій, причому бензин є проміжним продуктом, який розпадається на газоподібні речовини. Визначте максимальну концентрацію бензину та час її досягнення при крекінгу 1 т нафти, якщо при 673 К константа утворення бензину $k_1 = 0,283 \text{ год}^{-1}$, а константа розпаду бензину $k_2 = 0,102 \text{ год}^{-1}$. **Відповідь:** 562,66 кг ; 5,64 год.

Багатоваріантна задача

Для послідовних реакцій типу $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ обчисліть:

- 1) координати точки максимуму на кривій залежності $C_B = f(t)$;
- 2) час досягнення t_1 концентрації вихідної речовини C'_A ;
- 3) концентрації речовин B і C в момент часу t_1 ;
- 4) час, за який концентрація проміжної речовини буде складати C'_B ;
- 5) координати точки перегину на кривій залежності $C_C = f(t)$;
- 6) точку перетину кривих $C_A = f(t)$ та $C_B = f(t)$;
- 7) на основі отриманих даних побудуйте графік залежності $C_B = f(t)$.

№	C_A^0 , моль/л	C'_A , моль/л	C'_B , моль/л	k_1 , хв ⁻¹	k_2 , хв ⁻¹
1	1,0	0,001	0,010	0,10	0,05
2	1,0	0,020	0,010	0,10	0,05
3	1,0	0,015	0,010	0,10	0,05
4	1,0	0,020	0,010	0,10	0,05
5	1,5	0,001	0,010	0,10	0,05
6	2,0	0,001	0,020	0,10	0,05
7	2,0	0,001	0,015	0,10	0,05
8	2,0	0,001	0,012	0,10	0,05
9	1,6	0,015	0,020	0,10	0,05
10	1,5	0,015	0,010	0,10	0,05
11	1,5	0,015	0,015	0,10	0,05
12	1,6	0,015	0,012	0,10	0,05
13	1,0	0,001	0,010	0,12	0,07
14	1,0	0,001	0,020	0,12	0,07
15	1,0	0,001	0,015	0,12	0,07
16	1,2	0,015	0,010	0,12	0,08

4. ПОНЯТТЯ ПРО СУПРЯЖЕНІ РЕАКЦІЇ

Супряженими називають дві реакції типу



якщо перша (первинна) реакція перебігає самостійно (незалежно від другої), а друга (вторинна) тільки при умові перебігу першої реакції.

Подібна взаємно обумовлена хімічна взаємодія має назву хімічна індукція. Отже, хімічна індукція – явище, коли перебіг однієї (первинної) реакції обумовлює перебіг іншої (вторинної) реакції.

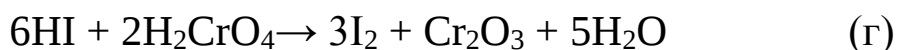
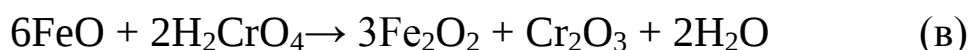
До супряжених реакцій відносяться реакції в живому організмі, наприклад, утворення білків та нуклеїнових кислот у клітинах перебігає супряжено з гідролізом АТФ. Супряженою є реакція окиснення бензену гідроген пероксидом у присутності йонів Fe^{2+} .

Супряжені реакції одночасно відбуваються у системі і мають принаймні один спільний реагент, так званий актор (речовина А). Ці реакції характеризуються тим, що одна з них зумовлює або прискорює іншу. Речовина, яка реагує з актором самочинно, називається індуктором (речовина В), а речовина, яка реагує лише в присутності індуктора — акцептором (речовина D).

Отже, актор – речовина А, яка бере участь у первинній та вторинній реакціях; індуктор – речовина В, яка бере участь лише у первинній реакції і своєю взаємодією з актором викликає (індуціює) вторинну реакцію; акцептор – речовина D, яка бере участь лише у вторинній реакції та сприймає ефект первинної реакції.

Супряжені реакції перебігають завдяки спільним активним проміжним речовинам. Тобто під час взаємодії актора з індуктором утворюються проміжні активні частинки (атоми, вільні радикали), які реагують з акцептором.

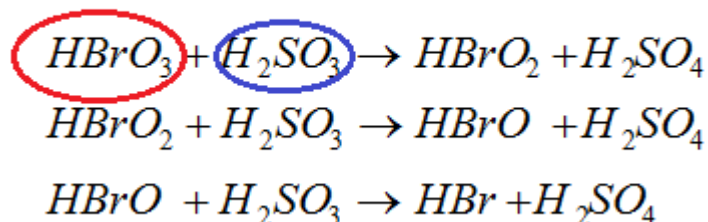
Наприклад, HI безпосередньо з H_2CrO_4 не реагує, однак, коли в систему додати FeO, то разом з окисненням FeO відбувається окиснення HI:



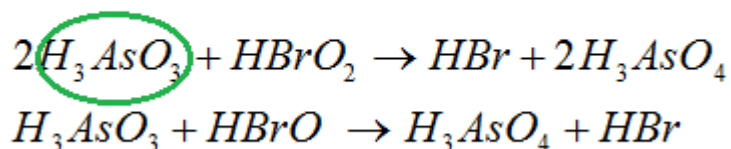
H_3BrO_3 і H_3AsO_3 безпосередньо не реагують між собою, але в присутності сульфїтної кислоти реакція відбувається. Нижче наведено механізм цієї супряженої реакції.

АКТОР

ІНДУКТОР



АКЦЕПТОР



Реакції, в яких індуктором є один із продуктів, називаються самосупряженими; вони прискорюються у міру їх перебігу і зазвичай належать до автокаталітичних реакцій.

Кількісною мірою ефективності хімічної індукції є фактор індукції (I), який визначається як відношення швидкості витрати акцептора (тобто зменшення концентрації акцептора ($\Delta C_{\text{акц.}}$)) до швидкості витрати індуктора (тобто зменшення концентрації індуктора ($\Delta C_{\text{інд.}}$)):

$$I = \frac{\Delta C_{\text{акц.}}}{\Delta C_{\text{інд.}}} = \frac{r(\text{б})}{r(\text{а}) + r(\text{б})}, \quad (34)$$

де $r(\text{а})$ і $r(\text{б})$ – швидкості реакцій (а) і (б).

Швидкість реакції (а) не залежить від концентрації акцептора, а швидкість реакції (б) збільшується з ростом концентрації акцептора. З рівняння (34) видно, що коли $r(\text{б})$ дуже велика величина (при великих концентраціях акцептора), то $r(\text{б}) \gg r(\text{а})$, і фактор індукції прямує до певного граничного значення.

Хімічна індукція є одним із засобів реалізації процесів, які перебігають з ростом вільної енергії Гіббса ($\Delta G > 0$) – «термодинамічно заборонені» процеси. Для того, щоб у системі могла відбуватися реа-

кція, для якої $\Delta G > 0$, треба над системою виконувати роботу, тобто мати джерело вільної енергії. Таким джерелом у даному випадку є вільна енергія первинної реакції (ΔG_a), яка індукує вторинну реакцію, для якої $\Delta G_b > 0$. Сумарне значення зміни вільної енергії у системі супряжених реакцій має бути від'ємним, тобто

$$\Delta G_{\Sigma} = \Delta G_a + \Delta G_b < 0 \quad .$$

Завдання та тренувальні вправи для самостійної роботи

1. Напишіть рівняння всіх хімічних реакцій, які згадувались у цьому розділі. Доведіть, що вони відносяться до супряжених реакцій. Позначте актор, акцептор, індуктор.
2. Наведіть приклад та рівняння самосупряженої (автокаталітичної) реакції. Позначте актор, акцептор, індуктор.
3. Позначте актор, акцептор, індуктор в реакціях (в) і (г).
4. Як Ви вважаєте, чи можна розглядати супряжені реакції як різновид паралельних реакцій? Відповідь обґрунтуйте.
5. Наведіть приклади супряжених реакцій, які використовуються в аналітичній хімії.
6. Наведіть приклади супряжених реакцій, які використовуються в органічній хімії.
7. Наведіть приклади супряжених реакцій, які використовуються в біохімії.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

1. Які хімічні реакції називаються складними?

- А) в яких беруть участь лише складні речовини;
- Б) які протікають в одну стадію за участю чотирьох та більше молекул;
- В) які протікають в декілька стадій;
- Г) які протікають з утворенням лише складних речовин.

2. Оберіть вірні твердження щодо складних реакцій:

- А) окремими стадіями є тільки фізичні процеси;
- Б) окремими стадіями є як хімічні, так і фізичні процеси;
- В) кожна з стадій протікає незалежно від інших і описується своїм кінетичним рівнянням;
- Г) кожна з стадій протікає залежно від інших.

3. Який основний принцип застосовується при складанні кінетичних рівнянь складних реакцій?

- А) незалежності перебігу окремих стадій складних реакцій;
- Б) стаціонарності концентрацій;
- В) принцип енергетичного співвідношення;
- Г) принцип геометричного співвідношення.

4. Оберіть вірні твердження щодо кінетичного порядку складних реакцій:

- А) загальний порядок може бути як цілим, так і дробовим;
- Б) загальний порядок не може бути нульовим;
- В) загальне кінетичне рівняння містить тільки одну константу швидкості;
- Г) порядки реакції за реагентами співпадають зі стехіометричними коефіцієнтами.

5. За механізмом складні реакції підрозділяються на:

- А) гомогенні та гетерогенні;

- Б) мономолекулярні та полімолекулярні;
- В) екзо- та ендотермічні;
- Г) паралельні, послідовні, оборотні, супряжені.

6. Як називається складна реакція, для якої продукт першої реакції є вихідною речовиною для другої реакції?

- А) другого порядку;
- Б) супряжена;
- В) послідовна;
- Г) паралельна.

7. Оберіть вірні твердження, які характеризують послідовні реакції:

- А) характерна наявність низки проміжних стадій, які протікають одна за одною в певній послідовності;
- Б) загальна швидкість реакції визначається швидкістю найповільнішої стадії;
- В) загальна швидкість реакції визначається швидкістю найшвидшої стадії;
- Г) кожна стадія може бути лише мономолекулярною реакцією.

8. Оберіть вірні твердження, які характеризують паралельні реакції:

- А) характерно утворення тих самих продуктів з різних реагентів;
- Б) характерно утворення різних продуктів з тих самих реагентів;
- В) загальна швидкість реакції визначається швидкістю найшвидшої стадії;
- Г) перебіг кожної стадії відбувається незалежно від інших і одночасно з ними.

9. Оберіть вірні твердження, які характеризують супряжені реакції:

- А) усі стадії відбуваються одночасно і незалежно одна від одної;
- Б) перебіг одної стадії можливий лише внаслідок здійснення іншої стадії;

В) на першій стадії утворюються активні проміжні частинки, які ініціюють перебіг інших реакцій;

Г) кількість стадій не більша за дві.

10. Для якої (яких) зі складних реакцій концентрація одного з учасників реакції проходить через максимум?

А) паралельної;

В) послідовної;

Б) оборотної;

Г) супряженої.

11. Для якої (яких) зі складних реакцій необхідним є наявність актора, акцептора та індуктора для перебігу цієї реакції?

А) паралельної;

В) послідовної;

Б) оборотної;

Г) супряженої.

12. Для якої із складних реакцій є вірним наступне рівняння для загальної швидкості реакції $r = k_1 \cdot (C_A^0 - x) - k_2 x$?

А) паралельної;

В) послідовної;

Б) оборотної;

Г) супряженої.

13. Для якої із складних реакцій є вірним наступне рівняння для загальної швидкості реакції $r = k_1 \cdot C_A + k_2 C_A$?

А) паралельної;

В) послідовної;

Б) оборотної;

Г) супряженої.

14. Для якої із складних реакцій є вірним наступне рівняння для загальної швидкості реакції $r = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B$?

А) паралельної;

В) послідовної;

Б) оборотної;

Г) супряженої.

15. Для яких складних реакцій концентрація одного з учасників реакції проходить через точку перетину і має певний індукційний період?

А) супряжених;

В) паралельних;

Б) оборотних;

Г) послідовних.

16. Яке рівняння є вірним для розрахунку часу, при якому досягається максимальний вміст проміжної речовини в одній зі складних реакцій?

А) $t = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 + k_1}$;

В) $t = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_1 - k_2}$;

Б) $t = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$;

Г) $t = \frac{k_2 / k_1}{k_2 - k_1}$.

17. Для яких складних реакцій є вірним наступне рівняння для

загальної константи швидкості реакції $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0}{C_A}$?

А) супряжених;

В) послідовних;

Б) оборотних;

Г) паралельних.

18. Для яких складних реакцій є вірним наступне рівняння для

загальної константи швидкості реакції $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - x}$?

А) супряжених;

В) послідовних;

Б) оборотних;

Г) паралельних.

19. З якими параметрами пов'язана величина A в кінетичному

рівнянні складної реакції $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - x}$?

А) з концентрацією актора;

Б) з концентрацією реагенту, який прореагував до встановлення рівноваги;

В) з концентрацією проміжної речовини;

Г) з концентрацією вихідної речовини та константами швидкості окремих стадій.

20. Яка з наведених схем відповідає супряженим реакції?

- $$\Gamma) \text{AB} + \text{O}\cdot \rightarrow \text{AO}\cdot + \text{B}; \quad \text{CD} + \text{AO}\cdot \rightarrow \text{CO}\cdot + \text{AD}.$$

Г) $k_1 \ll k_2$.

- $$\Gamma) \quad A + B \leftrightarrow C + D$$

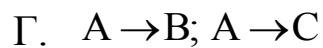
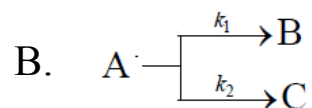
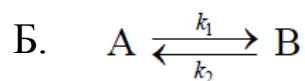
Схема реакції

- 30

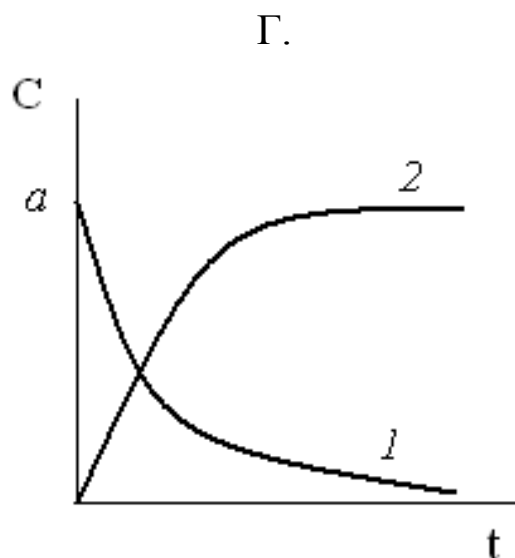
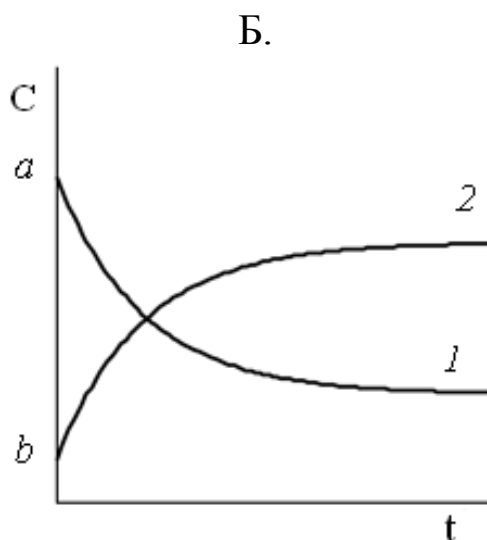
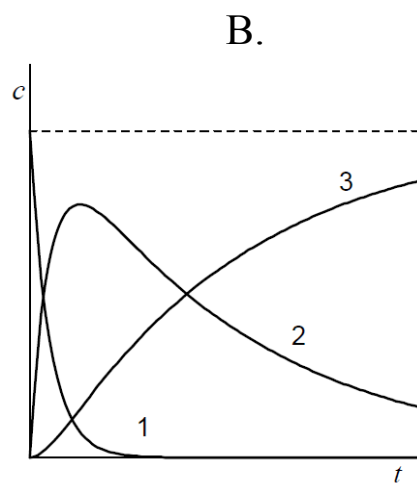
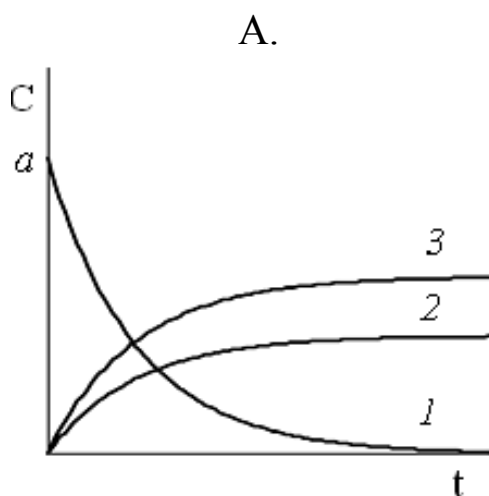
2. Послідовна

3. Оборотна

4. Супряжена



24. Встановіть відповідність між типом реакції та графіком зміни концентрації учасників реакції з часом.



1. Складна, оборотна

2. Складна, паралельна

3. Складна, послідовна

4. Проста, необоротна

ЛІТЕРАТУРА

1. Волошинець В. А., Решетняк О. В. Фізична хімія: навч. посібник. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2018. 176 с.
2. Самойленко С. О., Отрошко Н. О., Аксьонова О. Ф., Добровольська В. О. Фізична та колоїдна хімія. Х.: Світ книг, 2018. 340 с.
3. Брускова Д.-М. Я., Кущевська Н. Ф., Малишев В. В. Фізична та колоїдна хімія : підручник. К.: Університет «Україна», 2020. 530 с.
4. Циганков С. А., Швидко О. В., Янченко В. О. Будова речовини з основами стереохімії: навч.пос.. Ніжин : НДУ імені Миколи Гоголя, 2020. 220 с.
5. Кононський В. І. Фізична та колоїдна хімія. К.: Каравела, 2017. 310 с.
6. Яцков М. В., Буденкова Н. М., Міхіна О. І. Фізична та колоїдна хімія. Рівне: НУВГПМ, 2016. 164 с.
7. Цветкова Л. Б. Фізична хімія: теорія і задачі: навч. посібник. Львів: «Новий світ – 200», 2021. 415 с.
8. Ковальчук Є. П., Решетняк О. В. Фізична хімія. Львів: ВЦ ЛНУ імені Івана Франка, 2007. 800 с.
9. Яцимирський В. К. Фізична хімія. К.: Перун, 2007. 512 с.
10. Лебідь В. І. Фізична хімія. Харків: Фоліо, 2005. 478 с.
11. Чумак В. Л., Іванов С. В. Фізична хімія. К.: Книжкове вид-во НАУ, 2007. 648 с.

Навчальне видання

ФІЗИЧНА ХІМІЯ
КІНЕТИКА СКЛАДНИХ РЕАКЦІЙ

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

для аудиторної та самостійної роботи
для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
факультету хімії та фармації
спеціальності 102 Хімія

Електронне практичне видання

Укладачі:

Перлова Ольга Вікторівна
Солдаткіна Людмила Михайлівна

В авторській редакції

Затвердж. авт. 18.01.2025. Шрифт Times New Roman.
Системні вимоги: операційна система сумісна з програмним забезпеченням
для читання файлів формату PDF.
Обсяг 0,8 МБ. Зам. № 2910.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua