

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Природничий факультет

Кафедра хімії та методики її навчання

«Допущено до захисту»

Завідувач кафедри

_____ Старова Т.В.

«___» _____ 20__р.

Реєстраційний № _____

«___» _____ 20__р.

ІНДУКОВАНІ ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ ЯК ЗАСІБ ФОРМУВАННЯ ПОНЯТЬ ПРО
МЕХАНІЗМИ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ У СТУДЕНТІВ ХІМІЧНИХ
СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ

Кваліфікаційна робота
студентки групи XI-м-16
ступінь вищої освіти «магістр»
спеціальності 014.06 Середня освіта(Хімія),
Комарової Єлизавети Леонідівни

Керівник: кандидат педагогічних наук,
доцент
Нечипуренко Павло Павлович

Оцінка:

Національна шкала _____

Шкала ECTS _____ Кількість балів _____

Голова ЕК _____

(підпис) (прізвище та ініціали)

Члени ЕК _____

ЗАПЕВНЕННЯ

Я, Комарова Єлизавета Леонідівна, розумію і підтримую політику Криворізького державного педагогічного університету з академічної доброчесності. Запевняю, що ця кваліфікаційна робота виконана самостійно, не містить академічного плагіату, фабрикації, фальсифікації. Я не надавав(ла) і не одержував(ла) недозволену допомогу під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають покликання на відповідне джерело. Із чинним Положенням про запобігання та виявлення академічного плагіату в роботах здобувачів вищої освіти Криворізького державного педагогічного університету ознайомлений(а). Чітко усвідомлюю, що в разі виявлення у кваліфікаційній роботі порушення академічної доброчесності робота не допускається до захисту або оцінюється незадовільно.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1 ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ІНДУКОВАНИХ (СПРЯЖЕНИХ) ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	7
1.1. Загальні уявлення про індуковані (спряжені) хімічні реакції	7
1.2. Механізми перебігу індукованих реакцій	15
1.3. Застосування індукованих реакцій.....	34
Висновки до розділу I.....	38
РОЗДІЛ 2 ПРАКТИЧНІ ТА МЕТОДИЧНІ АСПЕКТИ ВИВЧЕННЯ ІНДУКОВАНИХ РЕАКЦІЙ СТУДЕНТАМИ ХІМІЧНИХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ.....	41
2.1. Місце вивчення спряжених реакцій у навчанні хімії у вищій школі	41
2.2. Експериментальне дослідження перебігу індукованих хімічних реакцій.....	44
2.3. Впровадження лабораторної роботи з дослідження механізму перебігу індукованих реакцій у курс фізичної хімії	54
Висновки до розділу II.....	59
ВИСНОВКИ.....	61
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	64

ВСТУП

Хімічна кінетика є областю хімії, у якій залишається достатньо велика кількість недостатньо досліджених явищ, фактів, закономірностей. Навіть за сучасного високого рівня розвитку хімічної науки дослідження механізмів багатьох хімічних реакцій все одно залишається дуже важкою задачею.

Індуковані хімічні реакції є дуже цікавою, хоча й маловідомою темою. Теоретичні засади цих реакцій були вперше досліджені трохи більше ніж сто років тому. Наразі вчені, що займаються вивченням механізмів хімічних реакцій, продовжують висувати припущення, що велика кількість добре відомих нам хімічних процесів за своїм механізмом насправді є індукованими.

Але явище хімічної індукції цікаве не лише з точки зору теоретичної хімії – завдяки хімічній індукції можна спричинити реакцію між компонентами, які за звичайних умов не реагують, або реагують дуже повільно. Таким чином, відкриваються широкі можливості для використання подібних реакцій у хімічному синтезі, промисловості тощо. Матеріали, що стосуються цієї теми, не дуже широко поширені у доступних джерелах. Але тим більш цікаво дослідити теоретичні і практичні аспекти явища хімічної індукції, з'ясувати умови перебігу спряжених реакцій та практично втілити деякі з описаних у спеціальній літературі експериментів. Саме тому темою нашого наукового дослідження є «Індуковані хімічні реакції як засіб формування понять про механізми перебігу хімічних реакцій у студентів хімічних спеціальностей».

Метою дипломної роботи є з'ясування сутності, механізмів та закономірностей перебігу індукованих хімічних реакцій, їх значення у практичній діяльності людини та навчанні хімії.

У процесі дослідження нами були поставлені такі **завдання**:

1. Зібрати та проаналізувати наукові літературні та інші інформаційні джерела за темою дослідження.

2. Систематизувати відомості, що стосуються механізмів перебігу індукованих хімічних реакцій, їх закономірностей та застосування у практичній діяльності людини.

3. Здійснити експериментальну перевірку умов перебігу окремих індукційних реакцій та описати методику їх проведення.

4. Дібрати умови найбільш ефективного та наочного відтворення окремих спряжених реакцій у навчальній хімічній лабораторії.

5. Розглянути методичний, практичний та історичний аспекти застосування спряжених реакцій у практичній діяльності людини та навчанні хімії.

6. Розробити методичні рекомендації для проведення лабораторної роботи з вивчення спряжених реакцій для студентів спеціальності 014.06 Середня освіта(Хімія) Криворізького державного педагогічного університету.

Таким чином, **об'єктом** дослідження є спряжені (індуковані) хімічні реакції, а **предметом** – умови здійснення спряжених хімічних реакцій у навчальній хімічній лабораторії та їх впровадження у навчальний процес.

Під час виконання кваліфікаційної роботи використовувались такі методи дослідження:

- аналіз наукової, довідникової, науково-популярної літератури та Інтернет-джерел;
- систематизація та узагальнення;
- хімічний експеримент.

Практичне значення роботи: матеріал даної кваліфікаційної роботи можна використовувати на заняттях з фізичної хімії у вищих навчальних закладах при вивченні відповідної теми. Реакція визначення нітрат-йонів за допомогою розчину калій йодиду та індуктору у формі порошків цинку або алюмінію, описана і досліджена у цій роботі, може бути використана для виявлення нітрат-йонів у різноманітних об'єктах, у тому числі у формі ужиткового експерименту.

Структура. Кваліфікаційна робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків до розділів, загального висновку, списку використаної літератури, що налічує 39 джерел.

РОЗДІЛ 1

ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ІНДУКОВАНИХ (СПРЯЖЕНИХ) ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

1.1. Загальні уявлення про індуковані (спряжені) хімічні реакції

Хіміків завжди цікавило явище хімічної спорідненості речовин. Чому одні речовини легко вступають у реакцію, тобто ці сполуки споріднені одна до одної, а інші взагалі ніколи не реагують? А також чому одні реакції можуть відбуватись самочинно, без зовнішнього втручання, а інші можливі тільки при постійному надходженню додаткової енергії?

На початку XIX століття Клод Бертолле запропонував розглядати хімічну реакцію, як динамічну рівновагу, як дві протилежно спрямовані реакції, кожна з яких має свою хімічну спорідненість. Ця спорідненість залежить від природи, температури і маси речовин. У міру хімічної реакції сила спорідненості прямої реакції зменшується, а сила спорідненості зворотної реакції збільшується. Коли сили спорідненості зрівнюються, настає хімічна рівновага. Однак у поглядах Бертолле була неточність: він помилково вважав, що маса речовин впливає не тільки на напрямок реакції, але і на склад продукту. Це суперечило відкритому Жозефом Прустом закону сталості складу речовин. Відкидаючи гіпотезу Бертолле про вплив маси на спорідненість реакції, відкинули і інші припущення Бертолле про хімічну спорідненість. Пізніше в середині століття Марселен Бертло і Пеан де Сент-Жиль, вивчали реакцію естерифікації між етанолом та ацетатною кислотою і зворотною їй реакцією гідролізу етилацетату. Дані реакції не є швидкими і тому за їх протіканням зручно спостерігати, використовуючи методи хімічного аналізу. Бертло і Сент-Жиль вперше вказали на динамічну природу хімічної рівноваги, в результаті вирівнювання швидкостей прямої і зворотної стадій (а не сил спорідненості, як вважав Бертолле). Вони, а також і

М. М. Бекетов дійшли висновків, що на швидкості прямої і зворотної реакцій можна впливати і зміщувати процес в будь-який бік.

У 1864-1867 р норвезькі хіміки Като Гульдберг і Петерс Вааге на підставі експериментальних даних сформулювали загальну для хімічних реакцій в розчинах і газах умову хімічної рівноваги. Вони, також як і Бертолле, вважали, що при рівновазі сили спорідненості прямої і зворотної реакцій вирівнюються. Але ці сили визначаються не масами реагуючих речовин (як вважав Бертолле), а «діючими масами» – тобто масами в одиниці об'єму. В наш час поняття «діючі маси» замінено на еквівалентні йому поняття активності і молярної концентрації.

Експериментально отримані закономірності пізніше знайшли пояснення з теоретичної точки зору. Цьому сприяли роботи Джозая Уилларда Гіббса і Якоба Вант-Гоффа. [14, с. 214]

А чи існують які-небудь критерії, термодинамічні функції, по значенням або за знаком яких можна судити: чи знаходиться система в стані рівноваги або в ній протікає необоротний самочинний процес?

Очевидно, що найбільш загальним критерієм рівноваги в системі є ентропія. Другий закон термодинаміки говорить: ентропія ізольованої системи при рівновазі постійна, тобто:

$$dS_{\text{ізол}} = 0$$

Отже, якщо в даній ізольованій системі нескінченно мала зміна ентропії дорівнює нулю, то ця система знаходиться в стані рівноваги. З цього ж закону випливає, що в разі необоротного процесу приріст ентропії додатній, значить, якщо в ізольованій системі в результаті протікання будь-якого процесу ентропія зростає, це значить, що цей процес протікає самочинно. А якщо приріст ентропії від'ємний і ентропія системи зменшується, значить, в цьому напрямку самочинний процес в ізольованій системі протікати не може.

Але цей загальний критерій можна застосувати тільки в разі ізолюваних систем. Однак, при проведенні процесу в закритих системах без хімічного перетворення в якості критерію рівноваги і самовільного протікання процесу можна використовувати не тільки ентропію, а й інші термодинамічні функції.

Використовуємо енергію Гіббса для відповіді на питання: чи знаходиться система в стані рівноваги чи в ній відбувається самочинний процес. Це важливе питання, адже якщо передбачуваний процес згідно термодинамічному розрахунку самочинний, то він не вимагає додаткових витрат енергії. Якщо потрібний нам процес самочинно відбуватись не може, то для його здійснення необхідні додаткові витрати енергії і це треба знати заздалегідь.

Запишемо рівняння, що об'єднує перший і другий закони термодинаміки щодо диференціала функції Гіббса [16, с. 97]:

$$dG = -SdT + Vdp - dQ'$$

Якщо проводити експеримент при постійному тиску і температурі, то це рівняння перетвориться на:

$$dG_{T,p} = -dQ'$$

Саме тому відповідна функція стану системи називається ізобарно-ізотермічним потенціалом (інша її назва – енергія Гіббса).

Але компенсована теплота не може бути від'ємною – вона дорівнює нулю при рівновазі, і більше нуля – в разі необоротного самочинного процесу. А, отже, рівняння має вигляд:

$$dQ' = -dG_{T,p} \geq 0; idG_{T,p} \leq 0$$

За певних умов енергія Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал) $G_{T,p}$ є критерієм рівноваги і самочинного перебігу процесу. Енергія Гіббса зменшується при необоротному процесі, її зміна менше нуля, тобто від'ємна.

При рівновазі зміна енергії Гіббса дорівнює нулю, а саме значення енергії Гіббса у стані рівноваги мінімальне.

Для розрахунку величини енергії Гіббса існує кілька методів. Але перш ніж ми їх розглянемо, хотілося б відзначити наступне:

- якщо величина енергії Гіббса додатня, то це означає, що термодинамічно цей процес (без зовнішнього підведення енергії) неможливий;
- якщо енергія Гіббса від'ємна, то це говорить про можливість протікання процесу, але нічого не говорить про швидкість його протікання;
- якщо величина енергії Гіббса позитивна, то процес може протікати але не самочинно і для його проведення потрібно затратити енергію.

Ілюстрацією останнього висловлювання є процес фотосинтезу, який йде в рослинах із використанням сонячної енергії.

Ще одним прикладом можливості перебігу реакції з додатньою величиною зміни енергії Гіббса є *спряжені реакції* [16, с. 280–281].

Отже, якщо для здійснення процесу необхідно витратити енергію, то її джерелом може бути або джерело енергії (теплової, світлової тощо), або інша реакція. У другому випадку реакція з позитивним значенням енергії Гіббса може відбуватись за рахунок сполучення з іншою реакцією, у якої значення енергії Гіббса від'ємне.

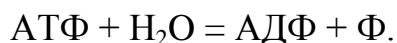
Наприклад, відомо, що стандартна енергія Гіббса реакції синтезу сахарози:



дорівнює 1,2 кДж/моль (ця величина розрахована за температури людського організму).

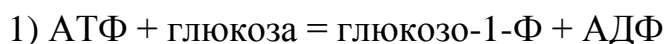
Виходить, що ця реакція неможлива з термодинамічної точки зору. Але виявляється, ця

реакція пов'язана з реакцією гідролізу аденозинтрифосфату (АТФ), для якої $\Delta G = - 2,9$ кДж/моль:

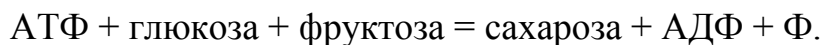


Тут АДФ – це аденозиндифосфат, а Ф – кислотний залишок ортофосфатної кислоти.

Сполучення цих двох реакцій відбувається через утворення проміжної хімічної сполуки – глюкозо-1-фосфату (глюкозо-1-Ф), причому якщо записати процес за стадіями, то отримаємо:



Сумарний процес буде характеризуватися величиною мольної енергії Гіббса, що дорівнює $- 1,7$ кДж/моль і може бути записаний у такий спосіб:



Таке поєднання спостерігається в багатьох біологічних процесах. Звичайно, потрібно мати на увазі, що процес протікає з достатньою швидкістю під дією ферментів – біологічних каталізаторів. Цікаво, що в живих організмах енергія, яка отримується при окисненні глюкози, немов запасується в різних сполуках, найчастіше в естерах ортофосфатної кислоти: АТФ, АДФ, креатин- і аргінінфосфатах тощо. При гідролізі ефірних зв'язків ця енергія може виділятися. Так, наприклад, при гідролізі 1,3-дифосфогліцерінової кислоти зміна мольної енергії Гіббса дорівнюватиме $- 3,8$ кДж/моль [13, с. 249].

Більшість хімічних реакцій здійснюється за рахунок утворення активних проміжних частинок. За певних умов (температура, тиск), за яких швидкість утворення цих частинок низька (тобто концентрація активних частинок мала), швидкість всієї реакції теж буде невеликою. Якщо збільшити концентрацію активних частинок, то і швидкість реакції буде більшою. Кількість активних частинок може бути збільшено різними способами: наприклад проведенням якоїсь іншої реакції, в якій утворюються такі ж

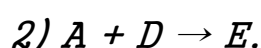
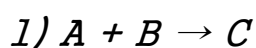
активні частинки; дією на систему світла або іонізуючої радіації, електричного розряду тощо.

Використовуючи термінологію хімічної кінетики, спряженими називають особливий тип реакцій, що відбуваються паралельно у одній системі, одна з яких самочинно відбуватись не може, а відбувається лише під впливом другої реакції [28, с. 61].

Хімічною індукцією називається здатність реакції, яка відбувається самочинно, прискорювати іншу – паралельну реакцію, яка відбувається з низькою швидкістю, або перебіг якої термодинамічно неможливий, при спільному їх протіканні в одному середовищі.

Причиною хімічної індукції є виникнення у реакційному середовищі активних частинок (йонів, радикалів, лабільних молекул або комплексів), які можуть реагувати як з індуктором, так і з акцептором. Механізм хімічної індукції полягає в участі одних і тих же активних проміжних частинок речовин в кожній з реакцій.

Схему перебігу індукованих хімічних реакцій можна записати таким чином: одна з реакцій (1) може відбуватись самочинно, а інша (2) – відбувається лише одночасно з першою.

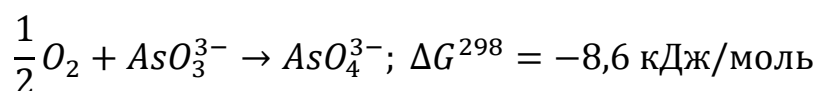
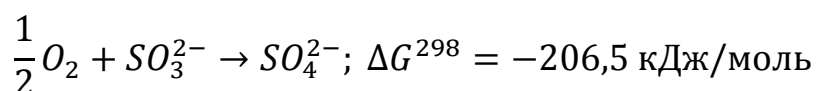


де речовина А — актор,
речовина В — індуктор,
речовина D — акцептор.

Такі реакції детально досліджував Микола Олександрович Шилов – радянський фізико-хімік. Він запропонував розрізняти два класи індукованих реакцій. До першого класу належать так звані індуковані ланцюгові реакції, які проходять через стадії ініціювання, поступового прискорення і завершення. До другого класу належать індуковані спряжені хімічні реакції.

Вченим було надано пояснення цьому явищу, згідно з яким хімічна індукція обумовлена тим, що спряжені реакції протікають через утворення спільних активних проміжних частинок. Їх участь у хімічній реакції і визначає її механізм. Генерування активних проміжних частинок відбувається, зазвичай, трьома основними шляхами: термічним, радіаційним (за участю квантів електромагнітного випромінювання) та індукційним – у результаті одночасного перебігу у тій же реакційній суміші іншої реакції, що генерує ці частинки [38, с. 310-311].

Прикладом хімічної індукції є реакція арсеніт-йона AsO_3^{3-} (акцептор) з киснем O_2 (актор) у водному розчині, що відбувається лише одночасно з окисненням сульфїт-іонів SO_3^{2-} (індуктор), які мають бути присутніми у системі:



Без присутності сульфїт-іонів арсеніт-йони у реакцію з киснем не вступають, хоча з термодинамічної точки зору можуть це робити. Очевидно, реакція арсеніт-іонів з киснем є дуже повільною через значну енергію активації [27, с. 313].

Переважає більшість спряжених реакцій належить до окисно-відновних процесів. Згідно термінології, уведеної М.О. Шиловим, в системі спряжених реакцій виокремлюють:

- реакцію, що відбувається самочинно – *первинну реакцію*;
- реакцію, що відбувається тільки за умови перебігу первинної – *вторинну реакцію*.

Речовина, що бере участь у обох реакціях називається актором, а інші речовини – індуктором (самочинно взаємодіє з актором у первинній реакції) та акцептором (взаємодіє з актором у вторинній реакції лише у присутності індуктора) [11, с. 99].

За допомогою хімічної індукції можна отримати рівноважні концентрації продуктів в іншій реакції при умові, що збільшення ΔG в цій реакції перекривається зменшенням ΔG за рахунок першої. Хімічний процес в деяких випадках можна прискорити введенням в реакційну суміш спеціальних добавок – каталізаторів, які переводять в активну форму один чи декілька компонентів реакції (субстратів) і регенеруються після завершення перетворення. Таке прискорення називається каталізом. За допомогою каталізаторів можна прискорити наближення до положення рівноваги реакції, але не можна змістити це положення рівноваги [28, с. 64]

В спряжених реакціях функцію каталізатора може виконувати індуктор, але принципова різниця полягає в тому, що на відміну від каталізатора, індуктор повністю та незворотно витрачається у ході реакції.

Слід зазначити, що в спряжених реакціях, які відбуваються одночасно, порушується принцип незалежних реакцій, який полягає у тому, що при одночасному перебігу в системі кількох простих реакцій, константа швидкості кожної з цих реакцій не залежить від перебігу інших [22, с. 92].

Саме на цій відмінності між каталітичними та індукованими процесами наголошував М.О. Шилов: каталізатор впливає на швидкість лише тих процесів, перебіг яких і так був можливий з термодинамічної точки зору, а вплив хімічної індукції виявляється у можливості перебігу реакції, самочинний перебіг якої є неможливий з точки зору термодинаміки. Таке перенесення хімічної енергії з одного процесу на інший значно розширює можливості хіміків щодо керування перебігом реакцій, планування нових шляхів хімічного синтезу тощо [10].

М. О. Шилов вперше досліджував явище спряження хімічних реакцій саме на рідкофазних гомогенних окисно-відновних реакціях. Проте зараз відома величезна кількість спряжених реакцій, що є газозфазними, гетерогенними – відбуваються на межі розділу фаз (твердої та рідкої, твердої та газоподібної тощо) [10].

Важливість спряжених реакцій визначається можливістю здійснення термодинамічно невігідної індукованої реакції за рахунок термодинамічно вигідної індукуючої реакції при дотриманні умови $(\Delta_r G^\circ_1 + \Delta_r G^\circ_2) < 0$ (де $\Delta_r G^\circ_1$ – стандартна енергія Гіббса первинної реакції, а $\Delta_r G^\circ_2$ – стандартна енергія Гіббса вторинної реакції у системі спряжених реакцій). Використання вільної енергії одного процесу для здійснення спряженого з ним термодинамічно невігідного процесу особливо характерно для біологічних систем. За рахунок вільної енергії процесів біологічного окиснення відбувається, зокрема, синтез білка – процес, для якого $\Delta G^\circ > 0$ [28, с. 64].

1.2. Механізми перебігу індукованих реакцій

Механізмом хімічної реакції називають послідовність елементарних стадій процесу хімічного перетворення при розкладанні однієї або зіткненні декількох частинок.

Складні реакції зазвичай протікають через ряд проміжних стадій. Ці стадії можуть різнитися між собою за своєю швидкістю.

Механізм хімічної реакції встановити доволі таки складно. Вирішенням цього завдання займається фізична хімія. Щоб визначити механізм реакції застосовують такі хімічні методи як, метод мічених атомів, ізотопний метод, кінетичні і стереохімічні методи, а також фізичні методи [22, с. 59].

Для доведення механізму реакції, кращим способом буде виділити з реакційного середовища проміжні продукти або виявити їх за допомогою фізичних методів хімічного аналізу в момент їх утворення та існування.

Механізм реакції має пояснювати всі експериментально одержані дані, а також включати дані про те, які утворюються хімічні зв'язки, як саме вони утворюються, в якій послідовності, які хімічні зв'язки розриваються в ході реакції, як утворюються проміжні й кінцеві продукти, з яких елементарних стадій складається реакція, які відносні швидкості кожної із стадій тощо.

Але, не зважаючи на це все, механізм реакції завжди слід розглядати як гіпотезу з достатнім ступенем ймовірності. Наразі, не можна назвати жодного механізму хімічного процесу, який був би відомий абсолютно повністю. Адже нові фактори, можуть як більш уточнити механізм, так і зовсім змінити його.

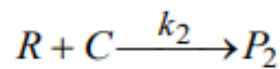
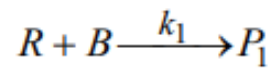
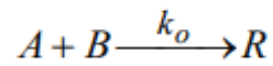
Механізм хімічної індукції полягає в участі одних і тих же проміжних речовин – активних частинок в кожній з двох спряжених реакцій. Одна з реакцій продукує такі частинки в кількості, достатній для квазістаціонарного перебігу обох реакцій. Очевидно, що спряженими можуть бути тільки складні реакції. Проста реакція не може бути індукована іншою реакцією. Це впливає з положення про незалежність протікання елементарних реакцій, згідно з яким константа швидкості простої реакції не залежить від того, чи протікають одночасно в цій системі інші хімічні процеси [22, с. 91].

Хімічною індукцією називається явище, що характеризується тим, що хімічна реакція (1), для якої хімічна спорідненість $A_1 \gg 0$, ініціює протікання хімічної реакції (2), у якій хімічна спорідненість негативна $A_2 < 0$ або мала. Речовина А, в відсутності речовини В, не реагує з речовиною С.

Речовина А називається актором. Речовина В, що реагує з актором і викликає індукційну реакцію між А і С, називається індуктором.

Речовина С, взаємодія якого з речовиною А можливо тільки за допомогою хімічної індукції, називається акцептором.

У найпростішому випадку схема пов'язаних реакцій може бути записана наступним чином [29, с. 56-57]:



A – актор; B – індуктор; R – активне проміжне з'єднання; C – акцептор; P1 і P2 – продукти перетворення індуктора і акцептора.

Диференціальне рівняння для кінетики накопичення активного проміжного з'єднання R має вигляд:

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_0 c_A c_B - k_1 c_R c_B - k_2 c_R c_C.$$

Вважаючи концентрацію активної проміжної сполуки стаціонарною, виразимо її через концентрації стабільних вихідних речовин:

$$c_R = \frac{k_0 c_A c_B}{k_1 c_B + k_2 c_C}.$$

Запишемо диференціальні рівняння для витрачання вихідних речовин C і B

$$\frac{dc_C}{d\tau} = -k_2 c_R c_C;$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = -k_0 c_A c_B - k_1 c_R c_B.$$

Перетворимо далі ці два рівняння, поділивши перше на друге:

$$\frac{dc_C}{dc_B} = \frac{k_2 c_C}{\frac{k_0 c_A c_B}{c_R} + k_1 c_B}.$$

Підстановка в останнє співвідношення виразу для концентрації проміжної активної сполуки призводить до рівняння виду:

$$\frac{dc_C}{dc_B} = \frac{k_2 c_C}{2k_1 c_B + k_2 c_C}.$$

Звідси шляхом математичного інтегрування виразу можна отримати рівняння:

$$c_B = \frac{c_C}{1 - \frac{2k_1}{k_2}} + \left(c_{B,0} - \frac{c_{C,0}}{1 - \frac{2k_1}{k_2}} \right) (c_{C,0})^{-\frac{2k_1}{k_2}} (c_C)^{\frac{2k_1}{k_2}}.$$

Величина $\frac{dc_C}{dc_B}$ показує, яка кількість молекул акцептора витрачається за умови витрати однієї молекули індуктора. Ця величина називається *фактором індукції*:

$$\frac{dc_C}{dc_B} = F$$

Фактор індукції можуть виражати через відношення кількостей речовини (кількостей речовини еквівалентів), що взяли участь у індукованій реакції – реакції між актором та акцептором та первинній реакції – реакції між індуктором та актором [2]:

$$F = \frac{n_e(\text{індукованої реакції})}{n_e(\text{первинної реакції})}$$

Частіше у літературі зустрічається спосіб вираження фактору індукції через швидкості реакцій витрати акцептора та індуктора [11, с. 63; 16, с. 160]:

$$F = \frac{v(Ac)}{v(I)}$$

Фактор індукції, таким чином, є мірою ефективності індукції у системі спряжених хімічних реакцій – він має тим більше значення, чим більше вдається отримати продуктів перетворення акцептору з певної кількості витраченого індуктору [39, с. 360].

Якщо фактор індукції $F \gg 1$, то реакція є індукованою ланцюговою, в іншому випадку – реакція є індукованою спряженою. У першому випадку первинна реакція генерує частинки, що є вільними радикалами і запускають ланцюг перетворень (від кількох сотень до кількох сотень тисяч подій) аж до обриву ланцюга, у другому випадку проміжними частинками є молекули або йони, які безпосередньо витрачаються на взаємодію з акцептором, не утворюючи ланцюг перетворень.

У найпростішій схемі фактор індукції завжди менше одиниці і прагне до одиниці при збільшенні відносини концентрацій акцептора і індуктора

$$\frac{dc_C}{dc_B} = \frac{k_2 \frac{c_C}{c_B}}{2k_1 + k_2 \frac{c_C}{c_B}}$$

У більш складних випадках фактор індукції може виявитися більше одиниці.

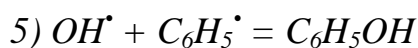
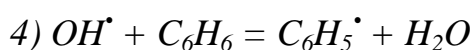
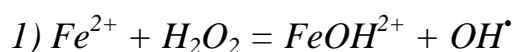
Оскільки спряження реакцій пояснюється тим, що під час взаємодії актора з індуктором утворюються проміжні активні частинки (атоми, вільні радикали), які реагують з акцептором, то реакції, в яких індуктором є один із продуктів, називаються самоспряженими – вони прискорюються у міру їх перебігу і зазвичай належать до автокаталітичних реакцій [7].

Вторинна (індукована) реакція не є побічною по відношенню до первинної, оскільки її перебіг залежить від первинної реакції. Індуковані реакції поділяються на *індуковані ланцюгові* та *спряжені*.

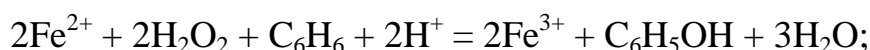
Індуковані ланцюгові реакції складаються із стадій ініціювання, поширення та завершення. Механізм цих реакцій вивчено недостатньо, проте відомо, що проміжними активними частинками в них є, зазвичай, вільні радикали або йон-радикали [21].

Прикладом таких реакцій є реакція рідкофазного окиснення бензену гідроген пероксидом. Гідроген пероксид не здатний окиснювати бензен у водному розчині за кімнатної температури. Однак, якщо в системі одночасно присутня сіль Феруму(II), яка реагує з H_2O_2 з утворенням вільного гідроксил-

радикалу OH^\bullet , то реакція окиснення бензену починає відбуватись із достатньою швидкістю. Утворений вільний радикал OH^\bullet здатен відривати атом Гідрогену від молекули бензену, утворюючи високоактивний вільний феніл-радикал $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$. Утворені вільні феніл-радикали рекомбінують або попарно з утворенням дифенілу ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$), або з вільними гідроксил-радикалами з утворенням фенолу ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). Таким чином, окиснення іонів Fe^{2+} гідроген пероксидом викликає (індукує) окиснення бензену, нездійсненне за відсутності першої реакції [38, с. 310]. Стадії описаної вище реакції описуються рівняннями:



У даному випадку радикал OH^\bullet може витратитись одразу на три реакції: утворення катіонів Феруму(3+) – стадії 1–3; утворення фенолу – стадії 1, 4, 5 і сумарне рівняння:



та утворення дифенілу – стадії 1, 4, 6 та сумарне рівняння:



Співвідношення цих трьох маршрутів реакції залежить від умов її здійснення і заздалегідь передбаченим бути, зазвичай, не може [38, с. 50].

Іншим прикладом може служити реакція водню з хлором у присутності пари натрію: у суміші парів Na , H_2 і Cl_2 при $150\text{--}250^\circ\text{C}$ реакція $\text{Na}_{(r)}$ і Cl_2 індукує швидко реакцію H_2 з Cl_2 . При цьому на кожную молекулу NaCl утворюється до 10^4 молекул HCl . За відсутності парів натрію взаємодія хлору з воднем у темряві не відбувається [28, с. 71] Точніше ця реакція можлива з термодинамічної точки зору, але швидкість її вкрай низька, оскільки енергія

активації має досить високе значення – розрив ковалентних внутрішньомолекулярних зв'язків потребує значних витрат енергії. Поява індуктора (атомів Натрію) по суті спрямовує реакцію іншим шляхом – вільнорадикальним, тобто через утворення вільних радикалів, енергія активації яких надзвичайно мала і швидкість їх взаємодії навіть за звичайних умов є дуже високою.

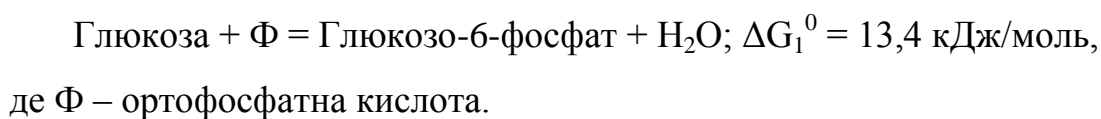
Таким чином, реакція $\text{Na}^\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{Cl}^\bullet$ запускає ланцюжок реакцій: $\text{H}_2 + \text{Cl}^\bullet = \text{HCl} + \text{H}^\bullet$; $\text{H}^\bullet + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}^\bullet$, про що свідчить величезний вихід продукту (HCl) у порівнянні із витраченою кількістю індуктора (Na). Також можна стверджувати, що індукуюча реакція замінила собою енергетичний вплив у вигляді нагрівання або квантів світла.

Спряжені хімічні реакції відбуваються за різними механізмами: у якості проміжних активних продуктів можуть бути йони, молекули тощо. Найчастіше спряжені реакції належать до окисно-відновних процесів. У такому випадку у спряжених реакціях беруть участь, зазвичай, два окисники та один відновник або навпаки, причому перебіг однієї з реакцій у прямому напрямку є термодинамічно не вигідним або суттєво уповільненим різними кінетичними факторами [24, с. 277-278].

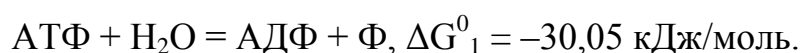
Наприклад, у процесі функціонування біологічних систем відбувається як екзергонічні процеси, в яких виділяється енергія (при цьому $\Delta G < 0$), так і ендергонічні, при яких енергія витрачається ($\Delta G > 0$). Останні процеси термодинамічно не вигідні і не можуть здійснюватися без додаткового надходження енергії, джерелом якої в живому організмі служать екзергонічні процеси. Якщо енергія, яка виділяється в ході певного екзергонічного процесу, перевищує енергію, необхідну для здійснення ендергонічного процесу, то перший процес може енергетично забезпечити другий. При цьому сумарна зміна потенціалу Гіббса залишається від'ємною.

Явище, при якому один процес енергетично забезпечує хід іншого, називається спряженням. Процес, що є джерелом енергії, називається спрягаючим, а процес, на який витрачається енергія – спряженим [20, с. 46].

Одним із прикладів явища спряження є реакція гліколізу. Початкова реакція гліколізу – фосфорилування глюкози – є ендергонічною реакцією і протікає за схемою:



Зростання вільної енергії в цьому випадку компенсується спряженням з реакцією гідролізу АТФ, що є найбільш поширеною спряженою хімічною реакцією у живих системах:



Енергетичний ефект перебігу другої реакції перекриває нестачу енергії у першій і, таким чином, загальна зміна вільної енергії в процесі цих двох реакцій складає:

$$\Delta G = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = 13,4 \text{ кДж/моль} + (-30,5 \text{ кДж/моль}) = -17,1 \text{ кДж/моль}.$$

В багатьох біологічних процесах можна зустріти таке поєднання. Цей процес протікає з достатньою швидкістю під дією ферментів, а саме біологічних каталізаторів.

В живих організмах енергія, що одержується при окисленні глюкози, запасується в різних з'єднаннях, найчастіше в естерах фосфорної кислоти: АТФ, АДФ, креатин- і аргінінфосфатах і ін. При гідролізі етерних зв'язків ця енергія може виділятися. Так, наприклад, при гідролізі 1,3-дифосфогліцеринової кислоти зміна енергії Гіббса дорівнюватиме $-3,8 \text{ кДж / моль}$.

Явище хімічного спряження забезпечує перетворення енергії одних хімічних зв'язків в енергію інших, знижуючи, таким чином, втрати енергії у вигляді тепла [20, с. 47].

Спряжені реакції поділяються на три види [22, с. 91]:

1. Реакції, в яких кількість індуктору зменшується, тобто процес є згасаючим, його швидкість із плином часу зменшується. У цьому випадку фактор індукції більше нуля. Індуктор витрачається в певному

стехіометричному співвідношенні: при збільшенні відношення концентрацій акцептора до індуктора, фактор індукції прагне до межі.

2. Реакції, в яких відбувається регенерація індуктора або проміжної речовини. При цьому переважна частка акцептора прореагує і величина фактору індукції зростає. У граничному випадку, коли проміжний продукт регенерується остачі, знаменник буде дорівнює нулю, а фактор індукції стане рівним нескінченності. Такі процеси називаються стаціонарними. Їм відповідають каталітичні процеси і стаціонарні нерозгалужені ланцюгові реакції. В такому випадку спряження переходить в каталіз і фактор індукції прямує до нескінченності.

3. Реакції в яких кількість індуктора по ходу реакції зростає або виникає новий індуктор – це явище самоіндукції, що характеризується початковим самоприскоренням. До цього типу реакцій належать розгалужені ланцюгові процеси. У цьому випадку концентрація індуктора збільшується, і фактор індукції буде менше нуля.

Розглянемо приклади цих трьох видів спряжених реакцій [22, с.92].

Реакція між броматною кислотою і сумішшю сульфїтної та арсенїтної кислот.

Броматна кислота (HBrO_3) безпосередньо окиснює сульфїтну кислоту (H_2SO_3), але не окиснює арсенїтної кислоти (HAsO_2). Проте якщо броматна кислота взаємодїє із сумішшю двох кислот (сульфїтної та арсенїтної), то швидко окиснюватись будуть і та й інша кислота.

Розглянемо, що відбувається в системі при дії броматної кислоти на суміш сульфїтної та арсенїтної кислот.

Розрахуємо зміну енергії Гїббса при протїканні кожної реакції або стандартну спорїдненість реакції, яка пов'язана зі зміною енергії Гїббса формулою:

$$-A_r = \Delta_r g.$$

Для розрахунку зміни енергії Гіббса під час перебігу реакції скористаємося її залежністю від ЕРС (електрорушійної сили). Адже відомо, що зміна стандартної мольної енергії Гіббса підсумкової реакції в гальванічному елементі дорівнює:

$$\Delta_r g^{\circ} = -zFE^{\circ},$$

де z -число електронів, що беруть участь в підсумковій реакції;

F - число Фарадея;

E° - стандартна ЕРС гальванічного елемента.

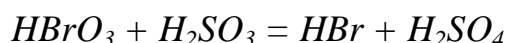
Стандартну ЕРС знаходять за формулою:

$$E^{\circ} = \varepsilon_{\text{red}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{ox}}^{\circ},$$

$\varepsilon_{\text{red}}^{\circ}$ – електродний потенціал напівреакції відновлення;

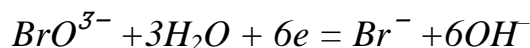
$\varepsilon_{\text{ox}}^{\circ}$ – електродний потенціал напівреакції окислення.

Маючи в своєму розпорядженні дані про значення стандартних електродних потенціалів реакцій, можна обчислити зміну енергії Гіббса. Реакція окиснення сульфїтної кислоти броматною описується стехіометричним рівнянням:



Будемо вважати її сумарною в гіпотетичному гальванічному елементі, в якому на електродах протікають наступні напівреакції:

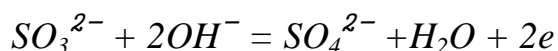
1) відновлення аніона броматної кислоти:



стандартний електродний потенціал цієї напівреакції:

$$\varepsilon_{BrO_3^-, Br^-}^{\circ} = 0,619 \text{ В}$$

2) окиснення аніону сульфїтної кислоти:



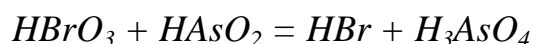
стандартний електродний потенціал: $\varepsilon_{SO_4^{2-}, SO_3^{2-}}^{\circ} = - 0,93 \text{ В}$.

Розрахунок величини стандартної енергії Гіббса підсумкової реакції призводить до наступного результату:

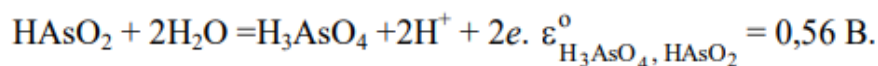
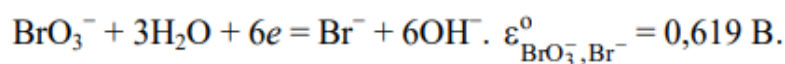
$$\Delta g^{\circ} = -zFE^{\circ} = -6 \cdot 96500(0,619 + 0,93) = -891,7 \text{ кДж/моль}$$

Значення енергії Гіббса реакції є дуже сильно від'ємним, тобто реакція може відбуватись самочинно з великим енергетичним виходом ($A_1 = 891,7$ кДж/моль).

Реакція окиснення броматною кислотою арсенітної кислоти не відбувається самочинно згідно стехіометричного рівняння:



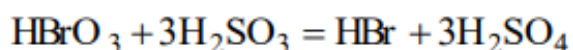
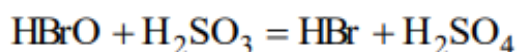
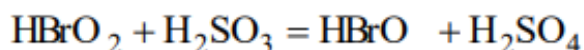
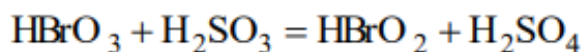
Розрахунок за потенціалами відповідних напівреакцій:



$$A_2^{\circ} = zFE^{\circ} = 6 \cdot 96500(0,619 - 0,56) = 34,2 \text{ кДж/моль}$$

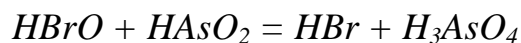
дає величину енергії Гіббса $-34,2$ кДж/моль, тобто також від'ємну, але досить незначну за величиною. Очевидно, реакція окиснення арсенітної кислоти можлива, але практично не відбувається – відбувається з такою маленькою швидкістю, що її перебіг непомітний.

Ефект прискорення реакції окиснення арсенітної кислоти в присутності всіх трьох кислот ($HBrO_3$, H_2SO_3 , $HAsO_2$) можна пояснити, розглянувши процес окиснення сульфітної кислоти броматною поетапно:

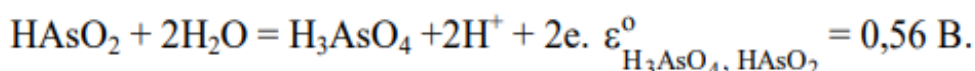
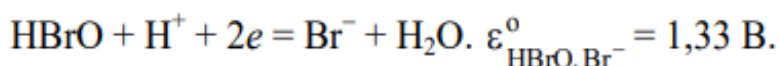


Як бачимо, ця реакція є складною, багатостадійною, причому проміжними її продуктами є бромітна ($HBrO_2$) та гіпобромітна ($HBrO$)

кислоти. Саме ці проміжні продукти первинної реакції (HBrO та HBrO₂) мають настільки високу реакційну здатність, що можуть швидко окиснювати арсенітну кислоту до арсенатної. Можна продемонструвати цей ефект на прикладі однієї з цих сполук – HBrO:



Обчислення за напвіреакціями:



$$A_3^{\circ} = zFE^{\circ} = 2 \cdot 96500(1,33 - 0,56) = 148,6 \text{ кДж/моль}$$

дає значення енергії Гіббса цього процесу – 148,6 кДж/моль, тобто енергетичний ефект такого процесу більший за той, що був обчислений для процесу окиснення арсенітної кислоти без урахування активних частинок ($A_3^{\circ} > A_2^{\circ}$). За рахунок утворення проміжних активних частинок частина енергії первинної реакції окиснення сульфітної кислоти броматною переноситься і витрачається на перебіг спряженої хімічної реакції – окиснення арсенітної кислоти.

Спираючись на цей приклад, визначення актора, індуктора і акцептора можна сформулювати дещо по-іншому:

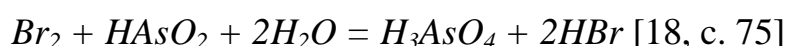
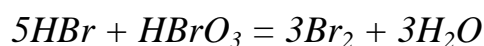
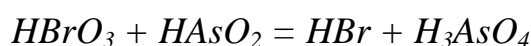
актор – молекула або речовина, яка бере участь в обох спряжених реакціях;

індуктор – речовина, яке взаємодіє з актором і розкриває його виняткову реакційну здатність;

акцептор – речовина, яке взаємодіє з активною проміжною речовиною і перетворюється в кінцевий продукт.

У розглянутому прикладі HBrO₃ – актор, H₂SO₃ – індуктор, HAsO₂ – акцептор [16, с. 280].

Реакція окиснення арсенітної кислоти броматною кислотою ($\text{HBrO}_3 + \text{HAsO}_2 = \text{HBr} + \text{H}_3\text{AsO}_4$), що відбувається без присутності сульфітної кислоти у якості індуктора, є повільною, проте з часом прискорюється. Це пояснюється тим, що один із продуктів реакції (HBr) здатен брати участь у реакції з броматною кислотою (актором) у якості індуктора – цей процес є прикладом самоіндукції, що дуже близький до явища автокаталізу:



Спряжені реакції є прикладом, який ілюструє принцип дії нерівності Теофіла Де Донді.

Зміна некомпенсованої теплоти в часі або величина швидкості зміни виникнення ентропії визначається виразом:

$$\frac{dQ'}{d\tau} = A_r^o \frac{d\xi_r}{d\tau} \geq 0;$$

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \frac{A_r^o}{T} \frac{d\xi_r}{d\tau} \geq 0.$$

Величина ξ називається виробництвом ентропії, а – це швидкість реакції r . Коли в системі відбувається не одна реакція, а кілька, пов'язаних одним або кількома загальними реагентами, то цей вираз приймає вигляд:

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \sum_r \frac{A_r^{\text{CT}}}{T} \frac{d\xi_r}{d\tau} \geq 0.$$

Наприклад, нехай буде дві реакції:

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \frac{A_1^{\text{CT}}}{T} \frac{d\xi_1}{d\tau} + \frac{A_2^{\text{CT}}}{T} \frac{d\xi_2}{d\tau} \geq 0.$$

Для того, щоб виконувалася ця нерівність, зовсім не обов'язково, щоб кожне з доданків мало позитивний знак. Причому, можливо, що:

$$\frac{A_1^{\circ}}{T} \frac{d\xi_1}{dt} \gg 0, \text{ а } \frac{A_2^{\circ}}{T} \frac{d\xi_2}{dt} \approx 0 \text{ или } < 0.$$

І зменшення ентропії в одній реакції компенсується збільшенням ентропії в іншій. Можливо взаємне поєднання, при якому обидві реакції прискорюються, і негативне сполучення, при якому спряжені реакції гальмують одна одну [19, с. 210].

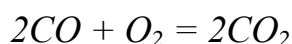
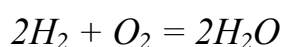
Таким чином, сутність спряження полягає в тому, що можлива з точки зору ентропійного критерію реакція сполучається з реакцією термодинамічно неможливою і дає для неї енергію.

Встановлено дві умови, необхідних для здійснення енергетичного сполучення (спряження):

1) вільна енергія, що надається термодинамічно можливою реакцією, повинна перевищувати енергію, яка споживається реакцією термодинамічно неможливою, тобто повинен бути певний надлишок енергії з урахуванням ймовірних втрат при її передачі;

2) обидві спряжених реакції повинні мати спільний компонент.

Наприклад, реакція: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$, що за звичайних умов практично не відбувається, прискорюється при додаванні в систему молекулярного водню – протікають дві спряжені реакції (будучи загальним реагентом кисень прискорює утворення діоксиду CO_2) [19, с.212]:



Надзвичайно поширеним є енергетичне сполучення в біологічних системах, у яких воно реалізується, зазвичай, за участю структурних елементів клітини. Джерелом енергії для організмів, що живуть на Землі, є енергія сонячного світла, перетворюються рослинами і бактеріями в процесі фотосинтезу в хімічну енергію органічних сполук. В організмі тварин і людини ця енергія перетворюється в процесі клітинного окислення в теплову

та інші форми легко утилізованих хімічної енергії, що запасається у з'єднаннях, головним чином в АТФ [12, с. 91].

В основі біоенергетики організмів лежать закони термодинаміки, однакові для живих і неживих систем. Живі організми являють собою відкриту стаціонарну нерівноважну систему, вони обмінюються з навколишнім середовищем речовиною та енергією, сталість параметрів якої забезпечується безперервним надходженням енергії з довкілля в кількості, що компенсує його внутрішні витрати.

В основі біоенергетичних процесів лежить принцип енергетичного спряження. Відповідно до нього молекулярні перетворення, що призводять до збільшення енергії Гіббса (неправильні з точки зору термодинаміки процеси) наприклад, синтез білків з амінокислот, глікогену з глюкози, жирів з жирних кислот і гліцерину за рахунок енергії АТФ – знаходяться в сполученні з процесами, що відбуваються зі значним зменшенням енергії Гіббса (правильними з точки зору термодинаміки). Це гліколіз і згадувані вище: окислення органічних речовин киснем, гідроліз АТФ з утворенням АДФ і фосфату.

Прикладом біоенергетичного спряження можуть служити окислення глюкози в процесі тканинного дихання і синтез АТФ, що йде проти градієнта електрохімічного потенціалу (з його збільшенням, як би в неправильному напрямку з точки зору термодинаміки) за рахунок енергії, звільняється при окисненні глюкози (окисне фосфорилування).

Цей процес здійснюється за рахунок енергії перенесення електронів по дихальної або фотосинтетичного ланцюга. Синтез багатих енергією молекул АТФ (фосфорилування АДФ) – приклад енергетичного сполучення в біосистемах [12, с.92].

Одна і та сама речовина може бути як актором, так і акцептором чи навіть індуктором. Це визначається не тільки природою речовини, але, в першу чергу, механізмом спряження реакцій. Наприклад, в більшості випадків спряженого окиснення в ролі актора виступає окисник, а відновник

виступає індуктором чи акцептором. Існують такі процеси, коли первинна реакція утворює тільки зародок ланцюга (залучає в подальший процес, без участі індуктора, величезне число молекул акцептора) і реакції, в яких в результаті вторинного процесу утворюються молекули індуктора.

У розглянутому вище прикладі окиснення броматною кислотою арсенітна кислота (HAsO_2) є акцептором, а у процесі окиснення суміші арсенітової кислоти і манган(II) сульфату розчином перманганату вона вже виконує роль індуктора; а у суміші гіпобромітної та хроматної кислот (HBrO и H_2CrO_4) вона ж таки буде виступати у ролі актора [18, с.75-76].

Якщо механізм спряження відомий, то можна керувати виходом продуктів однієї з спряжених реакцій, змінюючи умови перебігу іншої (в якій виробляються активні частинки). Більшість індуктованих реакцій протікають за радикально-ланцюговим механізмом.

Наприклад, кисень в окисно-відновних реакціях може виступати як актором, так і акцептором. Проміжні сполуки, що утворюються в спряжених реакціях окиснення, зазвичай являють собою ту чи іншу ступінь окиснення індуктора або актора.

Як вже було зазначено, спряжені реакції за своєю природою дуже схожі на каталітичні, саме тому їх не складно переплутати. Та щоб точно зорієнтуватися в тому яка саме реакція відбулася, треба розуміти, що їх відмінність полягає в тому, що участь в реакції індуктора призводить до появи в системі проміжного продукту, який обумовлює протікання вторинної реакції (реакцію перетворення акцептора). Індуктор як би виступає в ролі каталізатора для вторинної реакції, проте, на відміну від каталізу, він повністю витрачається в процесі реакції, перетворюючись в іншу речовину, і не регенерується [23, с. 7-18.].

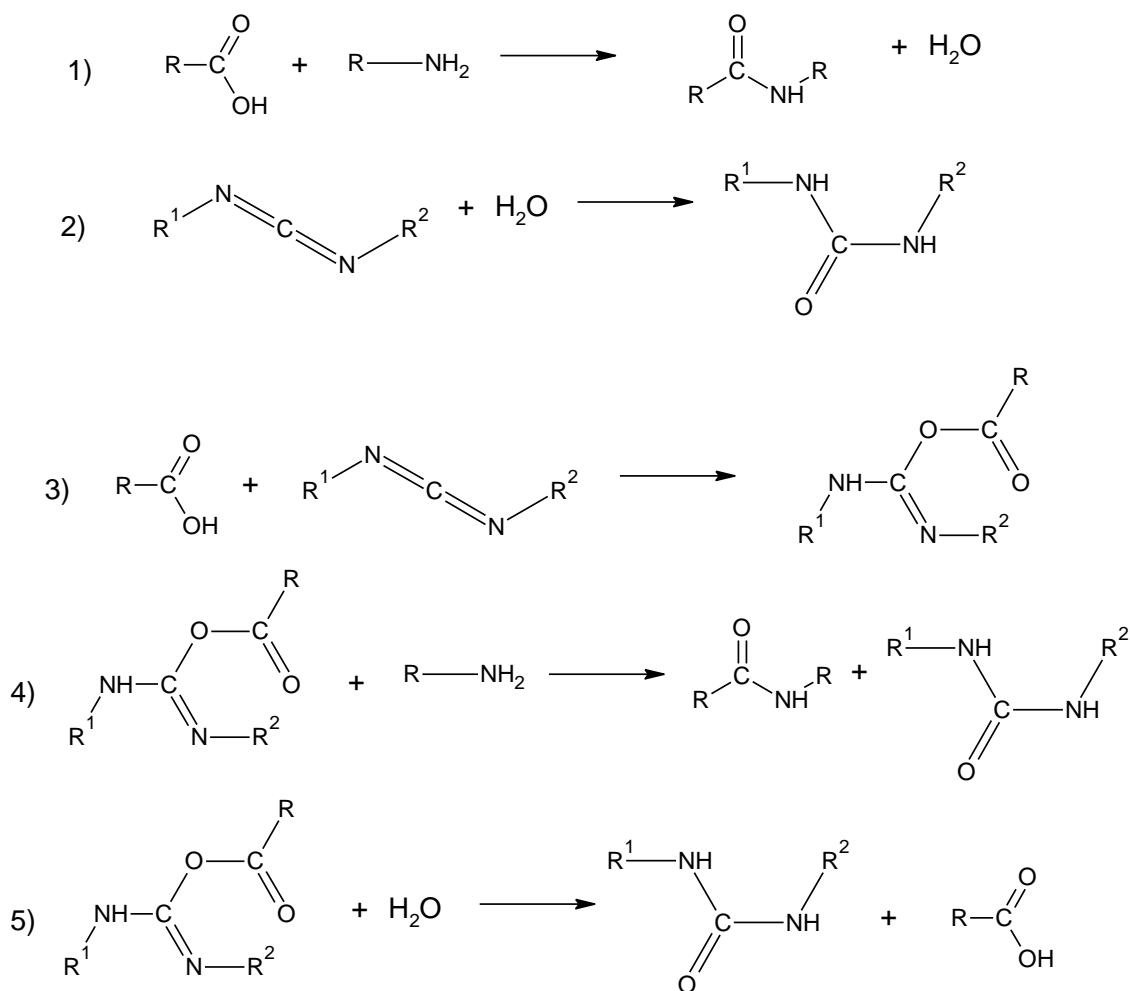


Рис. 1.1. Схема спряження реакцій карбонових кислот з амінами

Більшість спряжених реакцій є окисно-відновними, проте є приклади спряження процесів, що не належать до окисно-відновних. Наприклад, реакція (див. рис. 1.1.) між карбоновими кислотами та амінами із утворенням відповідного амиду (1) відбувається дуже повільно. Додавання до реакційної суміші карбодіміду прискорює процес утворення амиду, оскільки починає відбуватись спряження між реакцією утворення амиду та реакцією гідратації карбодіміду (2). У результаті процес відбувається через кілька проміжних стадій (3–5): на стадії (3) утворюється активна проміжна сполука О-ацилізосечовина (актор), яка може взаємодіяти або з аміном (акцептор), утворюючи відповідний продукт реакції (4), або з водою (індуктор), утворюючи похідне сечовини (5) [24, с. 312].

Одним з ефектів сполучення нерівноважних процесів є термодифузія, що була відкрита Л. Дюфуром у 1873 році. Розрізняють прямий і зворотний термодифузійний ефекти. Розглянемо прямий термодифузійний ефект, для газів.

Цей ефект виражається в тому, що якщо в посудину з будь-яким газом помістити перегородку і зробити так, щоб з одного боку перегородки підтримувалася температура газу вище, ніж з іншого боку, то по обидва боки перегородки починає рости, а потім стає постійною різниця тисків. Причому на початку її не було. Збільшення тиску фактично еквівалентне збільшенню концентрації газу і виходить, що різниця (градієнт) температур призводить до утворення градієнта концентрації.

Зворотний дифузійний термoeфект був виявлений в газових системах, коли за рахунок взаємної дифузії водню і повітря, або повітря і вуглекислого газу (в інших дослідах) через пористу перегородку в системі фіксувалася різниця температур.

Ефект термодифузії спостерігається не тільки в газах, а й в конденсованих середовищах. Для рідких середовищ цей ефект називається ефектом Соро [26, с. 70].

Для твердих фаз відомий такий приклад термодифузії. Зразок сплаву заліза з вуглецем поміщають в температурне поле з деякою різницею температур на кінцях цього зразка. Наприклад, на одному кінці підтримувалася температура 710 °С, а на іншому 670 °С. При цьому зазначено, що концентрація вуглецю на гарячому кінці зразка збільшувалася, а на холодному зменшувалася, до моменту, коли у в системі встановилося стаціонарний стан.

Якщо узагальнити деякі емпіричні закони явищ переносу, то можна відзначити, що проявляється чітка залежність між потоками тієї чи іншої властивості і градієнтами цієї властивості [13, с.67]:

– потік електричного заряду (електричний струм) пропорційний градієнту електричного потенціалу (напруженості електричного поля) – це закон Ома;

– потік тепла прямо пропорційний градієнту температури – це закон Фур'є;

– потік речовини пропорціональний градієнту концентрації – закон Фіка.

Історія науки зафіксувала факти виявлення безлічі таких явищ, коли градієнт однієї властивості викликає градієнт і, отже, рух іншої властивості. Спочатку ефект пруження електрики і теплоти було відкрито в 1834 р. Ж. Пельтьє. Пізніше це ж явище дослідив Е.Х. Ленц: два металевих стрижня з різних металів, наприклад з вісмуту і сурми були щільно з'єднані між собою.

На стику є поглиблення, в яке поміщена крапля води. Якщо пропускати електричний струм через таку систему, то при одному напрямку струму вода кристалізувалася в тверду фазу, а при зміні напрямку струму ця кристалічна фаза танула. Таким чином, було відзначено, що в залежності від напрямку струму крім так званого Джоулевої теплоти відбувається виділення або поглинання якоїсь додаткової кількості теплової енергії. Ця теплота отримала назву «теплоти Пельтьє».

Ефект, протилежний ефекту Пельтьє, називається ефектом Зеебека. Ефект Зеебека (відкритий в 1821 році) полягає в утворенні електрорушійної сили (так званої термо-ЕДС) в замкнутому ланцюзі, що складається з різнорідних провідників. Термо-ЕРС виникає в тому випадку, якщо місця контактів підтримують при різних температурах. Величина виникає термо-ЕРС залежить від матеріалу провідників і температур гарячого і холодного контактів. У невеликому інтервалі температур термо-ЕРС можна вважати пропорційною різницею температур. Величина термо-ЕРС невелика, вона зазвичай становить кілька мілівольт при різниці температур 100 °С і температурі холодного кінця 0 °С [13, с. 69].

1.3. Застосування індукованих реакцій

Як зазначалось вище, використання індукованих реакцій значно розширює можливості щодо здійснення тих хімічних взаємодій, які за звичайних умов неможливі. У той же час недостатня вивченість механізмів багатьох індукованих реакцій, факторів впливу на їх перебіг, можливість утворення кількох різних продуктів суттєво обмежують застосування цього типу реакцій у практичній діяльності людини. І тим не менше, деякі спряжені реакції активно використовуються людиною.

Одним із практично важливих процесів є процеси гідрогенізації-дегідрогенізації на паладієвих каталізаторах, випадково відкриті у 1911 р. М. Зелінським та М. Глінкою: у спробі приєднати водень до ненасиченої органічної сполуки (тетрагідротерефталевого естеру) на дрібнодисперсному паладії (паладієва чернь) вони помітили, що окрім цільової реакції відбувається і прямо протилежна їй – дегідрогенізація тетрагідротерефталевого естеру. Подальші дослідження виявили, що роль паладію полягає не тільки у прискоренні процесу гідрогенізації (каталізатор), але і у впливі на механізм реакції – паладій виступає своєрідним «пунктом перерозподілу» атомів Гідрогену, відбираючи його у одних молекул і передаючи іншим (див. рис. 2.1). Тобто дві протилежні реакції гідрогенізації та дегідрогенізації виявились спряженими.

Використання спряжених реакцій гідрогенізації-дегідрогенізації набуває розвитку у промисловості, оскільки надає можливість при правильному доборі умов реакції та реагентів отримувати одночасно декілька корисних продуктів без значних енергетичних витрат, оскільки водень, що бере участь у таких реакціях перебуває у найбільш активному своєму стані – атомарному (у момент утворення), хоч і зв'язаний у цей момент із металевим паладієм. Сучасна хімічна технологія рухається у напрямку використання мембранних каталізаторів, коли на одному боці пластинки паладію (точніше його сплавів зі сріблом, нікелем тощо) відбувається, наприклад, реакція

дегідрогенізації органічної речовини, а водночас на іншому боці – гідрогенізації іншої органічної сполуки [10]. При цьому енергія реакції гідрогенізації витрачається на здійснення реакції дегідрогенізації.

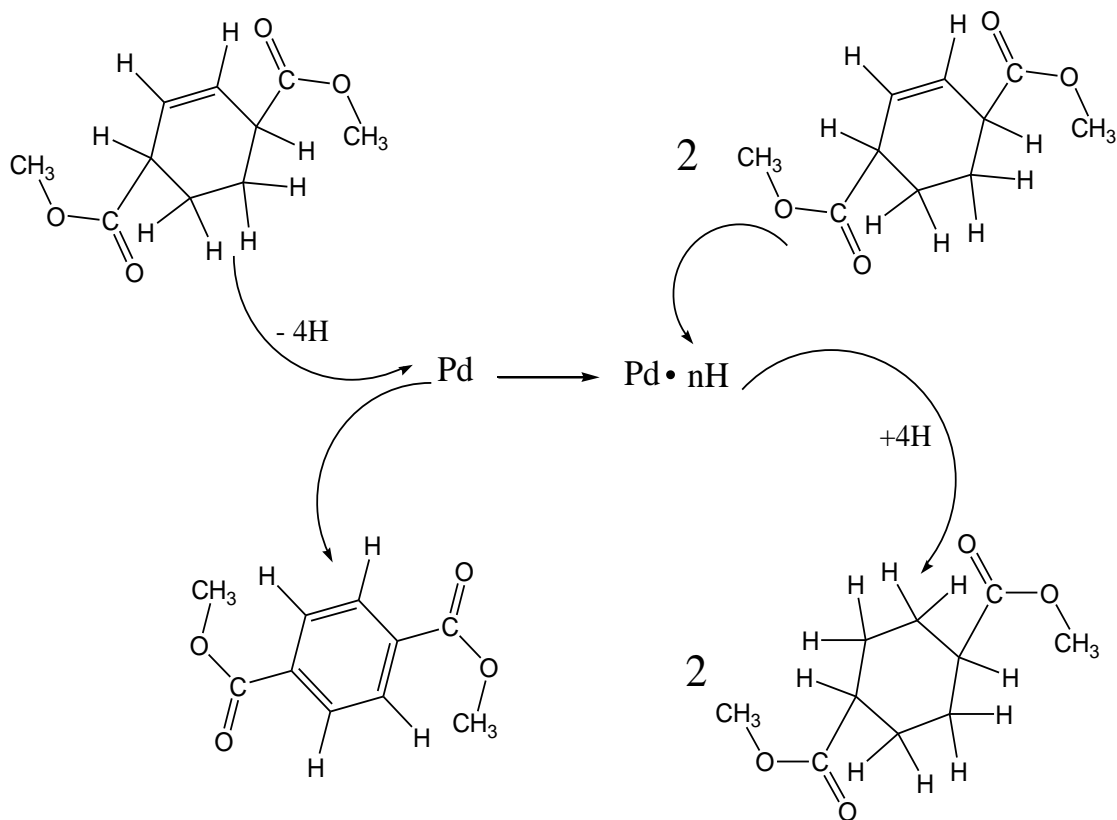


Рис. 1.2. Схема одночасної гідрогенізації-дегідрогенізації за участю паладію

Значні перспективи мають спряжені реакції у виробництві фенолу із бензену. Окиснення бензену киснем повітря з утворенням фенолу має ряд недоліків, що не дозволяє використовувати цю реакцію у промисловості. Проте можна здійснити цю реакцію у спряженні з іншою. Кисень, таким чином, буде виступати у ролі актора, бензен – акцептора, а індуктором можуть бути декілька речовин, наприклад, водень (рис. 2.2.) за наявності каталізатору (платина і ванадій(V) оксид). Реакція відбувається з утворенням проміжної активної сполуки, якою є гідроген пероксид.

Ця реакція у лабораторній практиці відома уже більше ста років, умови її перебігу досить добре вивчені, але у промислове виробництво вона досі не впроваджена [1].

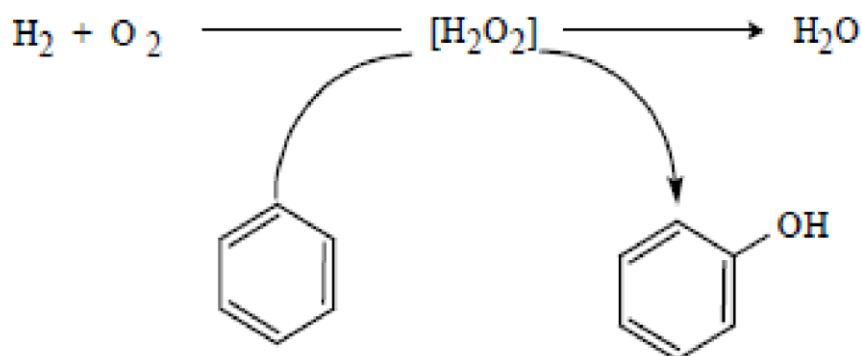


Рис. 1.3. Схема спряжених реакцій окиснення бензену киснем з утворенням фенолу

У лабораторній практиці, зокрема хімічному аналізі, спряжені реакції також зустрічаються досить часто і при цьому їх роль неоднозначна.

Часто індуковані реакції стають джерелом похибки в об'ємному аналізі. Наприклад, якщо намагаються визначити кількість компонента В (може бути індуктором) шляхом титрування з реагентом А (актор), то одночасне зародження індукованої реакції між А і С (акцептором) призводить до додаткових витрат реагенту А і порушує стехіометричні відношення, закладені у первинну реакцію титрування. Отриманий результат у цьому випадку дорівнює істинному результату, помноженому на коефіцієнт $(1 + F)$, де F – фактор індукції. У випадку, коли актор (А) титрується за допомогою індуктора (В) отриманий результат дорівнює істинному результату, поділеному на коефіцієнт $(1 + F)$.

Індуковані реакції можуть також зустрічатися в колориметричному аналізі, де речовина, яку визначають, спочатку реагує з іншою речовиною, яка, в свою чергу, вимірюється колориметрично [2].

До механізмів спряжених реакцій можна віднести *автокаталітичні*. Такими називають реакції, що прискорюються продуктом перетворення вихідної речовини, причому ним може бути кінцевий продукт або проміжне з'єднання. Розглянемо перетворення, загальна схема якого та $A + P \rightarrow 2P$, причому перша стадія некаталітична. При $P_0 \neq 0$ поточне значення концентрації продукту виражається так: $[P] = [P]_0 + [A] - [A]_0$. Кінетичне рівняння для вихідної речовини:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_0[A] + k_c[A]([P]_0 + [A]_0 - [A]) = [A] \{-k_c[A] + k_0 + k_c([P]_0 + [A]_0)\}.$$

В результаті перетворень отримуємо інтеграл виду:

$$\int \frac{dx}{x(a+bx)} = -\frac{1}{a} \ln \left| \frac{a+bx}{x} \right|,$$

де $a = -\{k_0 + k_c([P]_0 + [A]_0)\}$ и $b = k_c$.

Розв'язання цього інтеграла дає вираз для концентрації речовини А:

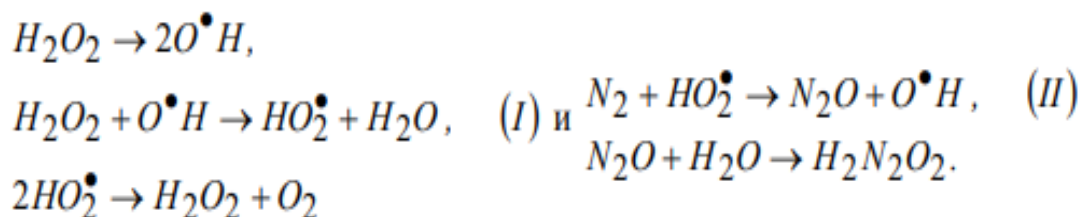
$$[A] = \frac{[A]_0 [k_0 + k_c([A]_0 + [P]_0)]}{k_c[A]_0 + (k_0 + k_c[P]_0) \exp\{[k_0 + k_c([A]_0 + [P]_0)]t\}}.$$

З рівняння матеріального балансу концентрацію продукту розраховуємо за такою формулою:

$$[P] = \frac{([A]_0 + [P]_0)[k_0 + k_c[P]_0] \exp\{[k_0 + k_c([A]_0 + [P]_0)]t\} - k_0[A]_0}{k_c[A]_0 + (k_0 + k_c[P]_0) \exp\{[k_0 + k_c([A]_0 + [P]_0)]t\}}$$

Також достатньо цікавим прикладом використання хімічної індукції є окиснення азоту при кімнатній температурі в присутності перекису водню, але все ж таки більш ефективно цей процес протікає при температурі 500-

700°C в присутності оксидних каталізаторів та надлишку перекису водню. Тоді схема цього процесу виглядатиме таким чином:



В результаті утворюється $H_2N_2O_2$ приблизно до 25% у водному розчині. Другий процес, на відміну від прямого зв'язування азота киснем, екзотермічний, тому помітного перетворення можна досягти вже при кімнатній температурі. Активною частинкою, що викликає протікання спряженої реакції є гідропероксидний радикал HO_2^{\bullet} [18, с.75].

Висновки до розділу I

1. Спряженими реакціями називають окремий тип хімічних реакцій, механізм перебігу яких передбачає залежність однієї реакції від іншої: первинна реакція відбувається самочинно і є джерелом утворення активних проміжних сполук, завдяки чому вторинна реакція може відбуватись із достатньою швидкістю.

Механізми перебігу та виникнення спряжених реакцій вивчені не досконально – велика кількість індукованих хімічних реакцій має тільки передбачуваний механізм перебігу, а іще більша кількість хімічних процесів лише передбачається, що можуть носити індуктивний характер.

2. Спряжені реакції можуть бути тільки складними та багатостадійними, і відбуваються тільки у відкритих системах. У механізмі перебігу індукованих хімічних реакцій розрізняють три види речовин-реагентів: індуктори – речовини, що ініціюють процеси індукованої реакції; актори – вихідні речовини, що реагують з індуктором; акцептори – речовини, перетворення яких в системі з актором можливе тільки при наявності хімічної індукції.

3. За результатом впливу на перебіг вторинної індукованої реакції індуктор дуже схожий на каталізатор, проте між ними є суттєві відмінності: каталізатор пришвидшує і так можливу з точки зору термодинаміки реакцію, на відміну від індуктора, який ініціює перебіг термодинамічно неможливої за даних умов реакції; також, індуктор, на відміну від каталізатора, витрачається під час перебігу спряженої хімічної реакції.

4. Теоретичні основи індукованих реакцій найбільш детально були вивчені Миколою Олександровичем Шиловим на прикладі спряжених реакцій окиснення. Він пояснив, що хімічна індукція обумовлена тим, що спряжені реакції протікають через утворення спільних активних проміжних речовин.

5. За природою частинок проміжних активних сполук у перебігу спряжених хімічних реакцій можна виокремити молекулярні (спряжені) та радикальні (ланцюгові) індуковані хімічні реакції.

6. Переважна більшість індукованих хімічних реакцій є окисно-відновними процесами, хоча є приклади і спряжених кислотно-основних взаємодій. Більшість спряжених реакцій відбуваються у рідких гомогенних системах (розчинах), але наразі відомі приклади спряжених реакцій у газофазних та гетерогенних системах.

7. Велика кількість життєво важливих хімічних процесів у клітинах живих організмів належить до спряжених хімічних реакцій, що діють за принципом: «термодинамічно можлива хімічна реакція (як правило, розкладу АТФ) частину вільної енергії витрачає на перебіг термодинамічно неможливої реакції (синтезу складних органічних молекул)».

8. Явище спряження характерне не лише для хімічних реакцій, але і для багатьох фізичних та фізико-хімічних процесів, характерною особливістю яких також є використання енергії, що вивільняється в одній складовій процесу, для забезпечення можливості перебігу іншої складової.

9. Дослідження механізмів спряжених хімічних реакцій важливе з практичної точки зору, оскільки багато з них є промислово важливими або важливими для життєдіяльності живих організмів.

10. Значна кількість спряжених реакцій має великий потенціал щодо їх промислового використання, але у промислових масштабах наразі вони майже не використовуються. Це, в першу чергу, пов'язане із тим, що механізм цих реакцій складний і не завжди досконало вивчений, а тому дібрати умови для ефективного їх використання у промисловості дуже складно.

РОЗДІЛ 2

ПРАКТИЧНІ ТА МЕТОДИЧНІ АСПЕКТИ ВИВЧЕННЯ ІНДУКОВАНИХ РЕАКЦІЙ СТУДЕНТАМИ ХІМІЧНИХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ

2.1. Місце вивчення спряжених реакцій у навчанні хімії у вищій школі

Механізми індукованих реакцій розглядаються в багатьох університетах України та зарубіжжя. Так в ДВНЗ Ужгородському національному університеті індуковані реакції розглядають студенти фармацевтичних спеціальностей в курсі аналітичної хімії при вивченні кислотно-основних рівноваг [6]. У Львівському національному медичному університеті імені Данила Галицького та в Запорізькому державному університеті в курсі аналітичної хімії студенти фармацевтичних спеціальностей так само вивчають механізми перебігу індукованих реакцій. Так в Дніпровському державному технічному університеті для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» в курсі Фізична хімія спряжені реакції розглядають разом із іншими складними реакціями в темі «Хімічна кінетика». На лекційні заняття відводиться 5 годин, а на лабораторні – 3 години.

В Новосибірському національному дослідному державному університеті на факультеті природничих наук в курсі фізичної хімії індуковані (спряжені) реакції вивчають у розділі хімічна кінетика [17].

В Кам'янському державному технічному університеті для студентів, що навчаються за напрямом 6.051301 «Хімічна технологія» в курсі Фізична хімія спряжені реакції розглядають разом із іншими складними реакціями в темі «Хімічна кінетика і каталіз». На лекційні та лабораторні заняття відводиться по 2 години.

В Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна для студентів спеціальності 102 «Хімія» в курсі Фізична хімія спряжені реакції розглядають в розділі «Хімічна кінетика та каталіз» разом з іншими складними реакціями. Є лише лекційні заняття на них відводиться 8 годин [36].

В Запорізькому національному університеті для студентів спеціальності 102 «Хімія» в курсі Фізична хімія спряжені реакції розглядають в темі «Теоретичні уявлення хімічної кінетики. Складні реакції». На лекції відводиться 6 годин, а лабораторні заняття непередбачені.

В Одеському національному університеті ім. І.І. Мечникова для студентів спеціальності 014 «Середня освіта (Хімія)» в курсі Фізична хімія спряжені реакції розглядають в темі «Кінетика складних реакцій». На лекцію відводиться 2 годин, а лабораторні заняття програмою непередбачені [35].

В Таврійському державному агротехнічному університеті ім. Дмитра Моторного в курсі Фізична та колоїдна хімія для студентів спеціальності 181 «Харчові технології» спряжені реакції розглядаються разом з іншими складними реакціями в темі «Хімічна кінетика та каталіз». На лекцію відводиться 2 годин, а лабораторні заняття програмою непередбачені [32].

В Мелітопольському державному педагогічному університеті імені Богдана Хмельницького в курсі Фізична та колоїдна хімія спряжені реакції вивчають в темі «Основні поняття в кінетиці» студенти спеціальностей 014.05 «Середня освіта (Біологія та здоров'я людини)», 014.06 «Середня освіта (Хімія)» та 102 «Хімія». На тему відводиться 2 години лекційного заняття [31; 33].

В Національному авіаційному університеті в курсі Фізична хімія спряжені реакції вивчають в темі «Кінетика складних реакцій» студенти спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія». На лекційні та лабораторні заняття за програмою відводиться по 2 години [37].

В Миколаївському національному аграрному університеті в курсі Фізична хімія спряжені реакції вивчають в темі «Фазові рівноваги» студенти

спеціальності 181«Харчові технології». Лекція на 2 години, а лабораторна не входить.

В Донецькому національному медичному університеті в курсі Фізична та колоїдна хімія спряжені реакції вивчають в темі «Молекулярна кінетика. Каталіз» студенти спеціальності 226 «Фармація». На лекційні заняття відводиться 1 година, а на лабораторні заняття – 3 години [34].

А в Львівському національному медичному університеті ім. Галицького та в Запорізькому державному університеті в курсі аналітичної хімії студенти фармацевтичних спеціальностей трохи оглядають механізми перебігу індукованих реакцій.

Також тема індукованих реакцій розглядається в Казанському федеральному університеті фундаментальної медицини та біології на спеціальності Фармація в курсі Фізична та колоїдна хімія в темі «Складні реакції. Принцип незалежності елементарних стадій» та відводиться 3 години на лабораторну роботу, лекційних та практичних занять не передбачено.

В Мурманському арктичному державному університеті спряжені реакції вивчаються в курсі Фізичної та колоїдної хімії разом з іншими складними реакціями в темі «Хімічна кінетика», на тему відводиться 3 години на лекційне заняття і 4 години на лабораторне заняття [30].

Московський обласний професійний коледж інноваційних технологій вивчає спряжені реакції разом з складними реакціями в темі «Хімічна кінетика Класифікація хімічних реакцій», на тему відводиться 2 години на лекційне заняття та 2 години на лабораторне.

В Новосибірському національному дослідному державному університеті на факультеті природничих наук в курсі Фізична хімія спряжені реакції вивчають в темі «Складні реакції та реакції за участю проміжних частинок. Класифікація складних реакцій». На неї відводять лекцію на 2 години

Таким чином, можна зробити висновок про те, що в університетах, тему індукованих реакцій частіше вивчають разом з іншими складними

реакціями. Складними вважаються реакції, які протікають в декілька етапів за участю одних і тих самих реагентів. Такі реакції поділяються на: ланцюгові, спряжені, паралельні, обернені та фотохімічні. Ці складні реакції розглядають в курсі фізичної хімії у розділі Кінетика хімічних реакцій. Також, в деяких університетах, спряжені реакції розглядають в аналітичній хімії та біохімії. Але це стосується медичних університетів. Отже, ввести спряжені реакції можна в курс фізичної хімії і досліджувати їх на лабораторних роботах разом із усіма іншими складними реакціями.

2.2. Експериментальне дослідження перебігу індукованих хімічних реакцій

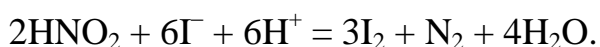
Розглядаючи тему «Індуковані (спряжені) хімічні реакції» в університетських курсах хімії, у навчальних посібниках та підручниках, перш за все привертає увагу теоретична складність цієї теми. Досить складні механізми реакцій, складний математичний апарат, що описує термодинамічні та кінетичні закономірності їх перебігу, роблять процес вивчення цієї теми дуже нелегким. У той же час, за великим теоретичним навантаженням під час вивчення цієї теми дещо втрачається розуміння практичного значення цих процесів. У студентів може скластись враження про спряжені реакції, як про дуже рідкісний та екзотичний тип хімічних взаємодій. Для студентів педагогічних університетів, які навчаються за спеціальністю 014.06 Середня освіта(Хімія), доскональне знання деталей механізмів перебігу спряжених реакцій із повним математичним описом їх закономірностей не входить до переліку необхідних знань з хімії, і тому є дещо надмірними. У той же час, загальне розуміння сутності спряжених реакцій, їх розповсюдження та значення у природі та практичній діяльності людини, на нашу думку, є необхідною частиною знань майбутнього вчителя або викладача хімії, його наукового кругозору. Саме тому ми поставили собі за мету дібрати кілька спряжених хімічних реакцій, які є досить показовими,

визначити оптимальні умови для їх здійснення з метою спостереження відповідних ефектів та оцінки практичної значущості їх проведення.

Оскільки більшість спряжених хімічних реакцій є окисно-відновними, то пошуки відповідних прикладів ми розпочали саме серед цієї категорії хімічних взаємодій.

Значна кількість спряжених хімічних реакцій пов'язана із ступінчастим багатостадійним перетворенням атомів (зазвичай – окисників), для яких характерним є існування великої кількості ступенів окиснення. Наприклад, при взаємодії нітратної кислоти з активними металами, зокрема з металічним цинком, одним з кінцевих продуктів реакції є амоніак або солі амонію; але атоми Нітрогену, що входять до складу нітратної кислоти, приєднують вісім електронів не одразу, а через низку проміжних стадій. Проміжними продуктами є, наприклад, нітритна кислота, гідроксиламін тощо.

Відомо, що у розведених розчинах нітратна кислота не окисне йодид-йони, а нітритна кислота окиснює йодид-йони миттєво:



Таким чином, реакція між нітрат-йонами та йодид-йонами у розбавлених кислих розчинах відбувається дуже повільно, не дивлячись на те, що нітратна кислота навіть у розбавлених розчинах є досить сильним окисником, а йодид-йони – досить сильними відновниками.

Тобто реакція $2\text{NO}_3^- + 10\text{I}^- + 12\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 5\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ відбувається дуже повільно і без появи активних проміжних частинок її швидкість є дуже низькою. Її особливості вказують на те, що у системі спряжених реакцій вона буде вторинною реакцією. Первинна реакція, у такому випадку, повинна стати джерелом активної проміжної речовини, якою є, зокрема, нітритна кислота.

Відомо, що реакція між металевим цинком і нітратною кислотою відбувається у декілька стадій, однією з проміжних сполук у якій є нітритна кислота. Саме ця реакція може стати первинною реакцією, що індукує

реакцію окиснення йодид-йонів. У такому випадку цинк виступає у ролі індуктора, нітритна кислота – актора, а йодид-йони – ацептору [15, с. 97-100].

Нами було досліджено вплив різних умов на перебіг спряжених реакцій окиснення розведеною нітратною кислотою йодид-йонів та цинку. Спочатку було досліджено вплив концентрацій реагентів на перебіг реакцій у цій системі. Приготували розчини КІ концентрацією 5% та 10%-й розчин нітратної кислоти (шляхом розбавлення 57%-го її розчину у відповідну кількість разів). Для спостереження за утворенням йоду у якості продукту цієї реакції було виготовлено 1%-й розчин крохмалю, що виконував роль специфічного індикатору на присутність йоду у системі. Цинк використовувався у вигляді готового цинкового пилу.

Спочатку було взято і змішано по 5мл вихідних розчинів калій йодиду та нітратної кислоти і 0,5 мл розчину крохмалю. При таких концентраціях суміш набувала блакитного кольору практично миттєво без додавання цинкового порошку. А при додаванні цинку суміш миттєво набуває темно-синього кольору. Було зроблено висновок, що такі концентрації реагентів не є оптимальними для цього досліду, адже реакція йде у достатній мірі і без додавання індуктора, тож такі умови не підходять для дослідження явища індукції. Однією із причин перебігу реакції окиснення йодид-йонів без наявності цинку могло стати те, що у 10%-му розчині нітратної кислоти могла міститись досить висока концентрація NO_2 , що у якості домішки завжди присутній у концентрованих розчинах нітратної кислоти. У будь-якому випадку, використання таких концентрованих розчинів для демонстрації ефекту спряження хімічних реакцій є неефективним.

Наступним кроком було зменшення концентрацій реагентів у 2 рази. У двох пробірках змішали по 5 мл 2,5%-го розчину КІ та 5%-го розчину нітратної кислоти, додали в кожну по 0,5 мл розчину крохмалю. Жодних змін не спостерігали, отже реакція безпосереднього окиснення йодид-йонів нітратною кислотою за таких умов фактично не відбувається. Переконавшись, що суміш не набуває блакитного кольору, було додано

невелику кількість цинкового порошку на кінчику шпателью у одну із пробірок. Суміш миттєво набула яскраво-синього кольору.

Було зроблено висновок, що такі концентрація речовин є досить ефективними для спостереження перебігу індукованих реакцій окиснення йодид-йонів нітрат-йонами у присутності цинку, адже речовини прореагували між собою тільки після того, як до суміші був доданий індуктор.

Наступним етапом стало розбавлення вихідних розчинів реагентів у 5 разів. Дослід проводили із такими самими кількостями розчинів калій йодиду та нітратної кислоти, і у тій же самій послідовності дій. Результат був аналогічний другому експерименту – суміш 1%-го розчину КІ та 2%-го розчину нітратної кислоти у присутності крохмалю залишалась без змін, а при внесенні кількох міліграмів цинкового пилу – миттєво набувала темно-синього кольору.

Вихідні розчини реагентів розбавили в 10 разів і повторили дії описані вище. Результат знову виявився позитивним – чітко було помітно, що реакція між нітратною кислотою та йодидами відбувається виключно у присутності цинкового пилу, і не відбувається за його відсутності.

Після проведення досліджень з концентрацією, було вирішено спробувати замінити індуктор цинковий порошок на інші альтернативи.

Спершу для досліду було взято замість цинкового порошку алюмінієвий порошок. Після додавання його до суміші також синіє, але це займає трохи більше часу, ніж у випадку цинкового порошку. Можливо, причиною є більша міцність оксидної плівки на частинках алюмінію, можливо – різний ступінь подрібнення і, як наслідок, різна поверхня додиту фаз, можливо – особливості перебігу первинної реакції між нітратною кислотою та металом. Але у цілому, алюмінієвий порошок цілком можна використати для проведення цієї спряженої реакції за умови, що він свіжо виготовлений.

Також, у якості індукторів було випробувано іще декілька відновників, зокрема, глюкоза та гідроксиламін. Гіпотеза полягала у тому, що такі водорозчинні відновники як глюкоза та гідроксиламін також будуть взаємодіяти із нітратною кислотою ступінчасто, утворюючи нітритну кислоту у якості проміжного продукту. У такому випадку для цієї реакції з'явилися би водорозчинні індуктори, що значно полегшило б її кількісне дослідження, оскільки кількості індуктору було б зручно відміряти у вигляді розчину. Проте результати дослідів виявились негативними – суміш із додаванням розчинів глюкози та гідроксиламіну гідрохлориду набувала блакитного кольору впродовж 15 хвилин, що майже не відрізнялось за інтенсивністю забарвлення від контрольної проби. Скоріш за все, йод утворювався внаслідок окиснення йодид-йонів у кислому середовищі киснем повітря: $4\text{I}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Причому швидкість цієї реакції не залежала від наявності глюкози або гідроксиламіну у системі.

В результаті проведених експериментів дійшли висновку, що в даній спряженій системі реакцій найкращими індукторами є цинк та алюміній у подрібненому стані.

Наступна наша гіпотеза полягала у тому, що спряжену реакцію нітрат-йонів з йодид-йонами у слабко кислому середовищі у присутності подрібнених металів (цинку або алюмінію) можна використати для виявлення нітрат-йонів у різних середовищах, тобто використати цю реакцію як якісну.

Для перевірки цієї гіпотези було проведено другу серію експериментів. Було приготовано розчини калій нітрату концентрацією $1,00 \text{ г/дм}^3$ у перерахунку на нітрат-йони та 1%-й розчин калій йодиду. Концентрація розчину калій нітрату була обрана з міркувань, що вміст нітрат-йонів у рослинній сільськогосподарській продукції у нормі може сягати 1000 – 1500 мг/кг, і це може бути одним із об'єктів для дослідження, якщо експеримент виявиться вдалим.

Для перевірки гіпотези у 4 пробірки внесли по 1 см³ розчину калій нітрату, по декілька краплин розчину крохмалю і по 1 см³ розчину калій йодиду. Перша пробірка залишилась для контролю, у другу додали кілька міліграмів цинкового пилю, у третю – 2 краплини 1М розчину сульфатної кислоти і таку саму кількість цинкового пилю, у четверту – кілька кристаликів лимонної кислоти (моногідрату) та цинковий пилю.

Були отримані такі результати:

- в першій пробірці навіть після 40 хвилин, суміш залишається без змін;
- в другій пробірці через 15-20 хвилин суміш набуває синього кольору;
- в третій пробірці реакція протікає миттєво набуваючи синього забарвлення;
- в четвертій пробірці суміш також миттєво синіє, але трошки повільніше ніж у третій.

Цей дослід було повторено з розбавленням у 10 разів розчином KNO₃ (концентрація нітрат-йонів 100 мг/л) і результати фактично не відрізнялись від попередніх.



Рис. 2.1 Спряжена реакція нітрат-йонів з йодид-йонами у слабко кислому середовищі у присутності подрібнених металів

Цинковий порошок спробували замінити на алюмінієвий – реакція проходить успішно і суміш набуває синього кольору, із шматочками відновленого заліза експеримент не вдався.

Також спробували провести аналогічний дослід із 9%-м розчином ацетатної кислоти: суміш протягом 1 хвилини блакитніє, а ще через 2 хвилини – синіє. Те саме відбувається і з алюмінієвим порошком, тільки повільніше, протягом 15 хвилин.

При розведенні розчину нітратів в 100 разів (концентрація нітрат-йонів 10 мг/л) і повторенні усіх вище описаних операцій, у пробірці із сульфатною кислотою і цинковим порошком синє забарвлення з'являлось миттєво, з лимонною – із певною затримкою, поступово. А при розведенні в 1000 раз, (концентрація нітрат-йонів 1 мг/л) посиніння розчину відбулось лише у пробірці з сульфатною кислотою.

Таким чином, було з'ясовано, що спряжену реакцію нітрат-йонів із йодид-йонами у слабкокислому середовищі у присутності подрібнених цинку або алюмінію можна використати принаймні для якісного виявлення нітрат-йонів у розчині. Аналітичним ефектом є миттєве, або таке, що утворюється протягом 10-15 секунд синє забарвлення аддукту йоду з амілозою крохмалю. На перебіг реакції найбільше впливає кислотність середовища, у меншій мірі – концентрації нітрат-йонів та йодид-йонів, дисперсність металевого порошку тощо.

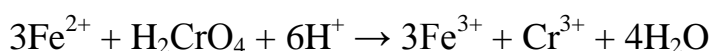
Запропонована нами реакція є досить чутливою – у слабкокислому середовищі, створеному органічними кислотами вдається визначати близько 10 мг/л нітрат-йонів, у сильнокислому – 1 мг/л і менше.

Ця реакція із використанням органічних кислот може бути проведена як ужитковий експеримент.

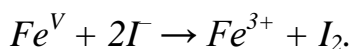
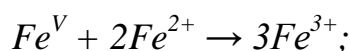
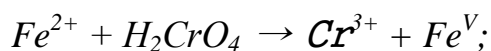
Нітрит-йони не заважають проведенню цієї реакції, оскільки у їх присутності синє забарвлення з'являється одразу, без необхідності додавання цинкового порошку.

Цю реакцію навряд чи можна використати для кількісного визначення нітрат-йонів, оскільки на її перебіг впливають надто багато факторів, які важко стандартизувати, і вимірювання її швидкості також становить величезну проблему.

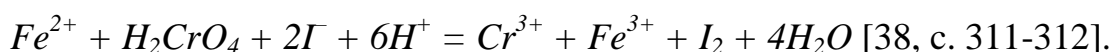
Ще одним прикладом спряжених реакцій можна привести спряжене окислення HI і Fe^{2+} хроматною кислотою. За відсутності Fe^{2+} хромова кислота не окиснює HI. Зате хромова кислота легко окиснює Fe^{2+} відповідно за стехіометричним рівнянням:



Якщо в реакційній суміші присутній HI, то відбувається спряжене окислення HI до I_2 . Цей факт сам по собі однозначно вказує, що реакція є складною і протікає через утворення активних проміжних часток, які на відміну від вихідної H_2CrO_4 здатні окиснювати HI. Передбачається, що це частинки, що містять Ферум зі ступенем окислення +5 (Fe^V). Процес можна записати у вигляді:



Сумарне рівняння, таким чином, виглядатиме так:



Для цього досліді ми також взяли дві пробірки, в яких відміряно по 3 мл 0,1 Н розчину H_2SO_4 , 3 мл 0,01 Н розчину $K_2Cr_2O_7$, 1 мл 1%-го розчину крохмалю та 3 мл 0,5%-го розчину KI. Вміст пробірок стоїть без зміни кольору декілька хвилин, якщо пробірки закриті корком – іще довше. Але коли до однієї з пробірок ми додали 1 краплину розчину $FeSO_4$, то розчин миттєво перетворився з безбарвного на синій, з чого можна зробити висновок, що Fe^{2+} , в даній реакції, виступає індуктором. У першій пробірці приблизно через 3-4 хвилини розчин також набуває світло-синього кольору, що відбувається через окиснення йодид-йонів киснем повітря, а також,

можливо, і дихромат-йонами, оскільки, як ми виявили у кількох невдалих попередніх спробах, за великих (0,05...0,1 Н) концентрацій дихромат-йонів та йодид-йонів реакція між ними все ж відбувається з достатньою швидкістю без присутності індуктора.

У нашому досліді інтенсивність забарвлення у обох пробірках була досягнута приблизно за 40 хвилин після індукування реакції у пробірці № 2.

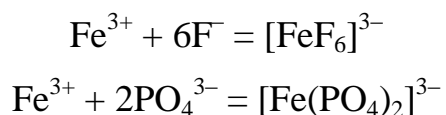
При розбавленні розчинів $K_2Cr_2O_7$ та калій йодиду до 0,001 н та 0,005% відповідно, і при додаванні декількох крапель $FeSO_4$, реакція йде більш слабо та повільно, але з часом набуває світло-синього забарвлення.

Висновок: за великих концентрацій реакція йде і без участі індуктора, а при малих і навіть дуже малих концентраціях індуктор необхідний і він дуже добре працює.

На наступному кроці дослідження разом із розчином $FeSO_4$ було додано декілька краплин насиченого розчину NaF . Це призвело до того, що суміш не набула синього кольору навіть після 40 хвилин.

Якщо із розчином $FeSO_4$ додавати розчин NaH_2PO_4 , то явище хімічної індукції також не спостерігається. Це можна пояснити тим, що активними проміжними .

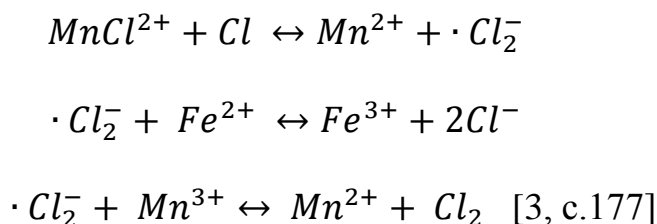
Висновок: проведені реакції дозволяють пояснити механізм спряженої реакції через проміжну стадію окиснення індуктора Fe^{2+} до Fe^{3+} (з можливим подальшим окисненням до сполук $Fe(V)$). Катіони Fe^{3+} утворюють стійкі комплексні сполуки з фторид- та ортофосфат-йонами:



Саме тому додавання розчинів цих речовин немов би «блокувало» утворення активної проміжної сполуки і запобігало, таким чином, перебігу первинної реакції. У результаті вторинна реакція також не відбувалась – йодид-йони не окиснювались.

Окиснення хлорид-йонів перманганат-йонами у присутності Fe^{2+} . У солянокислих розчинах реакція між іоном Феруму(II) та перманганат-іоном

індукує реакцію між перманганат-іоном та хлорид-іоном. Індуковане окиснення хлорид-іону пояснюється утворенням активних проміжних сполук марганцю в різних ступенях окиснення (Mn^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{5+}). Системою, що зумовлює потенціал, є пара Mn^{3+}/Mn^{2+} . Доведено, що відновлення перманганат-іону обов'язково відбувається через стадію утворення Mn^{3+} . Найбільш ймовірний механізм індукованого окислення хлорид-іону наступний:



Для утворення сполук Мангану(III) необхідна присутність сильного відновника, який швидко реагуватиме із перманганат-йонами. Таким відновником є сполуки Феруму(II), які і виконують роль індуктора.

Також існує версія, що активною проміжною сполукою є сполука Феруму у ступені окиснення +5, за аналогією з механізмом реакції окиснення йодид-іонів дихромат-йонами [25, с. 404].

Також висловлювались припущення, що проміжною частинкою є катіони Fe^{3+} , а не гіпотетичні сполуки Феруму(+5) [4, с. 358].

Також був проведений дослід для якого було взято $NaCl$, H_2SO_4 та $KMnO_4$ в двох пробірках. Одна залишилася холостою, утворений розчин малинового кольору з часом почав знебарвлюватись. А в іншу було додано йони Fe^{2+} і розчин з малинового кольору миттєво перетворився на безбарвний.

Реакція утворення вільного хлору є джерелом помилок при перманганатометричному визначенні відновників, що призводять до утворення помітних кількостей марганцю (III), але не утворюють комплексів. Речовини, здатні утворювати комплекси з марганцем (III) – фосфати, сульфати, борати тощо – знижують потенціал системи Mn^{3+}/Mn^{2+} та запобігають окисненню хлорид-іону [3]. Тому дослідження цієї спряженої

реакції є надзвичайно важливим для хімічного аналізу, оскільки визначення вмісту Феруму методом перманганатометричного титрування і досі є достатньо поширеним у лабораторній практиці.

2.3. Впровадження лабораторної роботи з дослідження механізму перебігу індукованих реакцій у курс фізичної хімії

Щоб впровадити лабораторну роботу в курс фізичної хімії, було досліджено перебіг індукованих хімічних реакцій за допомогою проведення ряду хімічних експериментів.

Основна мета цієї лабораторної роботи полягає в тому щоб студенти хімічних спеціальностей змогли ознайомитися з індукованими спряженими реакціями на практиці та дослідити їх перебіг.

Для лабораторної роботи були взяті досліди з попереднього підрозділу. І перш ніж впровадити їх у формі методичних рекомендацій для виконання лабораторної роботи, було проведено дослідження оптимальних кількостей, співвідношень та концентрацій речовин.

Індуковані реакції, як було визначено вище, вивчають в курсі фізичної хімії. А саме в розділі «Кінетика хімічних реакцій». Для організації лабораторної роботи студентам необхідно мати поняття про механізми перебігу індукованих реакцій, щоб вже на практиці їх підтвердити та закріпити знання.

У програмі курсу «Фізична та колоїдна хімія», який читається для студентів напряму підготовки 014.06 Середня освіта(Хімія) на II та III курсах навчання, передбачено модуль 3 «Кінетика і каталіз», у якому вивчається тема «Кінетична класифікація реакцій». На вивчення цієї теми заплановано 14 годин: 2 години лекцій, 6 годин лабораторних робіт та 6 годин самостійної роботи студентів. У програмі заплановане виконання з цієї теми тільки лабораторної роботи «Кінетика хімічних реакцій в розчинах. Визначення порядку реакції розкладу перекису водню» обсягом 4 години. Ще 2 години

виділяється на розв'язування задач і вправ з теми. Ми пропонуємо розв'язування задач перенести на самостійне опрацювання, а звільнені 2 години лабораторного заняття використати для проведення лабораторної роботи «Механізми спряжених реакцій». Це тим більше сприятиме кращому розумінню студентами змісту модулю «Кінетика і каталіз», оскільки наступною темою у програмі є «Каталіз» і на прикладі подібності та відмінності у механізмі дії індукторів та каталізаторів можна більш ефективно пояснити тонкощі даної теми.

Отже, нами було розроблено методичні рекомендації до проведення лабораторної роботи на тему «Механізми спряжених реакцій» (2 години).

Мета: експериментально дослідити вплив індукторів на реагуючі речовини, вивчити принцип явища індукції.

Завдання: закріпити поняття про актор, індуктор та акцептор.

Реактиви та обладнання: пробірки, колби, мірні циліндри, піпетки, , цинковий порошок, розчин крохмалю, HNO_3 , KI , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaCl , H_2SO_4 , FeSO_4 та KMnO_4 .

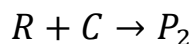
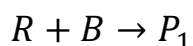
Теоретична частина

Усі хімічні реакції поділяють на прості та складні. Прості реакції протікають в одну стадію, а складні – у декілька. Щоб молекули прореагували, вони повинні зіткнутися. Зіткнення, при якому молекули реагують, називають елементарним актом реакції.

Спряжені реакції – це дві реакції, одна з яких реагує лише за умов, коли йде інша реакція. Подібна взаємно обумовлена хімічна взаємодія називається хімічною індукцією. Сполученими можуть бути тільки складні реакції, тому що прості реакції протікають завжди незалежно.

Механізм хімічної індукції полягає в участі одних і тих же проміжних активних частинок – у кожній із двох сполучених реакцій. Одна з реакцій породжує такі частки у кількості, достатньому для перебігу обох реакцій.

У найпростішому випадку схема спряжених реакцій може бути записана наступним чином:



A – актор; B – індуктор; R – активна проміжна частинка; C – акцептор; P₁ та P₂ – продукти перетворення індуктора та акцептора відповідно.

актор – молекула або речовина, яка бере участь у обох пов'язаних реакціях;

індуктор – речовина, яка взаємодіє з актором та розкриває його виняткову реакційну здатність;

акцептор – речовина, яка взаємодіє з активним проміжною речовиною і перетворюється на кінцевий продукт.

Речовина A, без речовини B, не реагує з речовиною C. Речовина B, що реагує з актором і викликає, що індукує реакцію між A і C називається індуктором. Речовина C, взаємодія якого з речовиною A можлива тільки за допомогою хімічної індукції називається акцептором.

Фактор індукції – величина, що показує скільки молекул акцептора витрачається на одну молекулу індуктора.

$$F = \frac{v(AC)}{v(I)}$$

У найпростішій схемі фактор індукції завжди менше одиниці і прагне до одиниці зі збільшенням відношення концентрацій акцептора та індуктора. У більш складних випадках фактор індукції може бути більше одиниці.

Практична частина

Дослід 1. Окиснення йодид-йонів розведеним розчином нітратної кислоти.

У розведених розчинах нітратна кислота не окиснює йодид-йони, а нітритна кислота їх окиснює миттєво. Нітратна кислота є досить сильним

окисником, а йодид-йони – сильні відновники, але реакція попри це буде йти дуже повільно.

Відомо, що реакція між металевим цинком і нітратною кислотою відбувається у декілька стадій, однією з проміжних сполук у якій є нітритна кислота. Саме ця реакція може стати первинною реакцією, що індукує реакцію окиснення йодид-йонів. У такому випадку цинк виступає у ролі індуктора, нітритна кислота – актора, а йодид-йони – акцептору.

Для експерименту візьміть дві чисті сухі пробірки та в кожену з них відміряйте декілька мілілітрів розчину 2% KI, а також декілька мілілітрів розчину 5% HNO₃. До кожної з пробірок додайте декілька крапель розчину крохмалю.

Одну пробірку залиште холостою, а до іншої додайте декілька міліграмів цинкового порошку. Що при цьому спостерігається? Запишіть рівняння реакції. Спробуйте повторити реакцію замінивши цинковий порошок на алюмінієвий. Що спостерігаєте тепер?

Дослід 2. Окиснення йодид-йонів розведеним розчином KNO₃.

Наступним кроком лабораторної роботи буде виявлення нітрат-йонів у розчині. А саме проведемо спряжену реакцію нітрат-йонів із йодид-йонами у слабкокислому середовищі у присутності подрібненого цинку. Цю реакцію не можна використати для кількісного визначення нітрат-йонів, оскільки на її перебіг впливають надто багато факторів, які важко стандартизувати, і вимірювання її швидкості також становить величезну проблему.

На перебіг реакції значно впливає кислотність середовища, реакція стає дуже чутливою.

Візьміть чотири чисті пробірки, пронумеруйте їх. Після цього внесіть до них по 1 мл KNO₃ та KI. Оскільки для даної реакції необхідно слабко кисле середовище, додайте до пробірок під номерами 1 та 2 декілька крапель лимонної кислоти, а до пробірок 3 та 4 слабкокислотної сульфатної кислоти. Після цього додайте декілька міліграмів цинкового порошку до

однієї пробірки з лимонною кислотою і до однієї з сульфатною. Що спостерігаєте? До двох інших додайте замість цинкового порошку алюмінієвий. Порівняйте отримані результати.

Дослід 3. Окиснення йодид-іонів розведеною хромовою кислотою.

Для наступного дослідку візьмемо приклад спряженого окиснення HI і Fe^{2+} хроматною кислотою. За звичайних умов хромова кислота не буде окиснювати HI . Отже, ця реакція є складною і протікає через утворення активних проміжних часток, які здатні окиснювати HI . Передбачається, що це частинки, що містять Ферум зі ступенем окиснення Fe^{+5} .

Тож для експерименту знову візьміть дві чисті, сухі пробірки та відміряйте в них по декілька мілілітрів розчину H_2SO_4 та розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Після цього до обох додайте декілька крапель крохмалю та 3 мл 0,5%-го розчину KI .

В реакціях з концентрованими H_2SO_4 та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ суміш миттєво синіє і без додавання індуктора. Тому слід застосовувати дуже низькі концентрації. Оптимальними будуть 0,1н та 0,01н відповідно.

Одну з пробірок знову залиште холостою, а в іншу додайте 1 краплину розчину FeSO_4 , Fe^{2+} , в даній реакції, виступе індуктором. Що ви спостерігаєте в другій пробірці? Запишіть рівняння реакції.

Дослід 4. Окиснення хлорид-іонів перманганатом у присутності йонів Fe^{2+} .

Реакція між іоном Феруму(II) та перманганат-іоном у кислому середовищі індукує реакцію між перманганат-іоном та хлорид-іоном. Окиснення хлорид-іону можна пояснити утворенням активних проміжних частинок марганцю, а відновлення перманганат-іону обов'язково відбувається через стадію утворення Mn^{3+} .

Реакція утворення вільного хлору є джерелом помилок при перманганатометричному визначенні відновників, що призводять до

утворення великої кількості марганцю (III), але не утворюючи з ним комплексів. А є речовини, що здатні утворювати комплекси з марганцем (III) і запобігають окислення хлорид-йона це — фосфати, сульфати, борати та ін.

Для проведення реакції візьміть чисту пробірку та налейте в неї по декілька мілілітрів H_2SO_4 та NaCl . Після цього до пробірки додайте декілька крапель KMnO_4 . Спостерігаєте зміну забарвлення. До отриманої суміші додайте 2-3 краплі FeSO_4 . В ході реакції відбулося індуковане окиснення хлорид-іону перманганат-іоном.

Висновки до розділу II

1. В університетських курсах хімії тему індукованих реакцій частіше вивчають разом з іншими складними реакціями, які розглядаються в курсі фізичної хімії. А також індуковані реакції вивчають в курсах аналітичної хімії та біохімії, оскільки вони мають важливе практичне застосування саме у цих галузях хімії.

2. У багатьох хіміко-аналітичних дослідженнях перебіг спряжених реакцій є небажаним, оскільки вони порушують стехіометрію реакції та роблять велику кількість методик непридатними для використання через виникнення суттєвих похибок визначення аналіту.

3. Практичне перевірка можливості відтворення перебігу спряжених реакцій у навчальній хімічній лабораторії надає можливість стверджувати, що окремі представники цього типу реакцій є досить нескладними у підготовці та проведенні; вони дуже показові і наочні, а тому можуть бути рекомендовані до застосування у якості лабораторних дослідів при вивченні механізмів хімічних реакцій та інших питань хімічної кінетики.

4. Практичне відтворення спряжених реакцій у лабораторії допомогло дослідити перебіг індукованих спряжених реакцій, дібрати оптимальні умови для їх проведення у навчальній хімічній лабораторії, а також порівняти отримані результатами з даними зазначеними в літературних джерелах.

5. Під час виконання практичної частини роботи було досліджено оптимальні для використання у навчальній хімічній лабораторії концентрації реагуючих речовин, а також їх кількості. Також були досліджені альтернативні варіанти індукторів та запропоновані інші варіанти для проведення індукованих спряжених реакцій.

6. Практичне дослідження показало, що індуковану реакцію окиснення йодид-йонів нітрат-йонами у кислому середовищі можна застосувати як якісну реакцію на йони NO_3^- . Реакція є досить чутливою та селективною, а також доступною для виконання та безпечною, тому її можна проводити у навчальних закладах різного рівня освіти і навіть у формі ужиткового експерименту.

7. На підставі виконаних практичних досліджень було створено методичні рекомендації до проведення лабораторної роботи «Механізми спряжених реакцій» обсягом 2 години для курсу «Фізична та колоїдна хімія», який вивчається студентами спеціальності 014.06 Середня освіта(Хімія) Криворізького державного педагогічного університету.

ВИСНОВКИ

Спряженими реакціями називають окремих тип хімічних реакцій, механізм перебігу яких передбачає залежність однієї реакції від іншої таким чином, що одна з них – первинна реакція – відбувається самостійно і є джерелом утворення активних проміжних сполук, завдяки чому вторинна реакція може відбуватись із достатньою швидкістю або відбуватись взагалі.

Механізми перебігу та виникнення спряжених реакцій вивчені не досконально – велика кількість індукованих хімічних реакцій має тільки передбачуваний механізм перебігу, а ще більша кількість хімічних процесів лише передбачається, що можуть носити індуктивний характер.

Спряжені реакції можуть бути тільки складними та багатостадійними, і відбуваються тільки у відкритих системах. У механізмі перебігу індукованих хімічних реакцій розрізняють три види речовин-реагентів: індуктори – речовини, що ініціюють процеси індукованої реакції; актори – вихідні речовини, що реагують з індуктором; акцептори – речовини, перетворення яких в системі з актором можливе тільки при наявності хімічної індукції.

Індуктор ініціює перебіг термодинамічно малоімовірної за даних умов реакції і витрачається під час перебігу спряженої хімічної реакції на відміну від каталізатора, який пришвидшує виключно термодинамічно можливу реакцію і в процесі каталізу не витрачається.

Переважає більшість індукованих хімічних реакцій є окисно-відновними процесами, які за природою частинок проміжних активних сполук можна розподілити на молекулярні (спряжені) та радикальні (ланцюгові) індуквані хімічні реакції. Більшість спряжених реакцій відбуваються у рідких гомогенних системах (розчинах), але наразі відомі приклади спряжених реакцій у газозфазних та гетерогенних системах.

Дослідження механізмів спряжених хімічних реакцій важливе з практичної точки зору, оскільки багато з них є важливими для

життєдіяльності живих організмів, промислово важливими або такими, що можуть стати промислово важливими у майбутньому.

В університетських курсах хімії тему індукованих реакцій частіше вивчають разом з механізмами складних реакціями, які розглядаються в курсі фізичної хімії. А також індуковані реакції вивчають в курсах аналітичної хімії та біохімії, оскільки вони мають важливе практичне застосування саме у цих галузях хімії.

Практична перевірка можливості відтворення перебігу спряжених реакцій у навчальній хімічній лабораторії надає можливість стверджувати, що окремі представники цього типу реакцій є досить нескладними у підготовці та проведенні; вони дуже показові і наочні, а тому можуть бути рекомендовані до застосування у якості лабораторних дослідів при вивченні механізмів хімічних реакцій та інших важливих питань хімічної кінетики.

Під час виконання практичної частини роботи було досліджено оптимальні для використання у навчальній хімічній лабораторії концентрації реагуючих речовин, а також їх кількості. Також були досліджені альтернативні варіанти індукторів та запропоновані інші варіанти для проведення індукованих спряжених реакцій.

Практичне дослідження показало, що індуковану реакцію окиснення йодид-йонів нітрат-йонами у кислому середовищі можна застосувати як якісну реакцію на йони NO_3^- . Реакція є досить чутливою та селективною, а також доступною для виконання та безпечною, тому її можна проводити у навчальних закладах різного рівня освіти і навіть у формі ужиткового експерименту.

Практичне відтворення спряжених реакцій у лабораторії повністю відбивало теоретичні передбачення, отримані із літературних джерел. Хороша відтворюваність в умовах навчальної хімічної лабораторії, показовість та наочність, а також достатня простота у підготовці та здійсненні, використання не дефіцитних реактивів надає можливість стверджувати, що ці реакції можуть бути рекомендовані до застосування у

якості лабораторних дослідів при вивченні механізмів хімічних реакцій та інших питань хімічної кінетики.

На підставі виконаних практичних досліджень було створено методичні рекомендації до проведення лабораторної роботи «Механізми спряжених реакцій» обсягом 2 години для курсу «Фізична та колоїдна хімія», який вивчається студентами спеціальності 014.06 Середня освіта(Хімія) Криворізького державного педагогічного університету.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. C.F. Cross Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe / C. F. Cross, E. J. Bevan und Th. Heiberg // European Journal of Inorganic Chemistry. – 1900. – Volume 33, Issue 2. – P. 2015-2018.pdf
2. Medalia A.I. Induced Reactions in Analytical Chemistry / Medalia A.I. // Analytical Chemistry. – 1955. – Volume 27, Issue 11. – P. 1678-1683.
3. Алимарин И. П. Демонстрационный эксперимент по общему курсу аналитической химии / И. П. Алимарин, В. И. Фадеева, Е. Н. Дорохова. – М. : Химия, 1974. – 286 с.
4. Бабко А. К. Количественный анализ : учебник для хим. специальностей ун-тов / А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. – Москва : Высш. школа, 1962. – 508 с.
5. Бажин Н.М. Термодинамика для химиков: учеб. пособие для вузов /Н.М. Бажин, В.А. Иванченко, В.Н. Пармон. – М. Химия.: Колос, 2004. – 416 с.
6. Базель Я.Р., Шкумбатюк Р.С., Воронич О.Г. та ін. Навчальний посібник з курсу «аналітична хімія» для студентів фармацевтичних спеціальностей. Ужгород : ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 2012. – 87 с.
7. Блажеєвський М.Є. Спряжені реакції [Електронний ресурс] // Фармацевтична енциклопедія / Блажеєвський М.Є.; Національний фармацевтичний університет. – 2018. – Режим доступу: <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/626/spryazheni-reakcii>.
8. Брук Л.Г. Окислительное карбонилирование и сопряженные процессы с участием оксида углерода, катализируемые комплексами палладия / Л.Г. Брук, И.В. Ошанина, С.Н. Городский, О.Н. Темкин // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. – Т.1, № 4. – С. 103–

- 114.
9. Горшков В.И. Основы физической химии /В.И. Горшков, И.А. Кузнецов – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. – 407 с.
 10. Грязнов В.М. Два процесса в одном реакторе [Электронный ресурс] / В.М. Грязнов, В.С. Смирнов // Химия и Химики. – 2009. – № 7. – С. 33-73. – Режим доступа: http://chemistry-chemists.com/N7_2009/33-73.pdf
 11. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций: учеб. пособие для студ. хим. спец. вузов / Е.Т. Денисов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1988. – 392 с.
 12. Древин В.Е. Биологическая и физколлоидная химия: Учебно-методическое пособие / В.Е. Древин, М.Е. Спивак, В.И. Комарова. – Волгоград: ФГБОУ ВПО Волгоградский ГАУ, 2015. – 152 с.
 13. Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына Неравновесные явления в химических процессах: Издательство Уральского университета. – Екатеринбург, 2020. – 268 с.
 14. Еремин В.В. Основы физической химии: учебн. пособие: в 2 ч.Ч.1: Теория / В.В. Еремин [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп.– М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2013. –320 с.
 15. Жаровський Ф.Г. Аналітична хімія / Ф.Г. Жаровський, А.Т. Пилипенко, І.В. П'ятницький. – 2-е изд., доп. и перераб. – К.: Вища школа, 1982. – 544 с.
 16. Зимон А.Д. Физическая химия: Учебник для вузов. М.: Агар, 2003, –320 с.
 17. Колинько П.А., Козлов Д. В. Химическая кинетика в курсе физической Химии : Учебно-методическое пособие. Новосибирск, 2013. 99 с.
 18. Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ. Часть 1 : Статистически

- равновесная феноменологическая кинетика / А.А. Кубасов. – М.: Изд-во МГУ, 2004. – URL: <http://www.chemnet.ru/rus/teaching/kubasov/all.pdf>
19. Кудряшева Н.С. Физическая химия: учебник для бакалавров / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева. – М.: Издательство Юрайт, 2012. – 340 с. – Серия: Бакалавр. Базовый курс.
 20. Личковський Е.І. Біофізика. Фізичні методи аналізу та метрологія: підручник / Е.І. Личковський, В.О. Тіманюк, О.В. Чалий та ін.; за ред.: Е.І. Личковського, В.О. Тіманюка. – Вінниця: Нова Книга, 2014. – 464 с.
 21. Михайлов В. А. Химическое равновесие : учебное пособие / В. А. Михайлов, О. В. Сорокина, Е. В. Савинкова, М. Н. Давыдова; под ред. Академика РАН А. Ю. Цивадзе. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 197 с.
 22. П.А. Колинко, Д.В. Козлов Химическая кинетика в курсе физической химии: Учебно-методическое пособие. – Новосибирск, 2013.
 23. Панов Г.И. Прогресс в области окислительного катализа: окисление бензола в фенол закисью азота / Панов Г.И., Харитонов А.С. // Российский химический журнал. – 2000. – Т. 44, № 1. – С. 7-18.
 24. Петрухин О.М. Аналитическая химия. Химические методы анализа / О.М. Петрухин, Е.Г. Власова, А.Ф. Жуков и др.; Под ред. Петрухина О.М. – М.: Химия, 1993. – 399 с.
 25. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия : в двух книгах. / Кн. 1 : Общие проблемы аналитической химии / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий ; ред. В. Л. Абрамова. – Москва : Химия, 1990. – 480 с.

26. Пригожин И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – И.: Мир, 2002. – 461 с.
27. Пригожин И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефей; пер. с англ.–2–е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.–533 с.
28. Пурмаль А.П. А, Б, В... химической кинетики: учеб. пособие для хим. фак. ун-тов по специальности 011000 «Химия» и направлению 510500 «Химия» / А.П. Пурмаль. – Москва: Академкнига, 2004. – 277 с.
29. Романовский Б.В. Основы химической кинетики: учебник: [по специальности 011000 "Химия"] / Б. В. Романовский. – Москва: Экзамен, 2006. – 415 с.
30. Физическая химия : Рабочая программа дисциплины / Сост. Иваненко М. И., Маслобоева С. М., Ермакова Э. Г. – Мурманск, 2020. 28 с.
31. Фізична та колоїдна хімія : Робоча програма навчальної дисципліни / Укладач Хромишев В. О. Мелітополь : Мелітопольський державний педагогічний університет імені Богдана Хмельницького, 2020. 23 с.
32. Фізична та колоїдна хімія : Робоча програма навчальної дисципліни / Укладач Пащенко Ю.П. – Мелітополь, ТДАТУ, 2019. –16 с.
33. Фізична та колоїдна хімія : Робоча програма навчальної дисципліни / Укладач Хромишев В. О.. – Мелітополь: МДПУ імені Богдана Хмельницького, 2020. 23с.
34. Фізична та колоїдна хімія : Робоча програма навчальної дисципліни / Укладачі Богатирьова О. В., Величко Н. В. – Лиман : Донецький національний медичний університет, 2020. 21с.
35. Фізична хімія : Робоча програма дисципліни / Укладачі Перлова О. В., Солдаткіна Л. М., Джига Г. М. Одеса : Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, 2019. 8 с.

36. Фізична хімія : Робоча програма навчальної дисципліни / Укладач Лебідь О. В. Харків : Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, 2018. 11 с.
37. Фізична хімія : Робоча програма навчальної дисципліни / Укладачі Ю. Білокопитов, Т. Гаєвська. Національний авіаційний університет, 2020. 28 с.
38. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики: [Учеб. для хим. фак. ун-тов] / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
39. Яцимирський В.К. Фізична хімія: підручник для вузів / В.К. Яцимирський. – Київ: Ірпінь: ВТФ "Перун", 2007. – 512 с.