

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
НАВЧАЛЬНИЙ ІНСТИТУТ ХІМІЇ ТА ЕКОЛОГІЇ
КАФЕДРА ФІЗИЧНОЇ ТА КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

КОЗЬМА А.А., ГОЛУБ Н.П.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ
ЗІ СПЕЦКУРСУ «ХІМІЧНА КІНЕТИКА»
для студентів ОС «Бакалавр»
(спеціальність 102 Хімія та
спеціальність 014.06 Середня освіта. Хімія)

Ужгород-2023

УДК 544.4(076)
К59

Козьма А.А., Голуб Н.П. Методичні вказівки до лабораторного практикуму зі спецкурсу «Хімічна кінетика» для студентів ОС «Бакалавр» (спеціальність 102 Хімія та спеціальність 014.06 Середня освіта. Хімія) - Ужгород: ПП Роман О.І., 2023. - 60 с.

Автори:

Козьма Антон Антонович – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет»;

Голуб Неля Петрівна – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

Рецензенти:

Дзямко Віталій Михайлович – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет»;

Чундак Степан Юрійович – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри екології та охорони навколишнього середовища Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

Рекомендовано до друку Вченою радою Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
(Протокол №2 від 27.10.2023 р.)

© Голуб Н.П., Козьма А.А., 2023

© ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 2023

ЗМІСТ

Модуль 1. Основи хімічної кінетики.	4
Тема 1. Основи хімічної кінетики. Експериментальні методи	4
1.1.Лабораторна робота «Вивчення швидкості мутаротації глюкози»	4
1.2.Питання для самоконтролю	8
1.3.Тестові завдання	9
Тема 2. Кінетика складних реакцій	11
2.1.Лабораторна робота «Кінетика реакцій за участі твердих фаз»	11
2.2.Питання для самоконтролю	16
2.3.Тестові завдання	17
2.4.Лабораторна робота «Дослідження кінетики термічного розкладу калій перманганату»	19
2.5.Питання для самоконтролю	22
2.6.Тестові завдання	23
Тема 3. Основні теорії хімічної кінетики	25
3.1.Лабораторна робота «Кінетика фотохімічного розкладу гідроген пероксиду»	25
3.2.Питання для самоконтролю	32
3.3.Тестові завдання	33
Модуль 2. Практичне використання законів та методів хімічної кінетики	35
Тема 4. Основні теорії хімічної кінетики. Метод активного комплексу	35
4.1.Лабораторна робота «Дослідження швидкості гідратації оцтового ангідриду методом вимірювання питомої електропровідності»	35
4.2.Питання для самоконтролю	43
4.3.Тестові завдання	44
Тема 5. Методи розрахунку швидкостей реакції для гетерогенних каталітичних процесів	46
5.1.Лабораторна робота «Кінетика термічного розкладу диметилового етеру в газовій фазі»	46
5.2.Питання для самоконтролю	53
5.3.Тестові завдання	54
Використані літературні джерела	56

Модуль 1.

Основи хімічної кінетики

Тема 1. Основи хімічної кінетики. Експериментальні методи

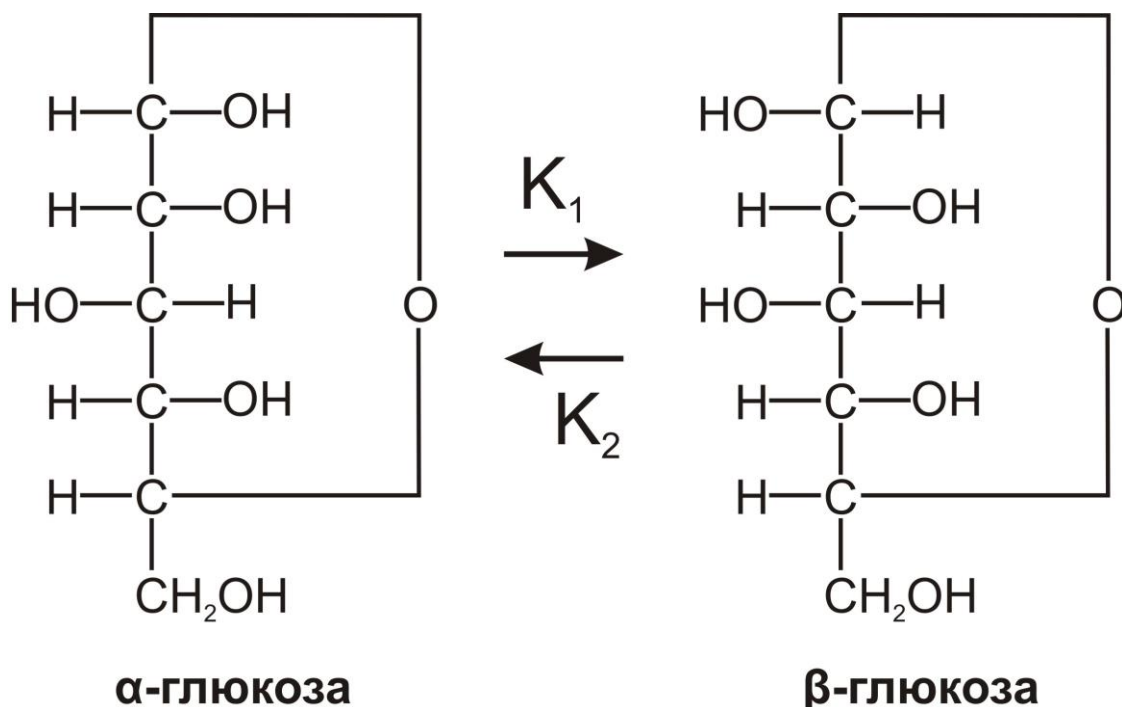
Теоретичні питання.

Аналіз кінетичного рівняння для простої односторонньої реакції I-го порядку. Аналіз кінетичного рівняння для простої односторонньої реакції II-го порядку. Аналіз кінетичного рівняння для простої односторонньої реакції n-го порядку. Аналіз кінетичного рівняння для зворотних реакцій I-го порядку. Аналіз кінетичного рівняння для зворотних реакцій II-го порядку. Експериментальні методи вимірювання швидкості реакції. Статистичний метод. Переваги та недоліки методу. Проточний (динамічний) метод. Переваги та недоліки методу. Циркуляційні методи. Переваги та недоліки методу. Проточно-циркуляційний метод. Переваги та недоліки методу. Імпульсний мікрокаталітичний метод. Переваги та недоліки методу.

1.1. Лабораторна робота

«ВИВЧЕННЯ ШВИДКОСТІ МУТАРОТАЦІЇ ГЛЮКОЗИ»

Мета роботи: вивчити швидкість реакції мутаротації (гідролізу) глюкози в некаталітичному та каталітичному процесах.



Через деякий час після приготування водних розчинів α - або β -глюкози встановлюється рівновага між різними їх стереоізомерами. При цьому питоме обертання площини поляризації світла змінюється від величини, яка характерна

для розчину певного ізомера (при 20°C: 110,1° для α -глюкози та 19,3° для β -глюкози) до проміжного постійного значення 52,5°, яке характерне для суміші обох зазначених ізомерів.

Таке перетворення пришвидшується в присутності кислот і особливо основ.

Оскільки реакція зворотна, то спостережувана константа швидкості реакції, яка розраховується за рівнянням реакції I-го порядку, є сумою констант швидкості прямої та зворотної реакції:

$$K = K_1 + K_2. \quad (1.1)$$

Апаратурне забезпечення та методика вимірювання

Швидкість реакції може бути вивчена без каталізатора або в його присутності. Для дослідження швидкості реакції визначають кут перетворення площини поляризації світла за допомогою поляриметра.

Тому спочатку на технічних терезах необхідно зважити дві наважки по 5 г кристалічної глюкози.

Одну з них поміщають у мірну колбу об'ємом на 50 мл.

Зафіксувавши час, колбу швидко наповнюють водою до мітки й, декілька разів струснувши, відмічають час повного розчинення глюкози.

Час, який є середнім між початком та кінцем розчинення, вважають початком реакції.

Якщо зазначена реакція досліджується не при кімнатній температурі, то вода, в якій розчиняється глюкоза, має бути попередньо нагріта до температури експерименту.

Далі розчин необхідно відфільтрувати, якщо він мутний. Потім його заливають у поляриметричну трубку, попередньо тричі промиту тим же розчином. Потім вимірюють кути обертання площини поляризації, як це описано вище.

Після першого вимірювання переносять другу наважку в мірну колбу ємністю 50 мл і розчиняють її в розчині HCl (концентрація розчину вказується викладачем). Аналогічно до першого вимірювання, колба повинна бути заповнена до мітки. В цьому випадку також за початок реакції приймають середній час між початком та кінцем розчинення глюкози.

Вимірювання кута обертання площини поляризації для суміші з каталізатором проводять у проміжках між спостереженнями для суміші, в якій відбувається самовільна мутаротація.

Для визначення кінцевого кута обертання площини поляризації (α_∞) частину розчину, яка залишилась після заповнення трубки, поміщають у термостат з температурою 40°C. Тут її витримують протягом усього досліджу.

Після закінчення вимірювань, фіксують кут обертання площини поляризації цього залишкового розчину, охолодивши його до температури досліджу.

Початковий кут обертання площини поляризації розчину знаходять екстраполяцією. Результати експериментів записують у відповідній таблиці.

Обробка результатів вимірювань

Потім розраховують константи швидкості реакції без та в присутності каталізатора. Для цього використовують рівняння:

$$K = \frac{2,3}{\tau} \cdot \lg \frac{a_0 - a_\infty}{a_\tau - a_\infty}. \quad (1.2)$$

Далі визначають середні значення цих величин.

У процесі експериментів можна припустити, що дія каталізатора пропорційна його концентрації:

$$\begin{aligned} K(\text{з каталізатором}) &= \\ &= K(\text{без каталізатора}) + a(\text{з каталізатором}). \end{aligned} \quad (1.3)$$

Кінцева формула (1.3) дозволяє на основі експериментальних даних визначити каталітичний коефіцієнт a . Результати експериментів записують у табл.1.1.

1.2. ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що таке питоме обертання площини поляризації світла?
2. Які речовини здатні пришвидшити процес мутаротації глюкози?
3. Як можна розрахувати константу швидкості процесу мутаротації глюкози?
4. Чи можлива мутаротація глюкози без каталізатора?
5. Який прилад дозволяє визначати кут перетворення площини поляризації світла?
6. Який час вважають початком реакції мутаротації глюкози?
7. Чи використовуються розчинники при дослідженні процесу мутаротації глюкози?
8. Чим відрізняється проміжний кут від кінцевого при обертанні площини поляризації?
9. Який метод математичного аналізу дозволяє визначити початковий кут обертання площини поляризації?
10. Чи можна припустити при дослідженні мутаротації глюкози, що дія каталізатора пропорційна його концентрації?

1.3. ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

(з єдиним правильним варіантом із чотирьох запропонованих)

1. У яких системах відбуваються каталітичні процеси?
 - а) у відкритих;
 - б) у закритих ;
 - в) в ізольованих;
 - г) у напіввідкритих.
2. У каталітичних процесах каталізатор перебуває в
 - а) нерухомому шарі;
 - б) рухомому шарі;
 - в) інертному шарі;
 - г) ізольованому шарі.
3. У каталітичних процесах каталізатор перебуває в
 - а) підвішеному стані;
 - б) невагомому стані;
 - в) нерівноважному стані;
 - г) рівноважному стані.
4. У статичному каталітичному методі продукти реакції ...
 - а) не виводяться з реактора;
 - б) вводяться в реактор;
 - в) виводяться з реактора;
 - г) не утворюються.
5. У статичному каталітичному методі зниження кількості прореагованих речовин ...
 - а) компенсується повністю;
 - б) не компенсується;
 - в) компенсується частково;
 - г) не спостерігається.
6. У статичному каталітичному методі зміна концентрації реагента фіксується за ...
 - а) зміною кольору;
 - б) зміною густини;
 - в) зміною запаху;
 - г) зміною осаду.
7. У статичному каталітичному методі зміна концентрації реагента фіксується за допомогою ...
 - а) показника заломлювання;
 - б) коефіцієнта екстинкції;
 - в) показника порядку реакції;
 - г) коефіцієнта поглинання.
8. У статичному каталітичному методі концентрація реагентів протягом часу реакції ...
 - а) змінюється;
 - б) не змінюється;
 - в) збільшується;
 - г) залежить від стану каталізатора.

9. У статичному каталітичному методі реакційний об'єм ...
- а) зменшується;
 - б) залежить від стану каталізатора;
 - в) зазнає змін;
 - г) залишається сталим.
10. Для статичного методу рівняння швидкості реакції можна записати як ...
- а) $W = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{v} = Kf(a)$;
 - б) $W = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{v} = Kf(b)$;
 - в) $W = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{v} = Kf(c)$;
 - г) $W = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{v} = Kf(d)$.
11. При використанні статичного каталітичного методу важко уникнути ...
- а) внутрішньо-дифузних викривлень;
 - б) ізолювано-дифузних викривлень;
 - в) зовнішньо-дифузних викривлень;
 - г) розсіювання каталізатора.
12. При використанні статичного каталітичного методу концентрація в точці аналітичного відбору та біля поверхні каталізатора ...
- а) є різною;
 - б) не залежить від додаткових факторів;
 - в) є однаковою;
 - г) залежить від додаткових факторів.
13. У статичному каталітичному методі зміна концентрацій реагентів призводить до змін у ...
- а) адсорбційному шарі;
 - б) абсорбційному шарі;
 - в) Поверхнево-активному шарі;
 - г) Поверхнево-неактивному шарі.
14. При використанні статичного каталітичного методу стаціонарне значення каталітичної активності визначити ...
- а) неможливо;
 - б) легко;
 - в) цілком можливо;
 - г) складно.
15. Максимальне перемішування реагентів застосовують у ...
- а) статичному методі;
 - б) динамічному методі;
 - в) ламінарному методі;
 - г) імпульсному методі.

Тема 2. Кінетика складних реакцій

Теоретичні питання.

Послідовні реакції. Рівняння Лейбніца. Паралельні реакції. Спряжені реакції. Метод квазістаціонарних станів Боденштейна–Семенова. Порядок реакції. Методи визначення порядку реакції. Кінетика реакцій в розчинах. Кінетика та механізм реакцій у електричних розрядах.

2.2. Лабораторна робота «КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ ЗА УЧАСТІ ТВЕРДИХ ФАЗ»

Мета роботи: дослідити кінетику хімічних реакцій за участі різних твердих фаз.

Реакції за участю твердих фаз представляють собою великий клас гетерогенних реакцій, у яких частина або всі компоненти перебувають у твердому стані.

Апаратурне забезпечення та методика вимірювання

Дослідження таких реакцій сприяє розробці теоретичних основ кінетики та служить засобом пізнання реакційної здатності твердих тіл.

Зазначені реакції мають важливе практичне значення. Наприклад, відпал вапняку та доломіту, відновлення металів із оксидів та сульфідів, приготування каталізаторів, згорання розпиленого пального, виробництво цементу, вогнестійких покриттів та кераміки, синтез кристалофосфатів тощо. Перераховані технологічні процеси нерозривно пов'язані з реакціями за участі твердих фаз.

Особливістю зазначених хімічних перетворень є їх протікання на поверхні вихідних та утворюваних фаз.

У загальному випадку гетерогенні реакції характеризуються низкою послідовних стадій:

- 1) дифузією молекул реагентів до поверхні розділу фаз, де відбувається хімічна взаємодія;
- 2) власне самою хімічною взаємодією;
- 3) дифузією утворюваних продуктів.

У залежності від швидкості протікання тієї чи іншої стадії, сумарна швидкість реакції може визначатись *хімічними, дифузійними або кристалізаційними процесами.*

ТОПОХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ

Вид реакцій:



у яких хімічна взаємодія не ускладнена дифузійними процесами, отримали назву **топохімічних**.

Характерною зовнішньою ознакою таких реакцій є S-подібний вигляд кінетичної кривої (рис. 2.1, крива I).

Як наслідок, така залежність характеризується збільшенням швидкості в початковий момент часу, проходженням через свій максимум та наступним зниженням практично до нуля (рис. 2.1, крива II).

Відмітимо, що **кінетичною кривою називається графік залежності кількості або частки прореагованої речовини за певний проміжок часу.**

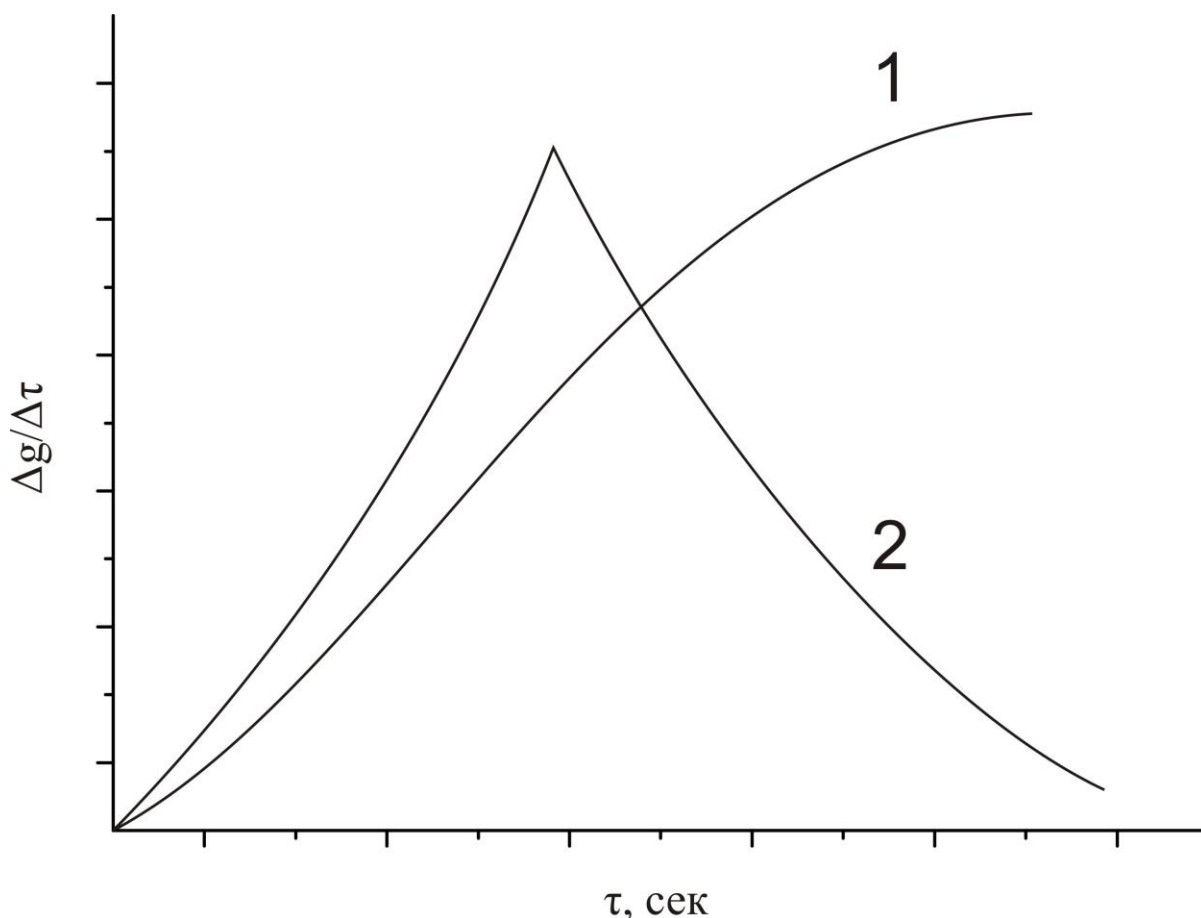


Рис. 2.1. Залежність швидкості топохімічних реакцій від часу.

На основі багатьох дослідів встановлено, що топохімічні реакції починаються зазвичай не по всій поверхні вихідної твердої речовини, а тільки на окремих точках, лініях і ділянках тіла. Такі реакційні мікро- або нанообласті називаються потенціальними центрами реакції. Від них хімічна взаємодія поступово поширюється вглиб кристала. Зазначені центри здебільшого знаходяться на поверхні кристалічного тіла, де зв'язки між сусідніми частинками (атомами, іонами, молекулами або більшими частинковими утвореннями) є послабленими. До таких активних місць відносять вершини

кутів, ребра та деякі точки на гранях кристалів. Особливо високу реакційну здатність мають різні дефекти кристалічної поверхні.

Обробка результатів вимірювань

Різними дослідниками були запропоновані різноманітні кінетичні рівняння для топохімічних реакцій. Більшість із них може застосовуватись виключно до незначної кількості специфічних хімічних перетворень. Найбільш універсальним прийнято вважати загальне рівняння хімічної кінетики Б.В. Єрофеева:

$$P = 1 - e^{-\int_0^t p d\tau}, \quad (2.2)$$

де

P та p – ймовірності того, що всі молекули даної системи прореагують до моменту часу $\tau(P)$ в інтервалі часу від τ до $d\tau(P)$.

Зазначене рівняння має ймовірнісний характер і не пов'язане з жодними даними про дійсний механізм реакції.

Якщо система складається з великої кількості молекул, то P можна прирівняти до частки прореагованих молекул:

$$\alpha = 1 - e^{-\int_0^{\tau} p d\tau}. \quad (2.3)$$

Визначивши ймовірність реагування молекул у інтервалі часу від τ до $\tau+d\tau$, можна отримати кінетичне рівняння відповідного процесу.

Якщо вважати ймовірність реагування постійною, то реакція протікатиме за рівнянням першого порядку.

У загальному випадку ймовірність реагування молекул у момент часу від τ до $\tau+d\tau$ пропорційна сумарній поверхні реакції:

$$P = const \cdot S \quad (2.4)$$

Поверхня взаємодії в топохімічних реакціях змінюється з часом, якщо вважати, що її зміна підпорядковується закону:

$$S = const \cdot \tau^m, \quad (2.5)$$

де

m – показник степеня.

Тоді

$$P = K \cdot \tau^m, \quad (2.6)$$

де

K – константа.

Підставивши значення P з рівняння (2.6) в формулу (2.3) можна отримати:

$$\alpha = 1 - e^{-K_n \tau^n}, \quad (2.7)$$

де

K_n – константа швидкості, n – показник степеня.

Показник степеня в рівнянні (2.6) змінюється в межах від 0 до ∞ . Відповідно зазнає змін і величина n у виразі (2.7).

Якщо поверхня реакції постійна ($S=const$), то вираз (2.7) перетвориться на рівняння першого порядку:

$$\alpha = 1 - e^{-K_1 \tau}, \quad (2.8)$$

$$\alpha = 1 - e^{-K_2 \tau^2}, \quad (2.9)$$

$$\alpha = 1 - e^{-K_3 \tau^3}. \quad (2.10)$$

Рівняння (2.8), (2.9) і (2.10) справедливі, якщо їм відповідають рівності $S=const$, $S=const \cdot \tau^2$ та $S=const \cdot \tau^3$ відповідно.

На практиці показники степеней знаходять графічним методом. Для цього вираз (2.7) двічі логарифмують, перетворюючи в рівняння (2.11):

$$\lg[-\lg(1 - \alpha)] = \lg K + n \lg \tau. \quad (2.11)$$

На осі ординат відкладають подвійний логарифм частки прореагованих молекул $\lg[-\lg(1-\alpha)]$, а на осі абсцис – момент часу $\lg \tau$ (рис. 2.2).

Із кута нахилу, отриманої прямої, визначають n .

За допомогою рівняння (2.11) також можна розрахувати константу K .

Знаючи $\lg K_1$ та $\lg K_2$ для двох температур T_1 і T_2 й для однакового значення n , можна розрахувати енергію активації топохімічного процесу E за рівнянням Арреніуса:

$$K = A e^{-E/RT} \quad (2.12)$$

або

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{2,3K} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (2.13)$$

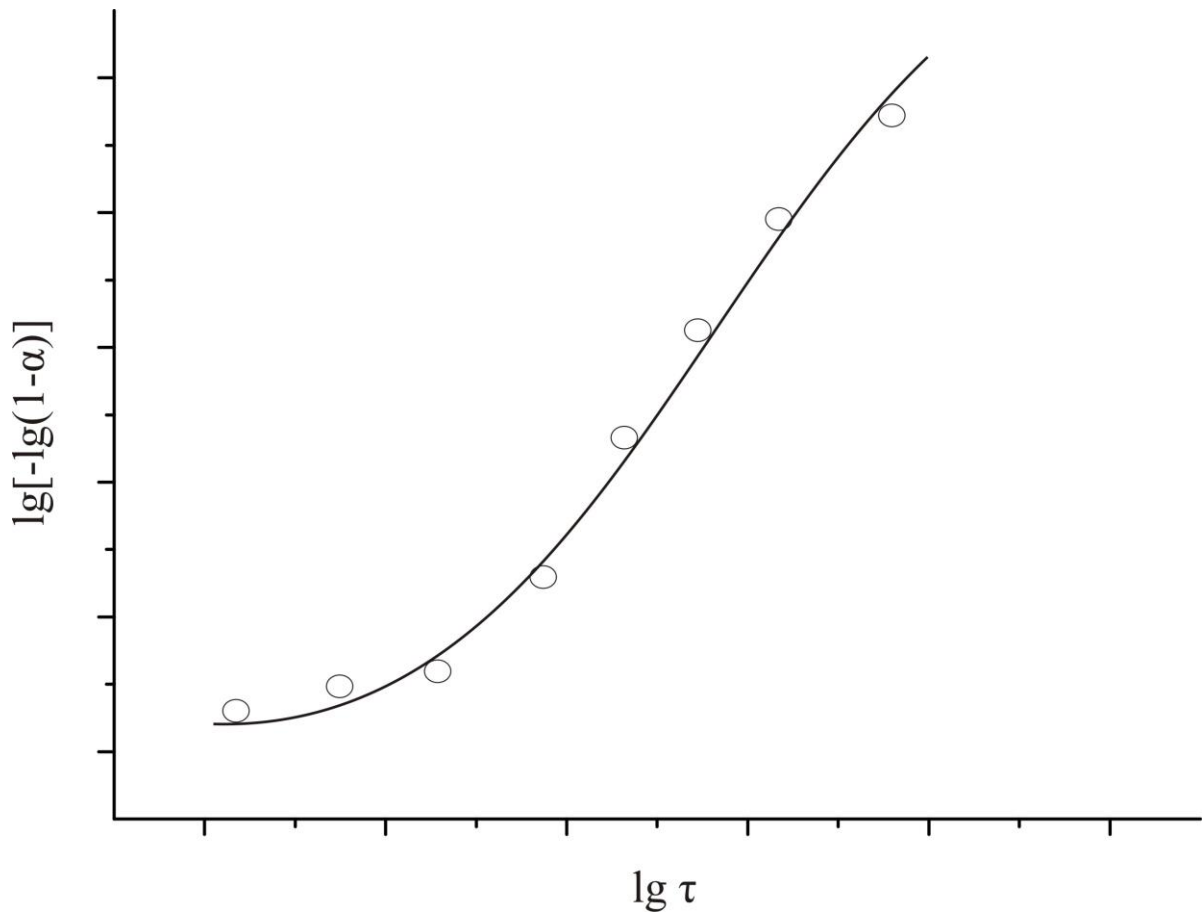


Рис. 2.2. Залежність подвійного логарифму частки прореагованих молекул від моменту часу.

2.2.ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Чи можуть у твердо фазних реакціях усі компоненти перебувати в твердому стані?
2. У яких промислових процесах використовуються твердофазні реакції?
3. Твердофазні реакції відбуваються на поверхні чи в об'ємі реагентів?
4. Чи бувають твердофазні реакції багатостадійними?
5. Які реакції називаються топохімічними?
6. Чи спостерігаються в твердо фазних перетвореннях явища дифузії або кристалізації?
7. Що називають кінетичною кривою при дослідженні твердо фазних реакцій?
8. Як впливають дефекти кристалічної поверхні на реакційну здатність реагентів?
9. Яке рівняння хімічної кінетики традиційно використовують для опису топохімічних процесів?
10. Як розраховують енергію активації для топохімічних процесів?

2.3.ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

(з єдиним правильним варіантом із чотирьох запропонованих)

- У проточному каталітичному методі газовий потік реагентів пропускається ...
 - через шар каталізатора;
 - через поверхню каталізатора ;
 - через шар продукту;
 - через шар інших реагентів.
- У проточному каталітичному методі концентрація реагентів ...
 - змінюється вздовж шару каталізатора;
 - змінюється на поверхні каталізатора;
 - не змінюється вздовж шару каталізатора;
 - змінюється в об'ємі каталізатора.
- У проточному каталітичному методі процес є
 - стаціонарним;
 - відкритим;
 - динамічним;
 - ізольованим.
- У проточному каталітичному методі мають братися ...
 - різні кількості каталізатора;
 - тільки промотори;
 - однакові кількості каталізатора;
 - тільки каталітичні отрути.
- У проточному каталітичному методі швидкості газового потоку мають бути ...
 - постійними;
 - змінними;
 - високими;
 - низькими.
- У проточному каталітичному методі знаходять ...
 - $\frac{dc}{dv}$;
 - $\frac{dc}{dt}$;
 - $\frac{da}{dv}$;
 - $\frac{da}{dt}$.
- Для знаходження константи швидкості базове рівняння ...
 - диференціюють;
 - екстраполюють;
 - інтегрують;
 - інтерполюють.
- Проточний каталітичний метод доцільно поєднувати з ...
 - графічним методом;
 - статичним методом;
 - середньоквадратичним методом;
 - імпульсним методом.

9. У проточному каталітичному методі концентрація реагентів у межах реакційного об'єму є ...
- а) слідовою;
 - б) невизначеною;
 - в) постійною;
 - г) непостійною.
10. Для проточного методу рівняння швидкості реакції можна записати як ...
- а) $W = \frac{dx}{dv} \cdot \frac{1}{t} = Kf(a);$
 - б) $W = \frac{dx}{dv} \cdot \frac{1}{t} = Kf(b);$
 - в) $W = \frac{dx}{dv} \cdot \frac{1}{t} = Kf(c);$
 - г) $W = \frac{dx}{dv} \cdot \frac{1}{t} = Kf(d).$
11. У проточному каталітичному методі інтегрування є ...
- а) високоточним;
 - б) помилковим;
 - в) недостатньо точним;
 - г) достатньо точним.
12. Що є характеристикою продуктивності каталізатора або виходу продукту в проточному пристрої на одиницю маси або об'єму каталізатора?
- а) активність каталізатора;
 - б) пасивність каталізатора;
 - в) індекс каталізатора;
 - г) коефіцієнт каталізатора.
13. Продуктивність каталізатора до константи та швидкості реакції є ...
- а) обернено пропорційною;
 - б) незначною;
 - в) не пропорційною;
 - г) пропорційною.
14. Індекс каталізатора відноситься до ...
- а) площі поверхні;
 - б) одиниці поверхні;
 - в) одиниці об'єму;
 - г) периметру поверхні.
15. Індекс каталізатора можна визначити ...
- а) каталітичним методом;
 - б) кінетичним методом;
 - в) адсорбційним методом;
 - г) абсорбційним методом.

2.4. Лабораторна робота «ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ КАЛІЙ ПЕРМАНГАНАТУ»

Мета роботи: дослідити кінетику хімічної реакції термічного розкладу калій перманганату.

Апаратурне забезпечення та методика вимірювання
Схема вимірювального устаткування наведена на рис. 2.3.

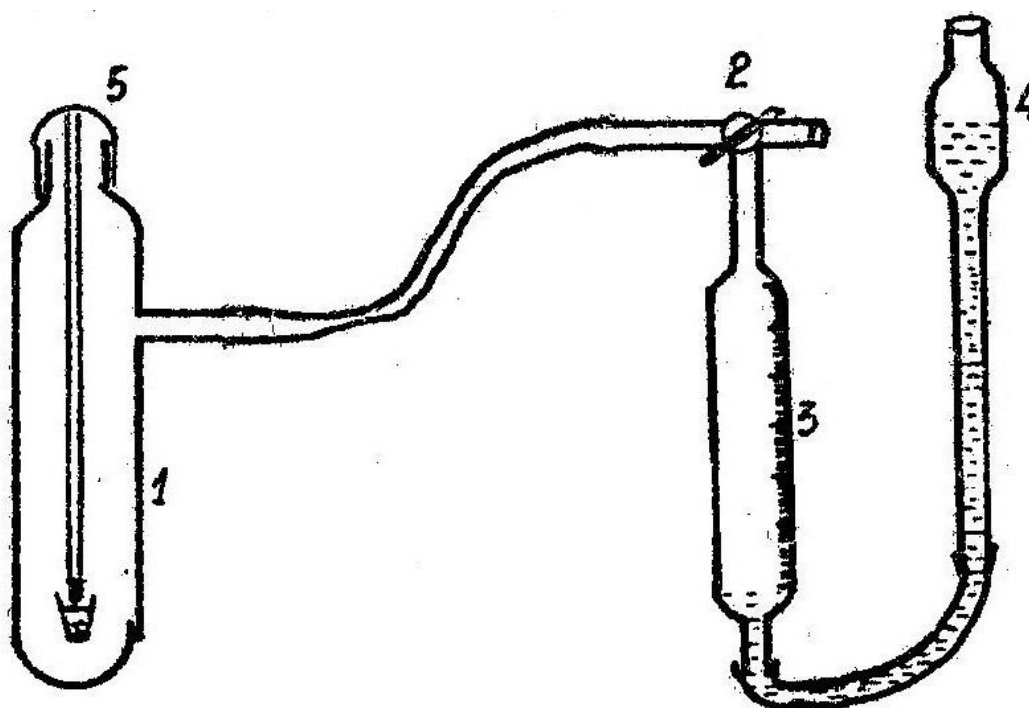


Рис. 2.3. Схема устаткування для дослідження швидкості топохімічних реакцій:

- 1 – реакційна пробірка,
- 2 – кран,
- 3 – градувальна бюретка,
- 4 – вирівнювальна посудина,
- 5 – ковпак.

Метод ґрунтується на вимірюванні об'єму кисню, який виділяється при розкладі калій перманганату за реакцією:



Термостат налаштовують на температуру, яку вказує викладач. Береться наважка калій перманганату масою 0,2–0,4 г. За допомогою крану 2 та вирівнювальної посудини 4 рівень рідини в градувальній бюретці 3

виставляють на нуль. Наважка калій перманганату, попередньо завантажена в металевий бюкс, за допомогою тонкої дротини підвішується на гачок ковпака 5 й обережно опускається в реакційну пробірку 1.

Вимірювання об'єму утвореного кисню виконують шляхом приведення рідини в бюретці 3 та зрівнювальної посудини 4 до однакового рівня. Таке вирівнювання необхідно виконувати кожні 5 хв. Якщо температура перевищить 235°C – то через кожні 2 хв. Дослід закінчують, коли об'єм протягом 10-15 хв залишається незмінним.

Після завершення дослідження бюкс витягають із реакційної пробірки, охолоджують та знову зважують. При цьому визначають зміну маси $\Delta g_{\text{екс.}}$, яка відбулась у результаті реакції. Знайдену величину $\Delta g_{\text{екс.}}$ порівнюють із теоретичною $\Delta g_{\text{теор.}}$, яку розраховують вважаючи, що KMnO_4 розкладається повністю.

Обробка результатів досліду

Результати дослідження опрацьовуються за рівнянням (2.15):

$$\alpha = \frac{V_{\tau}}{V_{\infty}}, \quad (2.15)$$

де

V_{τ} – об'єм кисню в даний момент часу;

V_{∞} – кінцевий об'єм виділеного кисню.

Розраховані величини α , $\alpha-1$ та інші записують у табл. 2.1. Далі будують графік залежності $\lg[-\lg(1-\alpha)]=f(\lg\tau)$, з якого знаходять n та розраховують $\lg K$. Результати теж записують у табл. 2.1.

Для розрахунків також використовують дані про наважки перманганату g , $\Delta g_{\text{екс.}}$, Δg_{τ} та температури $t^{\circ}\text{C}$.

Таблиця 2.1

Обробка результатів спостережень

Час від початку реакції		lgt	v_τ	$\alpha = \frac{v_\tau}{v_\infty}$	1- α	-lg(1- α)	lg[-lg(1- α)]	lgK	lgK= $\varphi(1/T)$
хв.	сек.								

Задача до лабораторної роботи 2.4.

За 4500 секунд при 225°C прореагувало 0,78 мас. часток калій перманганату, а при 240°C – 0,80 мас. часток, але протягом 300 секунд. Припускаючи, що поверхня реакції зростає за законом $S=\text{const}\cdot\tau^3$, тобто n у рівнянні (2.7) рівне чотирьом, визначте мас. частку розкладеного KMnO_4 при 215°C за 600 секунд.

2.5.ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Об'єм якої речовини вимірюють при дослідженні процесу розкладу калій перманганату?
2. Чи проводять дослідження розкладу KMnO_4 при сталих показниках об'єму рідини в бюретці?
3. Чи повністю розкладається калій перманганат у результаті проведених досліджень?
4. Як впливає температура на процес розкладу KMnO_4 ?
5. За яким законом зростає поверхня реакції при розкладі калій перманганату?
6. Яким чином вимірюється зміна концентрації реагентів у статичному методі?
7. Як розраховують швидкість реакції у статичному методі?
8. Чому в динамічному методі хімічний процес вважається стаціонарним?
9. Як розраховують константу швидкості реакції в проточному методі?
10. Якою має бути швидкість потоку реагентів у циркуляційному методі?

2.6. ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

(з єдиним правильним варіантом із чотирьох запропонованих)

- У циркуляційному каталітичному методі реакційна суміш рухається по ...
 - відкритому циклу;
 - замкнутому циклу;
 - ізолюваному циклу;
 - кінетичному циклу.
- Базова схема циркуляційного методу вимірювання швидкості реакції повинна містити ...
 - циркуляційний інтегратор;
 - циркуляційний аналізатор;
 - циркуляційне гальмо;
 - циркуляційну помпу.
- У циркуляційному каталітичному методі кількість каталізатора має бути ...
 - строго контрольованою;
 - невідомою;
 - малою;
 - великою.
- У циркуляційному каталітичному методі продукти взаємодії ...
 - не виводяться;
 - виводяться частково;
 - виводяться повністю;
 - не утворюються.
- У циркуляційному каталітичному методі зменшення прореагованих речовин ...
 - не компенсується;
 - компенсується частково;
 - компенсується повністю;
 - не спостерігається.
- Циркуляційні каталітичні методи бувають ...
 - квазібінарні;
 - квазіпроточні;
 - квазідинамічні;
 - квазістатичні.
- У циркуляційному каталітичному методі реакційна суміш ...
 - слабко перемішується;
 - добре перемішується;
 - взагалі не перемішується;
 - не взаємодіє.
- Циркуляційні каталітичні методи бувають ...
 - стаціонарні;
 - динамічні;
 - імпульсні;
 - заочні.
- У циркуляційному каталітичному методі продуктивність каталізатора відносно швидкості хімічної реакції є ...

Тема 3. Основні теорії хімічної кінетики

Теоретичні питання.

Виведення рівняння Арреніуса. Експериментальне визначення енергії активації. Метод трансформації для розрахунку енергії активації. Теорія Ліндемана–Гіншельвуда. Теорія Слейтера. Теорія Касселя. Теорія активних зіткнень для розрахунку константи швидкості бімолекулярних реакцій. Кінетика фотохімічних реакцій. Кінетика нерозгалужених ланцюгових реакцій. Кінетика розгалужених ланцюгових реакцій.

3.1. Лабораторна робота

«КІНЕТИКА ФОТОХІМІЧНОГО РОЗКЛАДУ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДУ»

Мета роботи: вивчити кінетику реакції фотохімічного розкладу гідроген пероксиду в залежності від різних факторів.

Кінетична поведінка багатьох хімічних реакцій не може описуватися рівняннями формальної кінетики. В деяких випадках ці відхилення можна пояснити наявністю кількох стадій у процесі проходження реакції або каталітичною дією продуктів взаємодії.

Тим не менше, є обширний клас реакцій, які підпорядковуються принципово інакшим кінетичним закономірностям. До таких відносяться *ланцюгові реакції*.

Поширеність ланцюгових реакцій є великою. За ланцюговим механізмом відбувається низка перетворень у рідкій фазі та більшість газофазових взаємодій. Важливі промислові процеси, наприклад, виробництво каучуку та пластмас (полімеризація або отримання моторного палива – крекінг) теж належать до ланцюгових реакцій. До таких процесів також належать спалювання палива в реактивних двигунах і двигунах внутрішнього згорання, поділ ядра Урану.

Сучасне вчення про хімічні перетворення припускає, що більшість реакцій проходить через активні проміжкові продукти. До них відносять вільні атоми та фрагменти молекул, які називають радикалами. Таке визначення проміжних продуктів незастосовне для іонних реакцій.

Природа активних проміжкових продуктів підтверджується спектроскопічними дослідженнями, завдяки яким були відкриті такі радикали як $\text{OH}\cdot$, $\text{SH}\cdot$, $\text{SO}\cdot$, $\text{CS}\cdot$ та багато інших.

В основу ланцюгової теорії закладені наступні положення:

1. Вільний радикал (як антипод молекулі) є надзвичайно активною частинкою відносно реакції з валентно-ненасиченою молекулою.
2. При реакції одновалентного вільного радикала з валентно-ненасиченою молекулою вільна валентність не зникає. У продуктах реакції обов'язково буде

знаходиться вільний радикал або кілька, здебільшого три радикали, що не суперечить правилу валентності.

3. Радикал, вступаючи у реакцію з молекулою, породжує новий радикал. Той, у свою чергу, провокує появу нового радикала і т. д. Така періодична регенерація вільних радикалів або атомів призводить до ланцюгового механізму процесу, створюючи довгий ланцюг перетворень.

Ланцюг може обірватися, якщо вільна валентність зникає. Це відбувається, коли два радикали різних ланцюгів утворюють при своєму контакті молекулу, внаслідок насичення вільних валентностей.

Таким чином, будь-яке ланцюгове перетворення складається із реакцій трьох типів:

1. Реакції зародження ланцюга. Таке перетворення потребує затрат енергії, яка може підводитися ззовні у вигляді світлової, теплової або електричної видів енергії:



2. Реакції розвитку ланцюга, тобто чергування актів взаємодії радикалів із молекулами:



3. Реакції обриву ланцюга, тобто перетворення, яке призводить до зникнення вільної валентності:



де

M – третя частинка, S – поверхня реакційної посудини.

Довжина ланцюга визначається кількістю циклів регенерації, який викликаний одним, первинно створеним радикалом. Для розвитку ланцюгів,

довжина яких іноді може досягати 10^6 , необхідний певний час. Протягом цього часу хімічна реакція відбувається дуже повільно. Час, необхідний для розвитку реакції, називається періодом індукції або періодом затримки спалаху.

Обробка результатів вимірювань

Оскільки кожна активна молекула-радикал започатковує один ланцюг, то незалежно від способу появи, швидкість реакції може бути записана як

$$W = n_0 \nu, \quad (3.9)$$

де ν – довжина ланцюга,

n_0 – кількість молекул, які зароджуються за одиницю часу.

Така реакція, після періоду індукції, необхідного для розвитку ланцюгів, протікає спокійно з поступовим зменшенням швидкості по мірі зниження вихідної концентрації, оскільки за законом діючих мас, зменшення кількості частинок знижує й число зіткнень, а відповідно й n_0 та ν .

Однак, у багатьох випадках кожна активна молекула-радикал породжує не одну, а дві або більше нових активних молекул. Це призводить до розгалуження ланцюга.

Якщо зазначене розгалуження відбувається швидко, то реакція, на відміну від простої ланцюгової, протікає не стаціонарно, а самостійно прискорюючись. При цьому при високих вихідних концентраціях досягається стадія спалаху або вибуху.

Кількісно зміна з часом швидкості розгалуженого ланцюгового процесу описується рівнянням:

$$W = Kn_0(e^{\phi t} - 1) \quad (3.10)$$

або при не занадто малих значеннях часу:

$$W = Kn_0 e^{\phi t}, \quad (3.11)$$

Де ϕ – так звана константа приросту, яка характеризує швидкість розгалуження, K – постійна величина (константа).

У залежності від значень n_0 початкова швидкість реакції може бути більшою або меншою. При достатньо малому значенні n_0 швидкість близька до нуля. В таких випадках реакцію практично неможливо зареєструвати протягом тривалого часу.

Після зазначеного періоду індукції, величину якого можна визначити як

$$\tau = 1/\varphi, \quad (3.12)$$

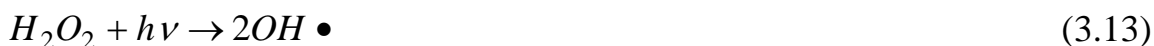
швидкість реакції стрімко наростає. Потім, досягши максимуму, внаслідок витрат компонентів реакції, її швидкість починає знижуватись.

Апаратне забезпечення та методика вимірювання

Реакція фотохімічного розкладу гідроген пероксиду належить до типових ланцюгових реакцій, які протікають за участі активних центрів-радикалів.

Механізм реакції можна представити так:

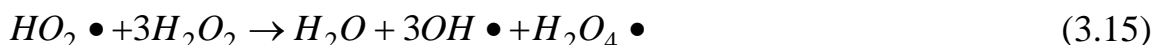
первинною реакцією, яка створює початкові активні центри, є дисоціація гідроген пероксиду під дією ультрафіолетового випромінювання:



Утворені радикали $OH \bullet$, вступаючи у взаємодію з H_2O_2 , утворюють нові активні проміжні продукти:



Радикал $HO_2 \bullet$, реагуючи з H_2O_2 , утворює ще один радикал $OH \bullet$, одночасно формуючи новий проміжний продукт $H_2O_4 \bullet$:



Активна молекула $H_2O_4 \bullet$ розпадається, виділяючи кисень:



Таким чином, повна схема розглянутого процесу може бути записана:

- | | | |
|----|--|---|
| 1. | $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH \bullet$ | Реакція виникнення активних центрів |
| 2. | $H_2O_2 + OH \bullet \rightarrow HO_2 \bullet + H_2O$ | Реакції |
| 3. | $HO_2 \bullet + 3H_2O_2 \rightarrow H_2O + 3OH \bullet + H_2O_4 \bullet$ | регенерації активних центрів |
| 4. | $H_2O_4 \bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$ | центрів |
| 5. | $OH \bullet + OH \bullet + M \rightarrow H_2O_2 + M$ | Реакції |
| 6. | $OH \bullet + HO_2 \bullet + M \rightarrow H_2O + O_2 + M$ | виснаження (зникнення) активних центрів |

Радикал $\text{HO}_2\cdot$ хімічно значно менш активний, ніж радикал $\text{OH}\cdot$. Утворення нових молекул $\text{HO}_2\cdot$ за реакцією 2 компенсує їх зниження за реакцією 3. У результаті таких перетворень концентрація $\text{HO}_2\cdot$ з початком опромінення буде зростати.

У відповідності до закону діючих мас, буде збільшуватись і швидкість реакції 3. При її проходженні знову утворюється у великій кількості дуже хімічно активний радикал $\text{OH}\cdot$, який, взаємодіючи з H_2O_2 , відтворює радикал $\text{HO}_2\cdot$. Завдяки цьому розклад гідроген пероксиду відбувається з постійним прискоренням.

Для розбавлених розчинів, розпочинаючи з певного моменту часу, спостерігається зниження швидкості. Це можна пояснити ефектом «вигорання», тобто виснаженням вихідної речовини.

Розглянута реакція фотохімічного розкладу H_2O_2 проводиться на устаткуванні, яке зображене на рис. 3.1.

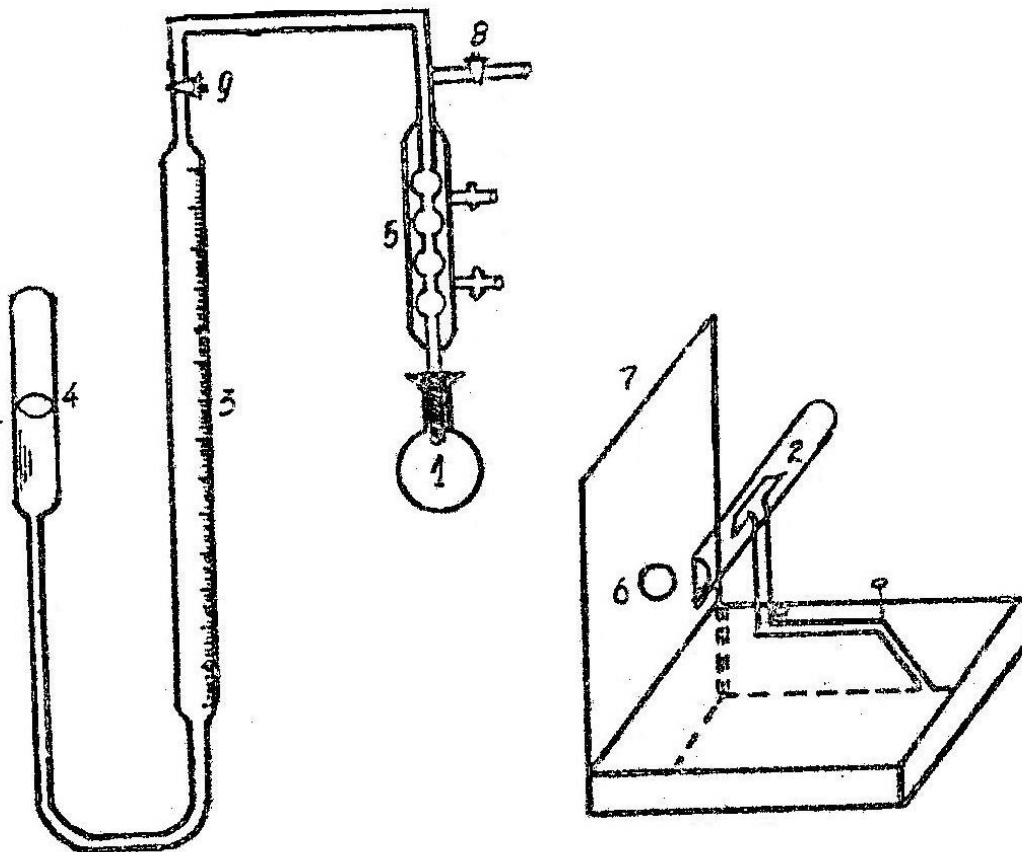


Рис. 3.1. Схема пристрою для фотохімічного розкладу гідроген пероксиду:

- 1 – кварцова колба,
- 2 – ультрафіолетова лампа,

- 3 – градуйована бюретка,
- 4 – вирівнювальна посудина,
- 5 – холодильник,
- 6 – отвір,
- 7 – захисний щит,
- 8 – кран-1,
- 9 – кран-2.

Розчин гідроген пероксиду в кварцовій колбі 1 опромінюється світлом ультрафіолетової лампи 2. Гідроген пероксид, який знаходиться в колбі, розкладається під дією випромінювання за такою реакцією:



Об'єм виділеного кисню вимірюється за допомогою градуйованої бюретки 3, яка сполучена зі зрівнювальною посудиною 4.

Перед початком роботи слід ретельно вимити кварцову колбу хромовою сумішшю та прополоснути декілька разів дистильованою водою. Потім чистим мірним циліндром необхідно налити в колбу 250 мл дистильованої води та, за вказівкою викладача, чистою та сухою піпеткою внести 2-4 мл 30 % розчину гідроген пероксиду.

Концентрація взятого пероксиду визначається титруванням калій перманганату.

Колбу треба сполучити через шліф з холодильником 5 та встановити навпроти отвору 6 захисний щит 7. Відкривши крани 8 і 9, потрібно виставити на нуль рівень рідини у вимірювальній бюретці. При цьому зрівнювальну посудину треба підняти у верхнє положення. Після цього кран 8 закривають та включають лампу.

Одночасно із включенням лампи запускають секундомір. На початку відлік об'єму виділеного кисню проводять кожні 2 хв. Коли швидкість реакції зростає, відлік слід проводити щохвилино. Дослід припиняють, після виділення 200 см³ газу. Кожен відлік виділеного газу проводиться після вирівнювання рівнів бюретки та посудини 4.

Після закінчення досліду необхідно знову ретельно вимити кварцову колбу.

Результати дослідження та наступних розрахунків записують у табл. 3.1.

Таблиця 3.1.

Обробка результатів спостережень

τ , хв	$[O_2]$, см ³	$W = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta\tau}$	$\lg W = \lg \frac{\Delta[O_2]}{\Delta\tau}$

На основі дослідних даних будують кінетичну криву $[O_2]=\varphi(\tau)$.

Графічним диференціюванням у кожен момент часу знаходять значення швидкості реакції за рівнянням: $W = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta\tau}$ (оптимально при розрахунках брати інтервали тривалістю 2 хв).

Далі будують графік залежності $W = \varphi(\tau)$.

Наступну обробку проводять у логарифмічній формі рівняння (3.11):

$$\lg W = n_0 \cdot \lg K + \frac{\varphi}{2,3} \tau. \quad (3.18)$$

Наступний графік будують у координатах $\lg W$, τ . За відрізком, який відсікається на осі ординат, визначають величину $n_0 \cdot K$, а за тангенсом кута нахилу – константу приросту φ . Далі за формулою (3.12) розраховують період індукції.

Важливо мати на увазі, що у зв'язку з виснаженням вихідної речовини в ході реакції за рівнянням (3.18) доцільно опрацьовувати тільки дані, які належать до наростаючої частини кривої швидкості процесу $W = \varphi(\tau)$.

3.2. ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Які реакції називаються ланцюговими?
2. У яких промислових процесах використовуються ланцюгові реакції?
3. Чим відрізняється вільний радикал від атома або молекули?
4. У чому полягає правило валентності при перетвореннях за участі радикалів?
5. Які перетворення обумовлюють ланцюговий механізм процесу?
6. Назвіть основні етапи ланцюгових реакцій?
7. Що таке період індукції?
8. Якою є реакція виникнення активних центрів у процесі розкладу гідроген пероксиду?
9. Які реакції регенерують активні центри в процесі розкладу H_2O_2 ?
10. Які реакції призводять до виснаження активних центрів у процесі розкладу гідроген пероксиду?

3.3 ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

(з єдиним правильним варіантом із чотирьох запропонованих)

- У проточно-циркуляційному каталітичному методі швидкість циркуляції порівняно зі швидкістю вводу-виводу газів має бути ...
 - нижчою;
 - вищою;
 - однаковою;
 - інтегрованою.
- Базова схема проточно-циркуляційного методу вимірювання швидкості реакції повинна містити...
 - циркуляційний інтегратор;
 - циркуляційний аналізатор;
 - циркуляційне гальмо;
 - циркуляційну помпу.
- У проточно-циркуляційному каталітичному методі каталізатор має контактувати з газовою сумішшю ...
 - однакового складу;
 - різного складу;
 - комбінованого складу;
 - невідомого складу.
- У проточно-циркуляційному каталітичному методі газову суміш аналізують ...
 - до та після каталізатора;
 - до каталізатора;
 - після каталізатора;
 - на каталізаторі.
- У проточно-циркуляційному каталітичному методі швидкість реакції порівняно з продуктивністю каталізатора є ...
 - пропорційною;
 - обернено пропорційною;
 - інтегральною;
 - диференційованою.
- У проточно-циркуляційному каталітичному методі швидкість реакції можна визначити за рівнянням ...
 - $W = \frac{x}{w} = K \cdot f(c);$
 - $W = \frac{x}{v} = K \cdot f(c);$
 - $W = \frac{x}{t} = K \cdot f(c);$
 - $W = \frac{x}{tv} = K \cdot f(c).$
- У проточно-циркуляційному каталітичному методі швидкість реакції можна визначити за рівнянням ...
 - $W = \frac{x}{t} = K \cdot f(a);$
 - $W = \frac{x}{t} = K \cdot f(c);$

$$\text{б) } W = \frac{x}{tv} = K \cdot f(a);$$

$$\text{г) } W = \frac{x}{tv} = K \cdot f(c).$$

8. При який концентраційних співвідношеннях реагентів можна проводити вимірювання швидкості реакції у проточно-циркуляційному методі?
- а) При низьких; в) При однакових;
б) При високих; г) При будь-яких.
9. Який метод вимірювання швидкості хімічної реакції найближчий до умов промислових контактних апаратів?
- а) Статичний; в) Циркуляційний;
б) Динамічний; г) Проточно-циркуляційний.
10. У промислових контактних апаратах переважає...
- а) горизонтальне перемішування; в) ламінарне перемішування;
б) вертикальне перемішування; г) турбулентне перемішування.
11. У проточно-циркуляційному каталітичному методі можна змінювати...
- а) конкретний тиск реагентів; в) парціальний тиск реагентів;
б) внутрішній тиск реагентів; г) зовнішній тиск реагентів.
12. Базова схема проточно-циркуляційного методу вимірювання швидкості реакції повинна містити...
- а) пробірку; в) віалу;
б) ампулу; г) реактор.

Модуль 2.

Практичне використання законів та методів хімічної кінетики Тема 4. Основні теорії хімічної кінетики. Метод активного комплексу

Теоретичні питання.

Метод активного комплексу. Термодинамічний аспект теорії активного комплексу. Ентальпія енергії активації. Вільна енергія процесу активації. Ентропія процесу активації. Графічний метод визначення енергії активації за допомогою рівняння Арреніуса. Визначення енергії активації за допомогою методу зіткнень для газових реакцій.

4.1. ДОСЛІДЖЕННЯ ШВИДКОСТІ ГІДРАТАЦІЇ ОЦТОВОГО АНГІДРИДУ МЕТОДОМ ВИМІРЮВАННЯ ПИТОМОЇ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ

Мета роботи: дослідити швидкість реакції гідратації оцтового ангідриду на основі методу вимірювання його питомої електропровідності.

У даній лабораторній роботі базовою є хімічна реакція:



Зазначена реакція вважається бімолекулярною в ацетоні або оцтовій кислоті. Однак, у розбавленому водному розчині вона протікає як реакція I-го порядку та йде практично до кінця (належить до класу псевдомомолекулярних реакцій).

Визначення швидкості зазначеної реакції не можна виконати методом простого титрування, адже оцтовий ангідрид та кислота реагують однаково. У зв'язку з цим, вимірювання доцільно проводити за зміною електропровідності суміші протягом хімічної реакції. Цей метод має додаткову перевагу, бо дозволяє неперервно спостерігати за ходом реакції без постійного відбору проб.

Електропровідність досліджуваної системи із часом значно зростає внаслідок утворення оцтової кислоти. Зменшення кількості оцтового ангідриду в процесі взаємодії також мало б впливати на зміну електропровідності внаслідок зміни в'язкості розчину. Однак, за величинами в'язкості вихідний ангідрид та продукт реакції (оцтова кислота) майже однакові. Тому в даному експерименті цим фактором впливу на електропровідність розчинів можна знехтувати.

Апаратурне забезпечення та методика вимірювання

Вимірювання виконують за допомогою обладнання для визначення електропровідності. В даному випадку можна використати компенсаційний місток Кольрауша, як одну з найпростіших електричних схем (рис. 5.1).

Досліджуваний опір визначається за рівняннями:

$$d\tau = R\tau, \quad (4.2)$$

$$1000 - \tau = R_{\text{маг}}, \quad (4.3)$$

де

$R_{\text{маг}}$ – опір магазину, $d\tau$ та $1000 - \tau$ – довжини плечей реохорда, в мм.

Ці вимірювання також можуть бути виконані за допомогою містка для вимірювань ємностей та опорів. У випадку використання для досліджень цього пристрою схема також базується на застосуванні компенсаційного містка Кольрауша. Баланс містка тут контролюється індикаторною лампою. Її чутливість може бути виміряною у широких межах шляхом вимірювання змінного опору в ланцюзі сітки цієї лампи. Живлення забезпечується від сітки змінного струму нормальної промислової частоти 50 Гц з напругою 127 В або 220 В (на корпусі приладу є перемикач на 127 В або 220 В). При роботі клему 3 треба заземлити. Посудину для вимірювання електропровідності потрібно підключати до клем з позначенням R .

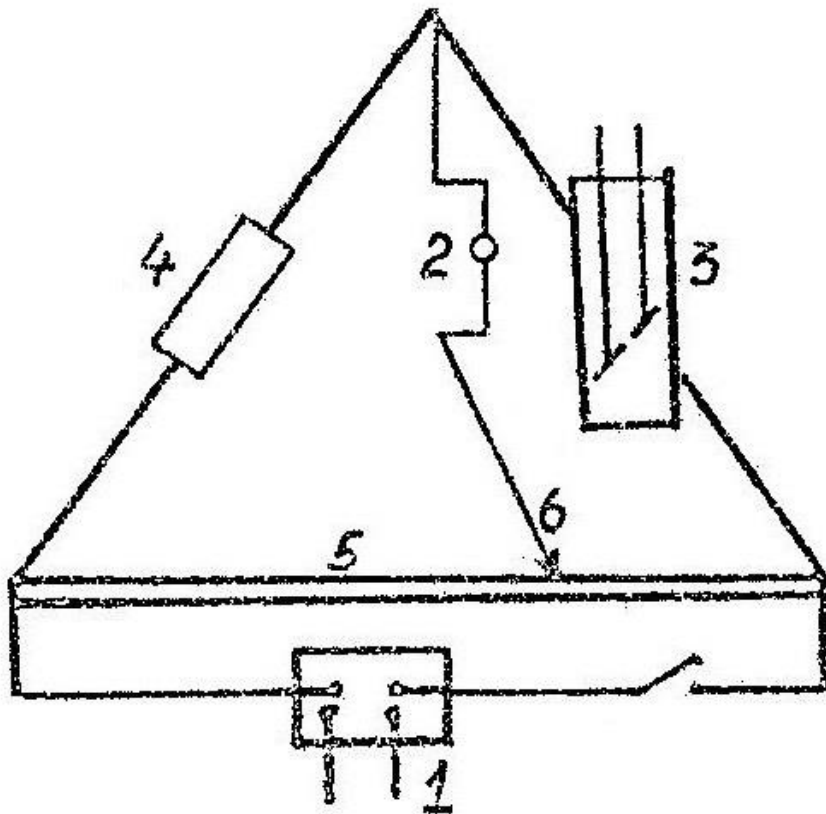


Рис. 4.1. Схема устаткування для вимірювання електропровідності водних розчинів органічних речовин:

- 1 – джерело змінного струму,
- 2 – телефон або індикатор,
- 3 – посудина з досліджуваним розчином,
- 4 – магазин опорів,
- 5 – реохорд,
- 6 – рухомий контакт.

Перемикач опору ємності встановлюють у позицію 100. При цьому виміряна величина опору рівна добутку величини показу зовнішньої шкали реохорда на 100. Решту показників перемикача виставляють на інші межі вимірювання.

Обертаючи ручку реохорда, знаходять положення рівноваги моста, при якому затемнений сектор індикаторної лампи має мати максимальну величину. Одночасно підбирають чутливість лампи за допомогою наявного для цієї мети змінного опору. При правильному підборі чутливості лампи, сяючий її сектор у момент рівноваги моста має чіткі краї й при найменшому повороті ручки реохорда чіткість втрачається (розмивається).

Вимірюваний опір рекомендується приєднувати до клем містка, не користуючись довгими та сильно закрученими провідниками, оскільки в такому

разі власні ємності можуть зробити розмитим (нечітким) і неповним затемнений сектор індикаторної лампи. Це ускладнить процес вимірювання. Більш детально з особливостями роботи з приладом можна ознайомитись у відповідній методиці роботи.

Після встановлення термостата на вказану викладачем температуру й повірки постійності температурного режиму (допустимими коливаннями температури є відхилення в межах $0,1-0,2^{\circ}\text{C}$) необхідно зібрати схему для вимірювання електропровідності.

Якщо робота виконується з містком для вимірювання ємностей та опорів, тоді потрібно включити прилад і освоїти методику роботи з ним.

Далі готують реакційну суміш. Для цього в мірну колбу на 50 мл вливають 6 мл оцтового ангідриду. Колбу наповнюють до мітки дистильованою водою. Час розчинення оцтового ангідриду фіксують за допомогою секундоміра. Середній час між початком та кінцем розчинення (при енергійному струшуванні) приймається за час початку реакції.

Посудину для вимірювання електропровідності з притертою пробкою двічі омивають реакційним розчином. Далі цю посудину заповнюють цим же розчином, але так, щоб електроди були майже повністю в рідині, залишаючи не зануреними їх кінці на $0,5-1,0$ см. Потім посудину поміщають в термостат.

Струшування посудини продовжують в термостаті протягом 3 хвилин, щоб встановився постійний температурний режим.

Одночасно при роботі з містком Кольрауша на магазині підбирають такий опір, щоб точка відсутності струму (мінімальний звук в телефонній трубці) була близькою до середини шкали реохорда. Далі всі вимірювання проводять з цим опором.

Зазначений експеримент найкраще проводити одночасно двом дослідникам. Один із них вимірює електропровідність, а другий – слідкує за секундоміром і записує його покази та реохорда.

Вимірювання слід розпочинати через 2-3 хв після початку реакції. Протягом цього часу реакційний розчин необхідно струшувати. Якщо в лабораторії температура перевищує 30°C , то проміжок часу можна дещо зменшити. Секундомір включають у момент кінця розчинення. Одночасно цей момент часу треба фіксувати за годинником.

Два-три вимірювання виконуються через 30 секунд, наступні чотири-п'ять вимірювань – через 1 хв, слідуючі два-три – через 5 хв. Потім вимірювання здійснюють через 10 хв, через 60 хв і знову через 60 хв. Незмінність показів реохорда свідчить про кінець реакції.

Результати вимірювань записують у табл. 4.1.

Таблиця 4.1.

Обробка результатів спостережень

Час на годиннику	τ , хв	dr	$1000-dr$	R_r	$\frac{1}{R_r}$	$\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_r}$	$\lg \left[\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_r} \right]$	$\lg \frac{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_r}}$	$K = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_r}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Перед записом даних у табл. 4.1 фіксують температуру в лабораторії у °С та концентрацію досліджуваного розчину.

Третя й четверта колонки не потрібні, якщо робота виконується з містком для вимірювань ємностей і опорів.

У табл. 4.1:

τ – час від початку реакції, в хв.;

dr – покази реохорда;

R_r – опір реакційного розчину;

R_∞ – опір розчину, який відповідає завершенню реакції;

R_0 – опір розчину в момент початку реакції;

K – константа швидкості реакції.

Обробка результатів вимірювань

Як зазначалось вище, досліджувана реакція належить до кінетичних реакцій першого порядку. Тому розрахунки проводять за рівнянням:

$$K = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_x}, \quad (4.4)$$

де

C_0 – початкова концентрація оцтового ангідриду, який прореагував до даного моменту часу,

$C_0 - C_x$ – концентрація оцтового ангідриду, який залишився непрореагованим до даного моменту часу,

τ – час даного вимірювання від початку реакції.

У даній роботі вважається, що збільшення електропровідності з часом пропорційне концентрації утвореної оцтової кислоти. При цьому кількість усієї утвореної кислоти пропорційна кількості введеного в розчин ангідриду. Тоді приймається, що збільшення електропровідності за весь час реакції буде пропорційним початковій концентрації оцтового ангідриду.

В даній роботі використовуються такі позначення:

E_0 – електропровідність розчину в момент початку реакції,

E_τ – електропровідність у даний момент,

E_∞ – електропровідність, яка відповідає останньому вимірюванню, коли вона вже майже не змінюється.

Тоді, враховуючи попередні позначення, можна прийти до наступних рівнянь:

$$C_0 = \text{const}(E_\infty - E_0), \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} C_0 - C_x &= \text{const}(E_\infty - E_0) - \text{const}(E_\tau - E_0) = \\ &= \text{const}(E_\infty - E_0 - E_\tau + E_0) = \text{const}(E_\infty - E_\tau) \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$R = \rho \frac{l}{s} = \rho \varphi = \frac{\varphi}{E}, \quad (4.7)$$

$$E = \frac{\varphi}{R}, \quad (4.8)$$

де

φ – постійна посудини,

ρ – питомий опір,

l – відстань між електродами,

s – поверхня електрода.

$$K = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{E_\infty - E_0}{E_\infty - E_\tau} = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{\frac{\varphi}{R_\infty} - \frac{\varphi}{R_0}}{\frac{\varphi}{R_\infty} - \frac{\varphi}{R_\tau}} = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_\tau}}. \quad (4.9)$$

Отже, розрахунки можна звести до кінцевого виразу:

$$K = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_\tau}}. \quad (4.10)$$

Величину E_0 шляхом безпосередніх експериментальних вимірювань визначити неможливо. Це пояснюється тим, що від початку реакції до першого вимірювання минає певний час. Тому E_0 знаходять екстраполяцією графічної залежності $\lg(E_\infty - E_\tau) = \varphi(\tau)$.

Значення E_τ і E_∞ можна замінити пропорційними до них величинами $\frac{1}{R_\tau}$ і

$\frac{1}{R_\infty}$ й побудувати графік $\lg\left(\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_\tau}\right) = \varphi(\tau)$.

Оскільки досліджувана реакція відноситься до реакцій першого порядку, експериментальні дані в цих координатах повинні лягати на пряму лінію. Одержану пряму залежність екстраполюють до $\tau=0$. Це дозволяє знайти величину $\lg\left(\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_\tau}\right)$, а потім R_0 (рис. 4.2).

Розрахувавши константу швидкості реакції для кожного моменту, визначають середнє її значення й порівнюють із $K_{\text{ср}}$, яку можна одержати графічним методом: за тангенсом кута нахилу прямої до осі τ на графіку $\lg\left(\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_\tau}\right) = \varphi(\tau)$.

За двома константами швидкості при двох температурах (другу константу швидкості при іншій температурі беруть від експериментаторів, які виконують аналогічні вимірювання в альтернативному температурному режимі) розраховують величину енергії активації для даної реакції E за класичним рівнянням Арреніуса–Вант-Гоффа.

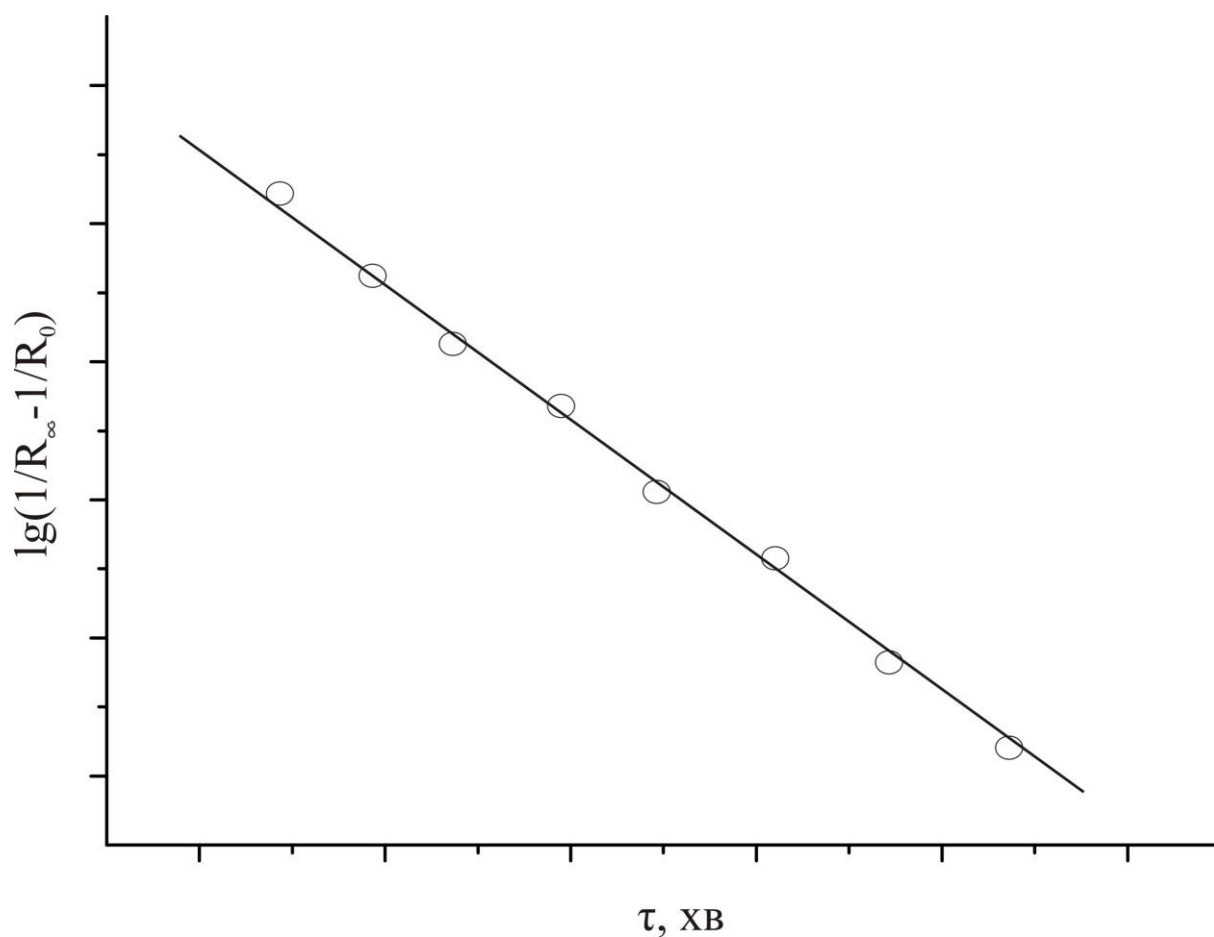


Рис. 4.2. Визначення $K_{\text{ср}}$ графічним методом.

4.2.ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Як змінюється з часом електропровідність гідратованого етанового ангідриду?
2. До якого типу провідників належить оцтовий ангідрид?
3. Яким чином фіксують точку відсутності струму при роботі з містком Кольрауша?
4. Яка речовина має вищу питому електропровідність – оцтовий ангідрид чи оцтова кислота?
5. До реакцій якого порядку відносять процес розкладу етанового ангідриду?
6. Як розрахувати продуктивність каталізатора у циркуляційному методі?
7. Яким має бути ступінь перетворення на каталізаторі в проточно-циркуляційному методі?
8. Як залежить швидкість реакції від продуктивності каталізатора в проточно-циркуляційному методі?
9. Чи доречно імпульсний мікрокаталітичний метод доповнювати методами хроматографії?
10. Яким чином можна розрахувати загальну швидкість утворення продуктів реакції?

4.3.ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

(з єдиним правильним варіантом із чотирьох запропонованих)

1. Імпульсний мікрокаталітичний метод був розроблений ...
 - а) Гіншельвудом;
 - б) Семеновим;
 - в) Емметом та Консом;
 - г) Нернстом та Магнуссоном.
2. Імпульсний мікрокаталітичний метод придатний для ...
 - а) ізотермічних умов;
 - б) неізотермічних умов;
 - в) ізобаричних умов;
 - г) неізобарних умов.
3. Імпульсний мікрокаталітичний метод придатний для ...
 - а) ізотермічних умов;
 - б) неізотермічних умов;
 - в) адіабатичних умов;
 - г) нестационарних умов.
4. Імпульсний мікрокаталітичний метод придатний для ...
 - а) ізобарних умов;
 - б) ізохорних умов;
 - в) ізотермічних умов;
 - г) ізоентропійних умов.
5. Імпульсний мікрокаталітичний метод є ...
 - а) вискоекспресним;
 - б) низкоекспресним;
 - в) стаціонарним;
 - г) нестационарним.
6. Імпульсний мікрокаталітичний метод є ...
 - а) вискоекспресним;
 - б) низкоекспресним;
 - в) низкоселективним;
 - г) вискоселективним.
7. В імпульсному мікрокаталітичному методі використовується ...
 - а) Транспортна рідина;
 - б) Транспортне тверде тіло;
 - в) Транспортний газ;
 - г) Транспортна плазма.
8. В імпульсному мікрокаталітичному методі використовується ...
 - а) незначна порція каталізатора;
 - б) значна порція каталізатора;
 - в) промотор;
 - г) інгібітор.
9. В імпульсному мікрокаталітичному методі використовується...
 - а) спектрометр;
 - б) хроматограф;
 - в) дериватограф;
 - г) спектрофотометр.

10. Імпульсний мікрокаталітичний метод застосовний при ...
- а) стаціонарних станах;
 - б) нестаціонарних станах;
 - в) стандартних станах;
 - г) нестандартних станах.
11. Імпульсний мікрокаталітичний метод дозволяє одержати відомості про ...
- а) адсорбційні характеристики каталізаторів;
 - б) кінетичні характеристики каталізаторів;
 - в) абсорбційні характеристики каталізаторів;
 - г) відновлювані характеристики каталізаторів.
12. Імпульсний мікрокаталітичний метод застосовний для...
- а) кінетичних досліджень;
 - б) термодинамічних досліджень;
 - в) стаціонарних досліджень;
 - г) нестаціонарних досліджень.

Тема 5. Методи розрахунку швидкостей реакції для гетерогенних каталітичних процесів

Теоретичні питання.

Дифузійна та кінетична області гетерогенної кінетики. Розрахунки питомої, середньої, миттєвої, лінійної та об'ємної швидкості гомогенних реакцій. Розрахунки питомої, середньої, миттєвої, лінійної та об'ємної швидкості гетерогенних реакцій. Розрахунок кінетичних параметрів для односторонньої реакції першого порядку на прикладі розкладу диметилового етеру. Розрахунок кінетичних параметрів для односторонньої реакції другого порядку на прикладі розкладу омилення естерів або реакції нейтралізації. Розрахунки за рівнянням Лейбніца. Розрахунки за методом Боденштейна–Семенова. Кінетичні розрахунки для двосторонніх та паралельних реакцій. Розрахунки констант швидкостей за методом активних зіткнень для гомогенних реакцій. Розрахунки констант швидкостей за методом перехідного стану. Порівняння розрахунків за методами активних зіткнень та перехідного стану.

5.1. КІНЕТИКА ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ ДИМЕТИЛОВОГО ЕТЕРУ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ

Мета роботи: вивчити кінетику термічного розкладу дим етилового етеру в газовій фазі, шляхом визначення константи швидкості та її залежності від початкового тиску й температури.

Апаратурне забезпечення та методика вимірювання

Кінетичні вимірювання проводять манометричним методом на суцільно запаяному скляному устаткуванні, яке схематично зображене на рис. 5.1.

На першому етапі виконання дослідження установку вакууюють за допомогою форвакуумного та дифузійного насосів. Потім кран Д на насосі закривають і в балон В запускають диметиловий етер. Нагріту до необхідної температури піч піднімають на таку висоту, щоб реактор А повністю занурився в неї. Далі кран переводять на балон, запускають етер у реактор і після досягнення вказаного викладачем тиску, кран Д закривають і включають секундомір. Момент включення секундоміру є початком відліку в даному досліді. Відліки тиску за манометром у реакторі проводять спочатку з інтервалом у дві хвилини, потім через три і п'ять хвилин, по мірі сповільнення хімічної реакції.

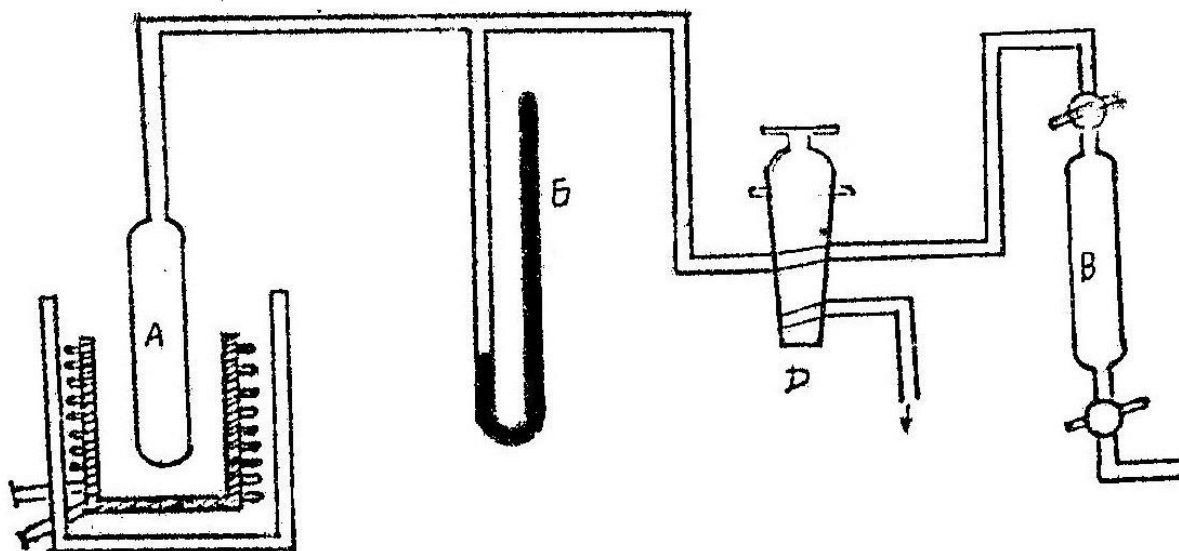


Рис. 5.1. Схема установки для дослідження реакції термічного розкладу диметилового етеру:

- А – кварцовий реактор,
- Б – вакуумметр,
- В – балон з газоподібним диметилловим етером,
- Д – дифузійний насос для створення вакууму всередині скляного устатковки.

Після закінчення відліків, піч опускають в попереднє положення, кран Д переводять на дифузійний насос і включають форвакуум.

Результати вимірювань записують в табл. 5.1.

Таблиця 5.1.

Обробка результатів спостережень

τ , хв	P_1 , мм	P_2 , мм	P_{Σ} , мм
1	2	3	4

У перший стовпчик табл. 5.1 записують покази секундоміра. У другий і третій – відліки в колінах манометра, в четвертий – тиск у даний момент часу.

Обробка результатів вимірювань

Константу швидкості розкладу етеру визначають на основі стехіометричного рівняння, яке відповідає реакції розкладу:



Оскільки відлік ведеться манометрично, то в рівнянні першого порядку:

$$K_I = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{a}{a-x} \quad (5.2)$$

доцільно замінити концентрації на тиски.

Нехай, початковий тиск позначимо через P_0 . Тиск, який відповідає розкладеній кількості етеру до моменту часу τ , запишемо через P_τ . Тоді рівняння (6.2) можна представити інакше:

$$K_I = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{P_0}{P_0 - P_\tau}. \quad (5.3)$$

Оскільки, розклад одного моль етеру призводить до збільшення кількостей моль в системі на два, то сумарно вимірюваний у досліді тиск буде рівний:

$$P_0 = P_0 + 2P_\tau, \quad (5.4)$$

а

$$P_\tau = \frac{1}{2}(P - P_0). \quad (5.5)$$

Кінцевим буде вираз:

$$K_I = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{2P_0}{3P_0 - P}. \quad (5.6)$$

Кінцева формула (5.6) є основною для всіх розрахунків даної лабораторної роботи.

Отже, використовуючи початковий тиск P_0 та тиск у системі в момент часу P_τ , можна розрахувати константи швидкості для кожного часового проміжку досліджуваної реакції.

Одержані результати записують у табл. 5.2.

Таблиця 5.2.

Обробка результатів спостережень

τ	P	$K_I = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{2P_0}{3P_0 - P}$

Далі з усіх отриманих констант розраховують середнє значення.

Перевірку правильності знайденої константи здійснюють шляхом розрахунків її величини за певними періодами визначеної частки розкладу: 1/5, 1/4, 1/3, 1/2 і т. д. від вихідної кількості етеру.

Наприклад, у випадку, коли розклалась половина всього диметилового етеру, тиск у системі буде рівним $2P_0$ і константа швидкості виражається співвідношенням:

$$K_I = \frac{2,3}{\tau^{1/2}} \lg 2. \quad (5.7)$$

Таким чином, для визначення константи достатньо мати принаймні одне значення періоду напіврозкладу. На практиці не завжди зручно використовувати саме період напіврозкладу й константу швидкості розраховують із менших періодів часу.

У табл. 5.3 наведені дані для різних періодів розкладу певних часток вихідної речовини й відповідні формули для розрахунку констант.

Таблиця 5.3.

Періоди розкладу, спостережувані тиски та відповідні формули для розрахунку константи швидкості хімічного перетворення

Період розкладу	Спостережуваний тиск	Формула для розрахунку константи
$\tau_{1/2}$	$2P_0$	$K_I = \frac{2,3}{\tau^{1/2}} \lg 2$

$\tau_{1/3}$	$5P_0/3$	$K_I = \frac{2,3}{\tau^{1/3}} \lg \frac{2}{3}$
$\tau_{1/4}$	$3P_0/2$	$K_I = \frac{2,3}{\tau^{1/4}} \lg \frac{4}{3}$
$\tau_{1/5}$	$7P_0/5$	$K_I = \frac{2,3}{\tau^{1/5}} \lg \frac{5}{4}$
$\tau_{1/6}$	$4P_0/3$	$K_I = \frac{2,3}{\tau^{1/6}} \lg \frac{6}{5}$
...
$\tau_{1/n}$	$(n+2)P_0/n$	$K_I = \frac{2,3}{\tau^{1/n}} \lg \frac{n}{n-1}$

Нижче наведені різновиди експериментальних завдань, які можна вирішувати при дослідженні розкладу диметилового етеру (обираються за вказівкою викладача заняття).

1. Визначення енергії активації термічного розкладу диметилового етеру. Для кількох температур (наприклад, 500 °С, 510 °С, 520 °С, 530 °С, 540 °С і 550 °С) за однакового початкового тиску P_0 здійснюють відповідні дослідження реакції. Далі за описаним вище шляхом розраховують середні константи мономолекулярного розкладу для кожної температури.

Розраховані величини записують в табл. 5.4.

Таблиця 5.4.

Обробка результатів спостережень

T, K	$\frac{1}{T}, K^{-1}$	K_I	$\lg K_I$

Потім будують графічну залежність та за тангенсом кута нахилу прямої визначають енергію активації:

$$E = 2,3\pi \lg \alpha. \quad (5.8)$$

2. Вивчення зміни кінетики реакції за зміною тиску.

Для кількох значень тиску (шести-восьми) в інтервалі від 300 мм рт. ст. до 400 мм рт. ст. при сталій температурі здійснюють серії кінетичних досліджень. Для кожного P_0 розраховують константи реакції першого порядку.

Результати розрахунків зводяться в табл. 5.5.

Таблиця 5.5.

Обробка результатів спостережень

P_0	$\frac{1}{P_0}$	K_I	$\frac{1}{K_I}$

За табличними даними будують дві графічні залежності $K_I = f(P_0)$ й $1/K_I = f(1/P_0)$.

Із першого графіка знаходять величину початкового тиску, при якому починається стрімке зниження константи швидкості реакції першого порядку.

З другого графіка можна з високою точністю знайти величину критичного тиску (за початком відхилення від прямої залежності). Також цей графік дозволяє знайти граничну мономолекулярну константу (за відрізком, який відсікається на осі ординат).

При значеннях тиску, які нижчі за критичний, необхідно перевірити, в якій мірі процес розкладу почав узгоджуватись із другим порядком. Для цієї мети використовують рівняння 2-го порядку:

$$K_{II} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (5.9)$$

або

$$K_{II} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{P - P_0}{3P_0^2 - P_0P} \quad (5.10)$$

Кінцевий вираз (5.10) можна застосувати, якщо замість концентрації взяти величини тиску.

За формулою (5.9) або (5.10) розраховують для певного моменту часу константу другого порядку. Одержані результати згруповують у табл. 6.6 або табл. 6.7.

Таблиця 5.6

Обробка результатів спостережень

τ	a	x	K_{II}

Таблиця 5.7

Обробка результатів спостережень

τ	P_0	P	K_{II}

Ступінь узгодженості процесу за кінетичним рівнянням реакції другого порядку визначають порівнянням одержаної константи швидкості для різних періодів часу. Також можна застосувати графічний метод. Для цього використовують рівняння

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2P_0^2 \cdot K_{II}}{P - P_0} - P_0 \cdot K_{II}. \quad (5.11)$$

Далі за визначеними експериментальними точками будують графічну залежність у координатах $\frac{1}{\tau} = f\left(\frac{2P_0^2}{P - P_0}\right)$. Ступінь лінійності буде показником близькості кінетики процесу до реакції другого порядку.

5.2. ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. На основі якого рівняння розраховують константу швидкості розкладу диметилового етеру?
2. Як визначають енергію активації для процесу термічного розкладу диметилового етеру?
3. Чи можливо узгодити процес розкладу диметилового етеру за рівнянням другого порядку?
4. Чи впливає тиск на процес розкладу диметилового етеру?
5. Чи доцільно в рівнянні першого порядку використовувати величини тиску замість концентрацій?

5.3. ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

(з єдиним правильним варіантом із чотирьох запропонованих)

1. Явище, коли до складу активного комплексу входить речовина, яка не приймає стехіометричної участі в сумарному процесі, але змінює кінетичні властивості системи, називається ...
 - а) кінетикою;
 - б) інгібітором;
 - в) промотором;
 - г) каталізом.
2. Додатковий компонент у явищі, коли до складу активного комплексу входить речовина, яка не приймає стехіометричної участі в сумарному процесі, але змінює кінетичні властивості системи, називається ...
 - а) активатором;
 - б) акцептором;
 - в) каталізатором;
 - г) донором.
3. Збільшення швидкості реакції, яка відбувається під дією каталізатора визначається ...
 - а) ефективністю каталізатора;
 - б) активністю каталізатора;
 - в) пасивністю каталізатора;
 - г) продуктивністю каталізатора.
4. Збільшення константи швидкості реакції, яке ділиться на масу каталізатора називається ...
 - а) активністю каталізатора;
 - б) питомою активністю каталізатора;
 - в) масовою активністю каталізатора;
 - г) об'ємною активністю каталізатора.
5. Властивість каталізатора змінювати напрям процесу, називається ...
 - а) активністю;
 - б) селективністю;
 - в) продуктивністю;
 - г) ефективністю.
6. Формула $S_{CH_2O} = \frac{[CH_2O]}{\sum [CH_2O + CO_2 + CO]} \cdot 100\%$ дозволяє визначити...
 - а) активність каталізатора;
 - б) питому площу каталізатора;
 - в) селективність каталізатора;
 - г) продуктивність каталізатора.

7. Формула $K = \frac{V_n \cdot [CH_2O + CO_2 + CO]}{\%CH_4 \text{ у вихідній реакційній суміші}} \cdot 100\%$ дозволяє визначити...
- а) константу рівноваги; в) кінетичну сталу;
 б) константу швидкості; г) конверсію.
8. Формула $W = \frac{V_{\text{подачі}} [CH_2O + CO_2 + CO]}{gS}$ дозволяє визначити...
- а) вагу каталізатора; в) загальну швидкість;
 б) силу каталізатора; г) лінійну швидкість.
9. Формула $L = \frac{V}{S}$ дозволяє визначити...
- а) вагу каталізатора; в) загальну швидкість;
 б) силу каталізатора; г) лінійну швидкість.
10. Формула $V = \frac{V \text{ см}^3 / c}{V_{\text{кат.}}}$ дозволяє розрахувати...
- а) об'єм каталізатора; в) об'єм реактора;
 б) об'ємну швидкість; г) об'єм реагентів.
11. При розрахунках лінійної швидкості використовується...
- а) лінійна довжина каталізатора; в) площа поперечного перерізу каталізатора;
 б) маса каталізатора; г) об'єм каталізатора.
12. При розрахунках загальної швидкості реакції використовується...
- а) активність каталізатора; в) об'єм каталізатора;
 б) продуктивність каталізатора; г) питома поверхня каталізатора.

ВИКОРИСТАНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА

1. Ершов Б.Н., Секереш К.Ю., Мельник Д.И. Методические указания к лабораторному практикуму по химической кинетике для студентов IV-VI курсов химического факультета. – Ужгород: Участок ротопринтной печати Ужгородского университета, 1989. – 34 с.
2. Голуб Н.П., Гомонай В.І., Баренблат І.О., Козьма А.А., Дзямко В.М., Мільович С.С., Стерчо І.П. Медична хімія (фізична, колоїдна та біонеорганічна хімія). Навчальний посібник до лабораторного практикуму для студентів медичного факультету. – Ужгород: Видавництво «ФОП Сабов А.М.», 2017. – 104 с.
3. Гомонай В.І., Гомонай О.В. Фізична хімія. Частина II. Хімічна кінетика. Каталітичні реакції. Фізико-хімія поверхневих явищ. Фото- та радіаційно-хімічні процеси. Електрохімія. Ужгород: Мистецька лінія, 2003. – 479 с.

ДЛЯ ПОДАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ ПОДАТОК

Навчальне видання

Козьма Антон Антонович
Голуб Неля Петрівна

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ
ЗІ СПЕЦКУРСУ «ХІМІЧНА КІНЕТИКА»**
для студентів ОС «Бакалавр»
(спеціальність 102 Хімія та
спеціальність 014.06 Середня освіта. Хімія)

У редакції авторів

Підписано до друку 28.11.2023 р. Формат 60x90/16
Папір друкарський. Друк різнографічний.
Наклад 100 прим.

***Розтиражовано з готових оригінал-макетів
ПП Роман О.І.
м. Ужгород, пл. Ш.Петефі, 34/1
Тел.: 050 977 16 56***