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

КОЗЬМА А.А., ГОЛУБ Н.П.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ

З КУРСУ «СУЧАСНИЙ КАТАЛІЗ»

для студентів ОС «Магістр»

(спеціальність 102 Хімія)

Ужгород-2024

УДК 544.47 (076-5)
К59

Козьма А.А., Голуб Н.П. Методичні вказівки до лабораторного практикуму з курсу «Сучасний каталіз» для студентів ОС «Магістр» (спеціальність 102 Хімія). Ужгород: ПП Роман О.І., 2024. 84 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:
Лендєл Василь Георгійович – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри органічної хімії, директор Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет»;
Дзямко Віталій Михайлович – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії 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 №10 від 29.04.2024 р.).

© Козьма А.А., Голуб Н.П., 2024
© ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 2024

ЗМІСТ

Модуль 1. ОСНОВИ СУЧАСНОГО КАТАЛІЗУ 5
Тема 1. Вступ. Предмет сучасного каталізу 5
Дослідження фізико-хімічних параметрів сучасних каталізаторів 5
Лабораторна робота №1 «Визначення густини масивного твердого каталізатора методом гідростатичного зважування» 6
Лабораторна робота №2 «Визначення густини подрібненого каталізатора пікнометричним методом» 8
Лабораторна робота №3 «Визначення насипної густини подрібненого каталізатора методом пурки» 10
Лабораторна робота №4 «Визначення пористості та частки пустот і пор у твердих однорідних й неоднорідних каталізаторах» 12
Лабораторна робота №5 «Визначення питомої поверхні сонокаталізатора методом вимірювання ізотерм адсорбції поверхнево-активної речовини» 13
Питання до методик лабораторних робіт 15
Тестові завдання 16
Теоретичні питання для самоконтролю 18
Тема 2. Сучасний гомогенний та квазігомогенний каталіз 19
Лабораторна робота №6 «Одержання квазігомогенних аргентумвмісних колоїдних частинок для потенційного нанокаталітичного застосування» 19
Питання до методики лабораторної роботи 21
Тестові завдання 22
Теоретичні питання для самоконтролю 24
Тема 3. Фотокаталіз 25
Лабораторна робота №7 «Дослідження фотокаталітичного відновлення метиленового блакитного» 25
Лабораторна робота №8 «Дослідження фотокаталітичного окиснення родаміну Б» 29
Питання до методик лабораторних робіт 31
Тестові завдання 32
Теоретичні питання для самоконтролю 34
Тема 4. Ензимний та альтернативний (неензимний) каталіз 35
Лабораторна робота №9 «Гідроліз полісахариду під дією ензимів» 35
Питання до методики лабораторної роботи 36
Тестові завдання 37
Теоретичні питання для самоконтролю 39
Модуль 2. ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ 40
Тема 5. Сучасні теорії гетерогенного каталізу 40
Кількісне визначення елементарних складових каталізаторів за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії 40
Суть методу атомно-абсорбційної спектроскопії 41

Лабораторна робота №10 «Кількісне визначення вмісту міді в складних гетерогенних каталізаторах методом атомно-абсорбційної спектроскопії» 42
Лабораторна робота №11 «Кількісне визначення вмісту нікелю в каталізаторі Ренея методом атомно-абсорбційної спектроскопії» 44
Питання до методик лабораторних робіт 45
Тестові завдання 46
Теоретичні питання для самоконтролю 48
Тема 6. Сучасний гетерогенний каталіз 49
Лабораторна робота №12 «Дослідження гетерогенного каталітичного розкладу калій хлорату» 49
Питання до методики лабораторної роботи 53
Тестові завдання 54
Теоретичні питання для самоконтролю 56
Тема 7. Сучасний термокаталіз 57
Лабораторна робота №13 «Вивчення термостимульованого процесу розкладу тіосульфатної кислоти» 57
Лабораторна робота №14 «Вивчення адсорбції органічної кислоти на вугільному сонокаталізаторі» 59
Питання до методик лабораторних робіт 61
Тестові завдання 62
Теоретичні питання для самоконтролю 64
Тема 8. Синтези сучасних каталізаторів 65
Лабораторна робота №15 «Синтез ферум(II)фосфатного каталізатора» 65
Лабораторна робота №16 «Синтез кобальт(II)фосфатного каталізатора» 66
Лабораторна робота №17 «Синтез нікель(II)фосфатного каталізатора» 67
Лабораторна робота №18 «Дослідження процесу дегідратації кристалогідратного ферум(II)фосфатного каталізатора» 67
Лабораторна робота №19 «Дослідження процесу дегідратації кристалогідратного кобальт(II)фосфатного каталізатора» 69
Лабораторна робота №20 «Дослідження процесу дегідратації кристалогідратного нікель (II)фосфатного каталізатора» 70
Питання до методик лабораторних робіт 71
Тестові завдання 72
Теоретичні питання для самоконтролю 75
ВИКОРИСТАНА ТА РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА 76

Модуль 1.
ОСНОВИ СУЧАСНОГО КАТАЛІЗУ
Тема 1. Вступ. Предмет сучасного каталізу

Програмні питання

1. Предмет і завдання сучасного каталізу, його структура та практичне значення.
2. Основні розділи сучасного каталізу як важливої складової фізичної хімії та суміжних дисциплін: каталізу в енергетиці та екології, каталізу в промисловості, фізичної хімії каталізаторів.
3. Методи дослідження сучасних каталізаторів: теоретичні та експериментальні.
4. Історичний огляд розвитку каталізу.
5. Практичне значення сучасних каталізаторів у хімічній промисловості, енергетиці, охороні навколишнього середовища, науках про функціонування людського організму та ін.

Дослідження фізико-хімічних параметрів сучасних каталізаторів

Густина ρ або d (питома маса або об'ємна маса) є важливою фізико-хімічною властивістю каталізаторів, яка характеризує їх чистоту. На практиці використовують кілька видів густини твердих (гетерогенних) каталізаторів: дійсної (істинної) та уявної (наближеної або теоретичної).

При дослідженнях дійсної густини пори каталізатора заповнюються певною стандартною рідиною (дистильованою водою або толуеном), тому не враховується вплив порожнин або пустот у структурі каталізатора на його густину. Дійсну густину подрібнених каталізаторів переважно визначають пікнометричним методом. Заповнення внутрішніх порожнистих каналів стандартною рідиною досягається тривалим кип'ятінням або вакуумуванням каталізатора.

Густину масивних монолітних сплавів та бездефектних монокристалів визначають гідростатичним зважуванням або методом Архімеда. Гідростатична густина таких зразків наближається до дійсної густини. Однак, якщо досліджується масивний каталізатор з розвиненою пористою структурою, то величина його гідростатичної густини буде ближчою не до дійсної, а до уявної густини. Оскільки в методі гідростатичного зважування досліджуваний зразок нетривалий час перебуває в середовищі стандартної рідини та не піддається кип'ятінню або вакуумуванню, то пори каталізатора не заповнюються рідиною.

У промислових каталітичних процесах також використовують величину насипної густини каталізатора. Це різновид уявної густини. При визначенні насипної густини враховується загальний об'єм подрібненого твердого каталізатора разом із порами та пустотами. Насипну густину визначають методом пурки. Загальну частку пустот та пор (як у міжзерновому просторі, так

і у внутрішній структурі зерен) каталізатора розраховують за різницею між насипною (уявною) та пікнометричною (дійсною) густинами.

Для однофазних твердих каталізаторів (монометалічних зразків, стехіометричних сполук або твердих розчинів на їх основі) також визначають рентгенівську (теоретичну або розрахункову) густину, що потребує використання рентгенівських дифрактометрів. Ренгенівська густина розраховується внаслідок здійснення рентгенівського фазового аналізу. Спочатку потрібно ідентифікувати однофазний зразок за його рефлексами на рентгенівській дифрактограмі. Потім за величинами подвійних кутів рентгенівського відбивання при певних значеннях *hkl* визначаються кристалічні параметри та об'єм елементарної комірки. Далі через об'єм та кількість формульних одиниць елементарної комірки розраховується теоретична густина зразка. Однак рентгенівський метод не дозволяє виявити атомні вакансії, пори або інші структурні дефекти, тому, як правило, рентгенівська густина є ближчою до уявної та завищеною порівняно з пікнометричною (дійсною) густиною. У випадку кількафазних твердих каталізаторів (складних сплавів чи композиційних матеріалів) визначення рентгенівської густини є більш складною задачею, вирішення якої характеризується нижчою точністю.

З додатковими відомостями стосовно визначень густини різних зразків можна ознайомитись у джерелах [1-3].

Лабораторна робота №1
«Визначення густини масивного твердого каталізатора методом гідростатичного зважування»

Мета роботи: освоїти експериментальну методику визначення густини масивного твердого каталізатора за методом гідростатичного зважування.

Матеріали та обладнання: масивний твердий каталізатор, дротинка з гачком або корзинка для розміщення зразка та прикріплення його до ваг, лабораторні ваги, скляний стакан, стандартна рідина (дистильована вода), термометр.

Метод гідростатичного зважування ґрунтується на законі Архімеда. Досліджуване тверде тіло (каталізатор гетерогенних процесів) зважують на повітрі, а потім у стандартній рідині – дистильованій воді, толуені або ін. Маса зразка в повітрі є вищою від його маси в рідині. Різниця між цими масами рівна масі m_p витісненої тілом рідини. Знаючи густину рідини $\rho_р$ за температури експерименту можна визначити її об'єм V_p:

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p}. \qquad (1.1)$$

Об'єм витісненої рідини V_p рівний об'єму зануреного каталізатора $V_{кат}$. Визначивши масу каталізатора у повітрі $m_{кат}$ можна розрахувати його густину $\rho_{кат}$:

$$\rho_{кат} = \frac{m_{кат}}{V_{кат}}. \qquad (1.2)$$

Хід виконання роботи

Отримати від керівника лабораторного заняття масивний каталізатор розмірами від кількох міліметрів до кількох сантиметрів. Зважити його на повітрі, а потім у стандартній рідині. Масу зразка визначити на лабораторних вагах, закріпивши каталізатор на гачку або помістивши його в спеціальну корзинку. Потім занурити зразок із корзинкою в стакан з рідиною. Зважити зразок у стандартній рідині. При цьому треба слідкувати, щоб каталізатор був повністю занурений у рідину та не торкався стінок стакана. Визначити об'єм досліджуваного каталізатора $V_{кат}$ через різницю його мас у повітрі $m_{кат}$ та в рідині й густину стандартної рідини. Точне значення густини дистильованої води (стандартної рідини) можна брати із таблиці 1.1, попередньо визначивши термометром її температуру. Потім розрахувати густину досліджуваного каталізатора за формулою (2).

Вимірювання проводять п'ять разів. Із п'яти результатів обирають три (здебільшого нехтують найбільшим та найменшим значеннями), які найменше відрізняються між собою та розраховують для них середнє значення. Середня величина вважається найбільш точною.

Таблиця 1.1.

Залежність густини води від температури [3]

t, °C	ρ, г/см^3	t, °C	ρ, г/см^3
18,0	0,9986	22,0	0,9978
18,5	0,9985	22,5	0,9977
19,0	0,9984	23,0	0,9976
19,5	0,9983	23,5	0,9974
20,0	0,9982	24,0	0,9973
20,5	0,9981	24,5	0,9972
21,0	0,9980	25,0	0,9971
21,5	0,9979	25,5	0,9965

Лабораторна робота №2
«Визначення густини подрібненого каталізатора пікнометричним методом»

Мета роботи: освоїти експериментальну методику визначення густини подрібненого каталізатора пікнометричним методом.

Матеріали та обладнання: твердий каталізатор, агатова ступка з товкачем, каліброване сито, пікнометр, фільтрувальний папір, калька, дистильована вода або толуен, вакуумний насос або водяна баня, електронагрівач, термометр, лабораторні ваги.

Чимало гетерогенних каталізаторів (у гранульованому або зернистому вигляді) можуть мати пористу будову: порожнини різного розміру та форми або навіть розвинену мережу порожнистих каналів. Це сильно впливає на внутрішню поверхню твердих каталізаторів та їх густину. Для таких зразків використовують пікнометричний метод, який дозволяє з високою точністю визначати їх дійсну (істинну) густину. У зазначеному методі використовують пікнометри – калібровані скляні посудини місткістю від 1 $см^3$ до 100 $см^3$ [2]. Точний об'єм пікнометрів визначають зважуванням з водою або толуеном.

Хід виконання роботи

Отримати від керівника лабораторного заняття твердий каталізатор пористої структури. Подрібнити каталізатор у агатовій ступці. Просіяти подрібнений зразок крізь каліброване сито, отримане від керівника заняття.

Добре вимити та просушити пікнометр. Зважити сухий пікнометр.

Заміряти температуру дистильованої води (стандартної рідини). Залити в пікнометр воду до відмітки. Краплі води вище відмітки прибрати фільтрувальним папером. Зважити пікнометр з водою.

Вилити воду з пікнометра. Зважити мокрий пікнометр.

За допомогою кальки, яка запобігає потраплянню та прилипанню частинок зразка вище відмітки, засипати подрібнений каталізатор на дно пікнометра. Речовини має бути стільки, щоб дно пікнометра вкрилось шаром товщиною в 1-2 зерна [2]. Іншим орієнтиром стосовно маси досліджуваної речовини слугує наступне співвідношення. Якщо пікнометр має об’єм 5 мл, то наважка досліджуваної речовини, яка поміщається в нього, має бути близькою до 0,5 грам. Якщо пікнометр має об’єм 50 мл, то наважка має бути близькою до 5 грам [3]. Пікнометр з наважкою зважують.

Пікнометр з наважкою залити дистильованою водою приблизно на 2/3 від його ємності. Далі пікнометр вакуумують вакуумним насосом (час від часу струшуючи пікнометр з твердою наважкою) або кип’ятять. Тривалість термообробки може коливатись від 10 хв до 60 хв. Необхідний час залежить від природи досліджуваного каталізатора та вказується керівником заняття. Вакуумуванням або кип’ятінням досягають повного видалення повітря з

порожнин та заповнення їх стандартною рідиною. Одним із опосередкованих критеріїв повного видалення повітря є рівномірна осілість твердої речовини на дні пікнометра. При цьому дистильована вода над речовиною стає повністю прозорою. Після вилучення повітря пікнометр з наважкою та водою охолодити до кімнатної температури, долити дистилятом до відмітки та зважити.

Пікнометричну густину ρ_i твердого каталізатора розраховують за формулою [2]:

$$\rho_i = \frac{\rho_{n.p.} \cdot \mathrm{g}}{\mathrm{M}_1 - (M_2 - g)}, \qquad (2.1)$$

де

$\rho_{n.p.}$ – густина пікнометричної рідини при кімнатній температурі (величину можна взяти з таблиці 1 попередньої лабораторної роботи),

g – наважка твердого каталізатора,

M_1 – маса пікнометра з рідиною,

M_2 – маса пікнометра з рідиною та наважкою.

Вимірювання проводять п’ять разів. Із п’яти результатів обирають три (здебільшого нехтують найбільшим та найменшим значеннями), які найменше відрізняються між собою та розраховують для них середнє значення. Середня величина вважається найбільш точною.

Лабораторна робота №3
«Визначення насипної густини подрібненого каталізатора методом пурки»

Мета роботи: освоїти експериментальну методику визначення насипної густини подрібненого каталізатора методом пурки.

Матеріали та обладнання: твердий каталізатор, агатова ступка з товкачем, каліброване сито, стандартизована пурка, електронні ваги.

При дослідженні каталітичних властивостей нерухомого шару подрібненого каталізатора використовується його насипна густина [4]:

$$\tau = \frac{g}{V \cdot \rho_{нас}}, \qquad (3.1)$$

де
τ – час контакту реагентів із каталізатором,
g – маса каталізатора,
V – швидкість потоку газової суміші,
$\rho_{нас}$ – насипна густина каталізатора.

Насипна густина $\rho_{нас}$ – це відношення маси сипучого каталізатора до його об'єму в умовах вільної засипки. В лабораторних умовах $\rho_{нас}$ визначають за допомогою пурки [3].

Хід виконання роботи

Отримати від керівника лабораторного заняття твердий каталізатор. Подрібнити каталізатор у агатовій ступці. Просіяти подрібнений зразок крізь каліброване сито, отримане від керівника заняття.

Зважити пустий мірний циліндр (елемент конструкції пурки). Зібрати пурку згідно інструкції. Завантажувальний циліндр наповнити подрібненим каталізатором. Відкрити засув, що дозволить пересипатись каталізатору в циліндр-наповнювач. Зняти порожній завантажувальний циліндр. Вийняти ніж із мірного циліндра. Каталізатор разом із падаючим дном переміститься в мірний циліндр. Потім зважити мірний циліндр, наповнений каталізатором [2, 3].

Об'єм мірного циліндра $V_{м.ц.}$ визначити за формулою (3.2) [3]:

$$V_{м.ц.} = 0{,}25 \cdot \pi \cdot l \cdot \mathrm{d}^2, \qquad (3.2)$$

де
l – висота мірного циліндра,
d – діаметр мірного циліндра.

Насипну густину визначити за формулою (3.3) [2]:

$$\rho_{нас} = \frac{M_2 - M_1}{V_{м.ц.}}, \qquad (3.3)$$

де
M_1 – маса пустого мірного циліндра,
M_2 – маса мірного циліндра з каталізатором.

Вимірювання проводять п’ять разів. Із п’яти результатів обирають три (здебільшого нехтують найбільшим та найменшим значеннями), які найменше відрізняються між собою та розраховують для них середнє значення. Середня величина вважається найбільш точною.

Лабораторна робота №4
«Визначення пористості та частки пустот і пор у твердих однорідних й неоднорідних каталізаторах»

Мета роботи: навчитись розраховувати пористість твердого однорідного каталізатора та частку пустот і пор твердого неоднорідного каталізатора за попередньо одержаними експериментальними даними.

Хід виконання роботи

Здійснити пікнометричне визначення дійсної густини $\rho_{пікн}$ твердого однорідного (монометалічного або стехіометричного складу) каталізатора згідно методики до лабораторної роботи №2.

Для цього ж каталізатора отримати від керівника заняття рентгенівську дифрактограму. Здійснити рентгенівський фазовий аналіз, розрахувавши об'єм елементарної комірки та теоретичну (рентгенівську) густину $\rho_{рент}$ зразка.

Розрахувати пористість $П$ (у частках та відсотках) твердого однорідного каталізатора за формулою (4.1) [5]:

$$П = 1 - \frac{\rho_{пікн}}{\rho_{рент}}. \qquad (4.1)$$

Здійснити пікнометричне визначення дійсної густини $\rho_{пікн}$ твердого неоднорідного (багатофазного матеріалу) каталізатора згідно методики до лабораторної роботи №2. Для цього ж каталізатора визначити насипну (уявну) густину $\rho_{нас}$ (для умов певної зернистості, контрольованих каліброваним ситом) згідно методики до лабораторної роботи №3.

Розрахувати частку пустот та пор у твердому неоднорідному каталізаторі за формулою (4.2):

$$Ч_{П-П} = 1 - \frac{\rho_{нас}}{\rho_{пікн}}. \qquad (4.2)$$

Лабораторна робота №5
«Визначення питомої поверхні сонокаталізатора методом вимірювання ізотерм адсорбції поверхнево-активної речовини»

Величина питомої поверхні відноситься до важливих фізико-хімічних характеристик сучасних каталізаторів [6-8]. Зміна площі питомої поверхні каталізатора має суттєвий вплив на перебіг каталітичних реакцій [9].

Різновидом сучасного каталізу є сонокаталіз, який відбувається під дією кавітаційного поля [7]. В ролі ефективного сонокаталітичного покриття використовується активоване вугілля [7, 10]. У даній лабораторній роботі досліджується питома поверхня активованого вугілля як сучасного сонокаталізатора.

Мета роботи: освоїти експериментальну методику визначення питомої поверхні сонокаталізатора методом вимірювання ізотерм адсорбції поверхнево-активної речовини.

Матеріали та обладнання: активоване вугілля (сонокаталізатор), ряд розчинів різної концентрації нормального бутилового спирту (поверхнево-активна речовина), прилад Ребіндера, твердий каталізатор, агатова ступка з товкачем, каліброване сито, стандартизована пурка, електронні ваги.

Хід виконання роботи

Зміна концентрації поверхнево-активної речовини в розчині, яка відбувається при адсорбції, може бути визначена методом вимірювання поверхневого натягу. В приладі Ребіндера визначають поверхневий натяг ряду розчинів нормального бутилового спирту різної концентрації, починаючи з вимірювання найбільш розведених. На основі одержаних даних будують ізотерму поверхневого натягу σ=f(C) [11].

Після цього поміщають по 30 мл кожного розчину в колбу з притертим корком, в якій вже знаходиться наважка активованого вугілля – 2 г. Розчини збовтують і після відстоювання вугілля (через 1,5–2 години) визначають їх поверхневий натяг. За ізотермою поверхневого натягу визначають концентрацію бутилового спирту після адсорбції і за різницею знаходять кількість бутилового спирту, адсорбовану наважкою вугілля. Кількість бутилового спирту Г, адсорбовану 1 г вугілля розраховують за формулою (5.1):

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \qquad (5.1)$$

де

m – наважка вугілля;

V – об’єм розчину, налитого в колбу;

C_0 – вихідна концентрація бутилового спирту;
C – рівноважна концентрація.

Для розрахунку площі, яку займає одна молекула в адсорбційному шарі, необхідно знати Γ_∞. Останнє можна розрахувати також графічним методом, користуючись рівнянням Ленгмюра, яке перетворюють слідуючим чином:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{\kappa C}{\kappa C + 1}; \tag{5.2}$$

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{\kappa C + 1}{\kappa \Gamma_\infty} = \frac{C}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\kappa \Gamma_\infty}, \tag{5.3}$$

де
Γ_∞ – величина адсорбції при повному насиченні шару;
K – стала, яка характеризує спорідненість адсорбованої речовини до поверхні адсорбента.

$$\frac{1}{\Gamma_\infty} = a = const; \tag{5.4}$$

$$\frac{1}{\kappa \Gamma_\infty} = b = const; \tag{5.5}$$

$$\frac{C}{\Gamma} = aC + b. \tag{5.6}$$

Крайній вираз є рівнянням прямої типу $y=ax+b$.

Для того, щоб знайти Γ_∞, на осі абсцис відкладають значення концентрації C, а на осі ординат – величини C/Γ, визначені з рівняння Гіббса, і з'єднують одержані точки прямою. Тангенс кута α, що утворюється даною прямою з віссю абсцис, рівний $1/a$, тобто Γ_∞, а відрізок, що відсікається від осі ординат, виражає собою величину $1/\kappa\Gamma_\infty$. Якщо позначити число молекул, які покривають 1 см^2 поверхні в насиченому адсорбованими молекулами шарі, через N_0, то очевидно, знаючи адсорбцію Γ_∞, можна розрахувати площу q, яка припадає на одну молекулу [11]:

$$N_0 = N_A \Gamma_\infty; \tag{5.7}$$

$$q = \frac{1}{N_0} = \frac{1}{N_a \Gamma_\infty}, \tag{5.8}$$

де

N_A – число Авогадро.

Γ_∞ визначають у моль бутилового спирту на 1 г вугілля. Знаючи Γ_∞ і площу q, яку займає одна молекула бутилового спирту при адсорбції можна розрахувати величину питомої поверхні активованого вугілля S:

$$S = N_A q \Gamma_\infty . \qquad (5.9)$$

ПИТАННЯ ДО МЕТОДИК ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

1. Чим відрізняється істинна густина від уявної?
2. Яким методом здебільшого визначають істинну густину каталізатора?
3. Чи дозволяє рентгенівський фазовий аналіз визначити істинну густину каталізатора?
4. Що таке насипна густина?
5. Чи придатний метод гідростатичного зважування для визначення істинної густини твердого каталізатора з канальною структурою?
6. З якою метою тверді каталізатори піддають кип'ятінню або вакуумуванню в методі пікнометричного визначення густини?
7. Які формули використовують у методі пурки для визначення насипної густини?
8. Як визначити пористість твердого каталізатора?
9. Що таке сонокаталіз?
10. З якою метою використовують поверхнево-активні речовини при визначенні питомої поверхні сонокаталізатора?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

(з єдиним правильним варіантом відповіді з чотирьох запропонованих)

1. Який процес відноситься до сучасного каталізу?
   а) окиснення аміаку на паладієвих каталізаторах;
   б) розклад гідроген пероксиду на золоті;
   в) камерний спосіб синтезу сульфатної кислоти;
   г) Дікон-процес для одержання хлору.

2. До високоактивних металевих каталізаторів не належать ...
   а) нанорозмірні агрегати;
   б) малі кластери;
   в) атоми;
   г) іонізовані частинки.

3. До високоактивних металевих каталізаторів не належать ...
   а) окисно-відновні продукти;
   б) атоми;
   в) малі кластери;
   г) нанорозмірні агрегати.

4. При дослідженні сучасних каталізаторів використовують ...
   а) атомну наноскопію;
   б) атомну мікроскопію;
   в) електронну наноскопію;
   г) електронну мікроскопію.

5. Якого походження термін "нано"?
   а) англійського;
   б) грецького;
   в) латинського;
   г) мови есперанто.

6. Який розмірний діапазон частинок вивчається в нанокаталізі?
   а) 1-100 ангстрем;
   б) 1-100 пм;
   в) 1-100 нм;
   г) 1-100 ппм.

7. Який розмірний діапазон частинок вивчається в нанокаталізі?
   а) 1-100 нм;
   б) 10-100 нм;
   в) 1-1000 нм;
   г) 10-1000 нм.

8. Каталітичні наносистеми є ...
   а) нерівноважними;
   б) рівноважними;
   в) ідеальними розчинами;
   г) масивними матеріалами.

9. Уперше моношарові наноплівки були одержані за методом ...
   а) Дюкло;
   б) Траубе;
   в) Ленгмюра;
   г) Гіббса.

10. Висока хімічна активність наночастинок обумовлена ...
   а) нестачею вільної енергії;
   б) надлишковою вільною енергією;
   в) надлишковою зв'язаною енергією;
   г) нестачею зв'язаної енергії.

11. З якою речовиною не взаємодіє наноалюміній?
   а) O_2;
   б) H_2O;
   а) O_2;
   б) H_2O;

12. Що означає термін "фрактал"?
   а) єдиний;
   б) цілісний;
   в) спільний;
   г) фрагментований.

13. Яких n-вимірних об'єктів не буває?
   а) 0D;
   б) 0,5D;
   в) 1D;
   г) 2D.

14. Яких n-вимірних об'єктів не буває?
   а) -1D;
   б) 0D;
   в) 1D;
   г) 2D.

15. Яких n-вимірних об'єктів не буває?
   а) 4D;
   б) 3D;
   в) 2D;
   г) 1D.

16. Нанодротинними каталізаторами є ...
   а) тривимірні об'єкти;
   б) двовимірні об'єкти;
   в) одновимірні об'єкти;
   г) нульвимірні об'єкти.

17. До квантових точок належить ...
   а) фенол;
   б) фулерен;
   в) форміат;
   г) формальдегід.

18. Фулерени у твердому стані називаються ...
   а) фулеридами;
   б) фулеритами;
   в) фулератами;
   г) фулероїдами.

Примітка. Для підготовки до тестових завдань рекомендується використовувати літературні джерела [12-15].

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Назвіть кілька прикладів використання каталізаторів у сучасних промислових синтезах.
2. Які складні каталізатори наразі конкурують з каталізаторами на основі благородних металів?
3. Якими фізико-хімічними методами досліджують новітні та вже використовувані на практиці каталізатори?
4. Яке значення мають сучасні каталізатори для розвитку енергетики?
5. Які шкідливі забруднювачі навколишнього середовища дезактивуються за допомогою сучасних каталізаторів?
6. Які сучасні каталізатори застосовуються в процесах газо- та нафтопереробки?
7. Яке місце нанокаталізаторів у сучасному каталізі?
8. Чи застосовуються в наш час нанокаталізатори в «зеленій хімії»?
9. Яка екологічна роль сучасних нанокаталізаторів?
10. Яка потенційна роль сучасних нанокаталізаторів в розвитку екологічної інженерії?

Примітка. Для підготовки до теоретичних питань рекомендується використовувати літературні джерела [12-15].

Тема 2. Сучасний гомогенний та квазігомогенний каталіз

Програмні питання

1. Газофазний каталіз.
2. Рідинний каталіз.
3. Специфічний кислотний каталіз.
4. Специфічний основний каталіз.
5. Молекулярний кисень як каталізатор.
6. Теорія проміжних сполук гомогенного каталізу.
7. Квазігомогенні каталізатори.
8. Каталізатори реакції Сузукі.
9. Вплив форми частинок на активність каталізатора.
10. Квазігомогенні каталізатори на основі золота та платини.
11. Колоїдні розчини паладію та родію як квазігомогенні каталізатори.

Лабораторна робота №6
«Одержання квазігомогенних аргентумвмісних колоїдних частинок для потенційного нанокаталітичного застосування»

Мета роботи: навчитись готувати колоїдні (в межах 1–100 нм) частинки арґентум йодиду, які потенційно можуть використовуватись у сучасному квазігомогенному нанокаталізі.

Матеріали та обладнання: 0,05 н. розчин $AgNO_3$; піпетка на 20 мл; бюретка; 3 конічні колби на 50 мл; *U* - подібна трубка; платинові електроди.

Згідно з сучасними науковими уявленнями, колоїдні металовмісні частинки відносяться до квазігомогенних систем. Наразі такі нанорозмірні об’єкти знаходять практичне застосування в квазігомогенному каталізі [12].

Щоб приготувати колоїдний розчин арґентум йодиду AgI, змішують малоконцентровані розчини арґентум нітрату $AgNO_3$ та калій йодиду KI. Внаслідок цього утворюється арґентум йодид за таким рівнянням реакції [16]:

$$AgNO_3 + KI = AgI\downarrow + HNO_3 \qquad (6.1.)$$

Розчинність арґентум йодиду дуже мала – $9{,}7\times10^{-9}$ моль/л. При змішуванні відносно концентрованих розчинів калій йодиду й арґентум нітрату випадає осад арґентум йодиду. При змішуванні малоконцентрованих розчинів утворюються кристаліти AgI колоїдного ступеня дисперсності. Залежно від

того, надлишок якого реагенту буде взято – $AgNO_3$ чи KI, колоїдні частинки арґентум йодиду набувають позитивного або негативного заряду. При надлишку арґентум нітрату в розчині після реакції зберігається певна частина іонів Ag^+, які адсорбуються кристалами AgI. У такому разі частинки AgI набувають позитивного заряду й утворюється міцела (рисунок 6.1) [16]:

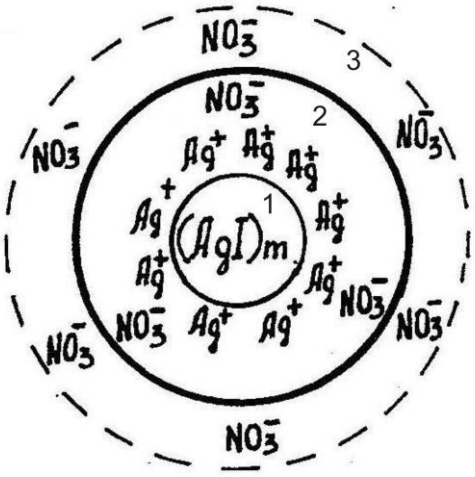


Рис. 6.1. Будова міцели арґентум йодиду:
1 – ядро;
2 – адсорбційний шар;
3 – дифузійний шар.

$$\left\{m[AgI]\cdot nAg^+(n-x)NO_3^-\right\}^{x+}\cdot xNO_3.$$

Якщо буде надлишок KI, то в розчині після реакції з $AgNO_3$ залишиться певна кількість іонів I^-, які адсорбуються частинками AgI. Відповідно частинки арґентум йодиду набувають негативного заряду, утворюючи таку міцелу [16]:

$$\left\{m[AgI]\cdot nI^-(n-x)K^+\right\}^{x-}\cdot xK^+.$$

Хід виконання роботи

У три конічні колби піпеткою наливають по 20 мл 0,05 н. розчину калій йодиду та додають з бюретки, енергійно перемішуючи або збовтуючи, 0,05 н. розчин арґентум нітрату. У першу колбу наливають 16, у другу – 18, а в третю – 20 мл цього розчину. Потім видозмінюють дослід: у три колби наливають по 20 мл 0,05 н. розчину арґентум нітрату та додають з бюретки 16; 18 і 20 мл 0.05 н. розчину калій йодиду. Визначають заряд колоїдних частинок у кожному розчині. Для цього їх вміщують в U-подібну трубку й 5 хв проводять електрофорез з платиновими електродами. За просвітлінням розчину біля одного електрода та відкладанням дисперсної фази на другому визначають знак заряду. Результати спостережень записують у таблицю 6.1 [16].

Таблиця 6.1.

Характеристика досліджуваних розчинів

Характеристика та кількість розчину, мл		Зовнішній вигляд розчину	Визначений заряд колоїдних частинок
вихідного	долитого		
0,05 н. розчин $AgNO_3$: 20 20 20	0,05 н. розчин KI : 16 18 20		
0,05 н. розчин KI : 20 20 20	0,05 н. розчин $AgNO_3$: 16 18 20		

ПИТАННЯ ДО МЕТОДИКИ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ

1. У чому полягає подібність та відмінність між колоїдними системами та наносистемами?
2. Чи можуть колоїдні системи проявляти каталітичні властивості?
3. Яка відмінність між гомогенним та квазігомогенним каталізом?
4. Чи мають колоїдні частинки певний заряд?
5. З якою метою застосовують електрофорез при одержанні колоїдних систем?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

(з єдиним правильним варіантом відповіді з чотирьох запропонованих)

1. Сучасний гомогенний каталіз відбувається в ...
   а) твердій фазі;
   б) рідкій фазі;
   в) твердотільних напівпровідниках;
   г) грубодисперсній суміші.

2. У гомогенному нанокаталізі вивчаються ...
   а) реактанти;
   б) каталізатори;
   в) реактанти та каталізатори;
   г) іонізовані частинки.

3. Сучасний гомогенний нанокаталіз також називають …
   а) супрагомогенним;
   б) субгомогенним;
   в) квазігомогенним;
   г) квазігетерогенним.

4. Квазігомогенними нанокаталізаторами є ...
   а) істинні розчини паладію та родію;
   б) колоїдні розчини паладію та родію;
   в) грубодисперсні частинки паладію та родію;
   г) масивні сплави паладію та родію.

5. Квазігомогенні нанокаталізатори не є ...?
   а) істинними розчинами;
   б) атомними кластерами;
   в) наноагрегатами;
   г) окремими атомами.

6. Каталітична активність нанокаталізатора залежить від ...
   а) розміру металу;
   б) природи металу;
   в) розміру та природи металу;
   г) тиску.

7. У квазігомогенних каталітичних процесах використовують …
   а) масивну платину;
   б) міліплатину;
   в) мікроплатину;
   г) наноплатину;

8. З якої сполуки можна одержати наноплатину для сучасних каталітичних процесів?
   а) Li_2PtCl_4;
   б) Na_2PtCl_4;
   в) K_2PtCl_4;
   г) Rb_2PtCl_4.

9. З якої сполуки можна одержати наноплатину для сучасних каталітичних процесів?
   а) K_2PtF_4;
   б) K_2PtCl_4;
   в) K_2PtBr_4;
   г) K_2PtI_4.

10. З якої сполуки можна одержати наноплатину для сучасних каталітичних процесів?
    а) K_2PbF_4;
    б) K_2PtCl_4;
    в) K_2PdBr_4;
    г) K_2PrI_4.

11. Наночастинки платини синтезують у вигляді ...
    а) пірамід;
    б) ромбів;
    в) сфер;
    г) тригонів.

12. Наночастинки платини синтезують у вигляді ...
    а) тетраедрів;
    б) ромбів;
    в) моногонів;
    г) тригонів.

13. Яка форма наноплатини термодинамічно є більш вигідною?
    а) сферична;
    б) кубічна;
    в) тетраедрична;
    г) пірамідальна.

14. Яка форма наноплатини каталітично є більш вигідною?
    а) сферична;
    б) кубічна;
    в) тетраедрична;
    г) пірамідальна.

15. У реакції Сузукі наноплатина має форму ...
    а) тетраедрів;
    б) сфер;
    в) тетраедрів та сфер;
    г) кубиків.

16. У реакції Сузукі наноплатину стабілізують ...
    а) моновінілпіролідоновою матрицею;
    б) полівінілпіролідоновою матрицею;
    в) монопіролідоновою матрицею;
    г) поліпіролідоновою матрицею.

17. Квазігомогенна реакція фенілборної кислоти з йодбензеном за участю наноплатини названа на честь ...
    а) Танаки;
    б) Накати;
    в) Сузукі;
    г) Куросакі.

18. Нанокаталізатори паладію та родію дозволяють гідрувати ...
    а) бензен;
    б) циклопентан;
    в) циклобутан;
    г) етан.

Примітка. Для підготовки до тестових завдань рекомендується використовувати літературні джерела [12, 13].

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Від чого може залежати каталітична активність нанорозмірних колоїдних частинок?
2. Яка реакція названа на честь відомого японського фізико-хіміка Сузукі?
3. Чи потрібно нанокаталітичні частинки стабілізувати додатковими речовинами?
4. Які теорії гомогенного каталізу вам відомі?
5. Наведіть приклади сучасних колоїдних квазігомогенних каталізаторів.

Примітка. Для підготовки до теоретичних питань рекомендується використовувати літературні джерела [12, 13].

Тема 3. Фотокаталіз

Програмні питання

1. Фотохімічні реакції.
2. Закони фотохімії. Закон Штарка–Ейнштейна.
3. Фотостимульований каталіз.
4. Ефективність фотокаталітичних перетворень.
5. Фотохімічний вплив на зародження реакції.
6. Фотохімічний вплив на розвиток реакції.
7. Хімічні фотоперетворення в природі.

Лабораторна робота №7
«Дослідження фотокаталітичного відновлення метиленового блакитного»

Мета роботи: навчитись визначати ступінь фотокаталітичного відновлення (деструкції) барвника метиленового блакитного.

Матеріали та обладнання: барвник метиленовий блакитний; фотокаталізатор TiO_2 колоїдного ступеня подрібнення (з розмірами наночастинок у межах 10–50 нм); спеціальне устаткування для здійснення фотокаталітичного перетворення, яке містить кварцову колбу, магнітний перемішувач, УФ-лампу потужністю 300 Вт або 400 Вт; центрифуга; спектрофотометр СФ-46 з відповідними кюветами; лабораторні ваги.

Водний розчин барвника метиленового блакитного об’ємом 80 мл та концентрацією 20 мг/л поміщають у кварцову колбу. До розчину додають наважку нанорозмірного (у межах 10–50 нм) фотокаталізатора TiO_2 масою 100 мг. Утворену суміш перемішують магнітною мішалкою в темряві протягом 40 хв для досягнення системою сорбційно-десорбційної рівноваги. Далі одержану суспензію продовжують перемішувати протягом 30 хв, але вже при опроміненні УФ-лампою [19]. Протягом дії ультрафіолетового світла кожні 5 хв проводять відбір зразків для фотометричного аналізу. Фотокаталізатор відділяють від рідкої фази шляхом центрифугування [17].

«Індикаторним перетворенням» служить реакція відновлення (вона ж призводить до деструкції) барвника метиленового блакитного за допомогою фотокаталізатора TiO_2 під дією УФ-випромінювання. У реакційній суміші під час енергійного перемішування метиленовий блакитний втрачає своє синє забарвлення [6]. Якщо в умовах експерименту досягається повне знебарвлення барвника, то це свідчить про 100 %-не його відновлення.

Оптичну густину розчинів вимірюють на спектрофотометрі СФ-46. Математичну обробку результатів проводять за інтенсивністю максимального піку барвника при довжині хвилі 668 нм. Концентрації барвника в певний

момент часу визначають за попередньо побудованим калібрувальним графіком. Ступінь знебарвлення розчину (χ, %) в різні моменти реакції оцінюють за стандартним рівнянням [9, 17]:

$$\chi = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100, \qquad (7.1)$$

де

χ – ступінь фотокаталітичної деструкції барвника або ступінь знебарвлення розчину,

C – залишкова концентрація барвника,

C_0 – вихідна концентрація барвника.

Для побудови калібрувального графіка попередньо треба провести градуювання використовуваного спектрофотометра.

Градуювання спектрофотометра СФ-46 [18]

1. Ретельно вимити і висушити кювети товщиною 10 мм.
2. Записати спектр поглинання одного з стандартних розчинів відносно дистильованої води. Стандартами можуть слугувати розчини купрум сульфату, калій хромату або кобальт-амоній сульфату, приготовані за відповідними методиками [18]. Одну кювету заповнюють дистильованою водою, а другу – стандартним розчином. Кювети поміщають у кюветне відділення приладу і закривають кришку.

Порядок роботи на спектрофотометрі СФ-46.

1. Включити спектрофотометр СФ-46, натиснувши кнопку МЕРЕЖА (при цьому повинна засвітитись індикаторна лампа). Натиснути кнопку ПУСК на клавіатурі МПС, після чого на табло повинна висвітитися кома.
2. Дати прогрітися спектрофотометру СФ-46 протягом 30 хв.
3. Встановити в тримач кювету з досліджуваним розчином (в позиції 1,2,3), а в наступну комірку тримача – кювету з контрольним зразком. Встановити тримач на каретку в кюветному відділенні.
4. Встановити необхідну довжину хвилі, обертаючи ручку довжини хвилі в сторону збільшення довжини хвилі. Якщо при цьому шкала повернеться на більшу величину, то вернути її назад на 5-10 нм і знову підвести до необхідної позначки.
5. Встановити фотоелемент і джерело випромінювання для досліджуваного діапазону довжин хвиль. Перед виміром відкрити шторку фотоелемента.
6. Перед кожним новим вимірюванням, коли невідома величина вихідної напруги, слід встановити ширину щілини 0.15 нм, щоб уникнути засвітки фотоелемента.

7. Знімати покази слід при щільно закритій кришці кюветного відділення. Відкривати кришку кюветного відділення слід тільки при встановленій в положення ЗАКР ручці відкривання шторки фотоелемента.

Для вимірювання оптичної густини необхідно [18]:

1. Встановити ручку відкривання шторки фотоелемента в положення ЗАКР.
2. Натиснути кнопку “Ш(0)”, при цьому на фотометричному табло висвічується значення темнового струму фотоелемента. Ручкою «НУЛЬ» виставити значення в межах 0,05 – 0,10. Покази з табло знімати до тих пір, поки вони не відрізнятимуться один від одного на 0,001.
3. Встановити на шляху променя кювету з контрольним зразком (розчинник, тощо). Відкрити шторку фотоелемента, повернувши ручку шторки у положення ВІДКР. Натиснути клавішу «К(1)»; ручкою ЩІЛИНА встановити на табло покази в межах 0,5 – 5,0.
4. Встановити на шляху променя кювету з досліджуваним зразком. Натиснути клавішу «D(5)» і повторювати натискання до тих пір, поки покази не відрізнятимуться один від одного на 0,001 Зняти покази оптичної густини з табло.

Результати вимірювань записують у таблицю 7.1.

Таблиця 7.1.

Результати калібрування спектрофотометра СФ-46

№	λ, нм	Оптична густина D (експериментальна)	Оптична густина D (довідникова)	Δ
1	400			≤0,001
2	410			≤0,001
3	420			≤0,001
…	…	…	…	…
x	700			≤0,001

Побудова калібрувального графіка для розчинів метиленового блакитного

Калібрувальний графік для досліджуваних розчинів метиленового блакитного здійснюють шляхом запису спектрів їх поглинання на зазначеному вище спектрофотометрі СФ-46. Калібрувальних розчинів має бути не менше п’яти, виходячи від максимальної концентрації 20 мг/л. Крок зміни концентрації ≤ 4 мг/л. Контрольним зразком слугує дистильована вода. Вимірювання оптичної густини проводять при довжині хвилі 668 нм [9] (максимальне світлопоглинання метиленового блакитного). Одержана калібрувальна крива дозволятиме визначати зміни концентрації барвника за величинами оптичної густини в різні моменти фотокаталітичного перетворення.

Завдання до лабораторної роботи №7

Побудувати графічні залежності в таких координатах:

1) ступінь фотокаталітичної деструкції метиленового синього (χ, %) від концентрації барвника в розчині (C, мг/л);

2) ступінь фотокаталітичної деструкції метиленового синього (χ, %) від часу реакції (t, хв);

3) відношення залишкової концентрації барвника від вихідної (C/C_0) до часу реакції (t, хв);

4) за одержаною на останньому графіку кінетичною кривою фотокаталітичного відновлення (деструкції) метиленового синього розрахувати кінетичні параметри (константу швидкості та період напіврозкладу) відповідного процесу в наближенні псевдопершого порядку реакції.

Лабораторна робота №8
«Дослідження фотокаталітичного окиснення родаміну Б»

Мета роботи: навчитись визначати ступінь фотокаталітичного окиснення (розкладу або деградації) барвника родаміну Б.

Матеріали та прилади: кристалічний барвник родамін Б (N, N, N′, N′-тетраетилродамін); фотокаталізатор TiO_2 колоїдного ступеня подрібнення; спеціальне устаткування для здійснення фотокаталітичного перетворення, яке містить кварцову колбу, магнітний перемішувач, водяний холодильник, УФ-лампу потужністю 300 Вт або 400 Вт; центрифуга; спектрофотометр СФ-46 з відповідними кюветами; лабораторні ваги.

Під дією ультрафіолетового світла водні розчини родаміну Б червоного або рожевого кольору зазнають поступового окиснення (розкладу) та втрачають своє забарвлення.

У присутності фотокаталізатора титан диоксиду TiO_2 цей процес майже трикратно прискорюється. Це пояснюється тим, що електрони валентної зони TiO_2 збуджуються внаслідок опромінення УФ-світлом та переходять у зону провідності. Частина електронів зони провідности TiO_2 захоплюється молекулами кисню, з утворенням кисневих радикалів, а частина рекомбінує. Дірки валентної зони формують поверхнево зв'язані ОН-радикали при окисненні поверхневих ОН-груп та поверхневих молекул води. Відокремлення зарядів на TiO_2 визначає ефективність розкладу або деструкції родаміну Б при опроміненні УФ-світлом [19, 20]. Такий процес окиснення або деградації ксантенового барвника родаміну Б слугує «індикаторним перетворенням» у відповідних фотокаталітичних та спектрофотометричних дослідженнях [7, 21].

Водний розчин барвника родаміну Б об'ємом 80 мл та концентрацією 20 мг/л поміщають у кварцову колбу. До розчину додають наважку фотокаталізатора TiO_2 масою 100 мг. Утворену суміш перемішують магнітною мішалкою в темряві протягом 40 хв для досягнення системою сорбційно-десорбційної рівноваги. Далі одержану суспензію продовжують перемішувати протягом 30 хв, але при опроміненні УФ-лампою [9]. Ефективність фотокаталітичної деградації родаміну Б можна підвищити, якщо ступінь дисперсності TiO_2 (анатазної модифікації) близький до 30 нм, pH розчину становить ≈ 3, а інтенсивність УФ-випромінювання відповідає величині 34,9 мВт/см^2 з потужністю джерела ультрафіолетового світла 400 Вт [7, 21].

Протягом дії опромінення кожні 5 хв проводять відбір зразків для фотометричного аналізу. Фотокаталізатор відділяють від рідкої фази шляхом центрифугування [17].

Оптичну густину розчинів вимірюють на спектрофотометрі СФ-46. Зменшення концентрації родаміну Б спостерігають за зміною оптичної густини при довжині хвилі 554 нм [9, 20]. Концентрацію барвника в певний момент часу визначають за попередньо побудованим калібрувальним графіком. Ступінь

знебарвлення розчину (χ, %) в різні моменти реакції оцінюють за стандартним рівнянням [9, 17]:

$$\chi = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100, \qquad (8.1)$$

де

χ – ступінь фотокаталітичної деградації барвника або ступінь знебарвлення розчину,

C – залишкова концентрація барвника,

C_0 – вихідна концентрація барвника.

Перед побудовою калібрувального графіка необхідно здійснити градуювання використовуваного спектрофотометра. Відповідна методика наведена в попередній роботі.

Побудова калібрувального графіка для розчинів родаміну Б

Калібрувальний графік для досліджуваних розчинів родаміну Б здійснюють шляхом запису спектрів їх поглинання на спектрофотометрі СФ-46. Калібрувальних розчинів має бути не менше п’яти, виходячи від максимальної концентрації 20 мг/л. Крок зміни концентрації ≤ 4 мг/л. Контрольним зразком слугує дистильована вода. Вимірювання оптичної густини проводять при довжині хвилі 554 нм [9, 20] (максимальне світлопоглинання родаміну Б). Одержана калібрувальна крива дозволятиме визначати зміни концентрації барвника за величинами оптичної густини в різні моменти фотокаталітичного перетворення.

Завдання до лабораторної роботи №8

Побудувати графічні залежності в таких координатах:

1) ступінь фотокаталітичної деградації родаміну Б (χ, %) від концентрації барвника в розчині (С, мг/л);

2) ступінь фотокаталітичної деградації родаміну Б (χ, %) від часу реакції (t, хв);

3) відношення залишкової концентрації барвника від вихідної (C/C_0) до часу реакції (t, хв);

4) за одержаною на останньому графіку кінетичною кривою фотокаталітичного окиснення (деградації) родаміну Б розрахувати кінетичні параметри (константу швидкості та період напіврозкладу) відповідного процесу в наближенні псевдопершого порядку реакції.

ПИТАННЯ ДО МЕТОДИК ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

1. Яка сполука найчастіше використовується в сучасному фотокаталізі в ролі ефективного фотокаталізатора?
2. Чому фотони світла здатні провокувати каталітичну активність фотокаталізаторів?
3. Які реакції називаються «індикаторними» в фотокаталітичних перетвореннях?
4. За якою формулою розраховують ступінь знебарвлення розчину?
5. Чому одним із перспективних напрямків розвитку сучасного каталізу є пошук ефективних шляхів фото каталітичної деструкції деяких барвників?
6. Яка роль оптичної густини в експериментальних методах дослідження фотокаталітичних перетворень?
7. За допомогою яких приладів вимірюють оптичну густину?
8. Як у лабораторних умовах одержують ультрафіолетове випромінювання?
9. Чи важливо правильно підбирати довжину хвилі при вимірюванні оптичної густини для розчинів певного барвника?
10. Як розраховують константу швидкості та період напіврозкладу для фотокаталітичних перетворень?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

(з єдиним правильним варіантом відповіді з чотирьох запропонованих)

1. Сучасний фотокаталізатор TiO_2 є ...
   а) діелектриком;
   б) напівпровідником;
   в) металевим провідником;
   г) іонним провідником.

2. У фотостимульованому нанокаталізі використовуються ...
   а) водні розчини;
   б) неводні розчини;
   в) напівпровідники;
   г) діелектрики.

3. Сучасний фотокаталізатор TiO_2 можна синтезувати ...
   а) піролізом;
   б) гідролізом та конденсацією;
   в) випаровуванням;
   г) полімеризацією.

4. Сучасний фотокаталізатор TiO_2 можна синтезувати ...
   а) з триоксіетилтитанату та трираоксибутил-титанату;
   б) з монооксіетилтитанату та монооксибутил-титанату;
   в) з диоксіетилтитанату та диоксибутил-титанату;
   г) з тетраоксіетил-титанату та тетраоксибутил-титанату.

5. Сучасний фотокаталізатор TiO_2 можна синтезувати ...
   а) з триоксіетилтитанату та тетраоксибутил-титанату;
   б) з тетраоксіетилтитанату та триоксибутилтитанату;
   в) з тетраоксіетил-титанату та тетраоксибутил-титанату;
   г) з монооксіетил-титанату та диоксибутил-титанату.

6. Яка речовина найбільш стійка до фотокаталітичного окиснення поверхнею титан (IV) оксиду?
   а) монохлорметан;
   б) дихлорметан;
   в) трихлорметан;
   г) тетрахлоретан.

7. Фотокаталізатор титан (IV) оксид відноситься до …
   а) екологічно безпечних речовин;
   б) екологічно небезпечних речовин;
   в) високонебезпечних речовин;
   г) вибухонебезпечних речовин.

8. Фотокаталізатори переважно проявляють фотокаталітичні властивості …
   а) під дією ІЧ-світла;
   б) під дією УФ-світла;
   в) без дії світла;
   г) без дії світла, але завдяки легуючим фотодомішкам.

9. Фотокаталізатор TiO_2 за забарвленням є …
   а) білим;
   б) сірим;
   в) чорним;
   г) безколірним (прозорим).

10. Фотокаталізатор TiO_2 не використовується для очистки …
   а) повітря;
   б) води;
   в) ґрунтів;
   г) стекол.

11. Фотокаталізатори здебільшого …
   а) не мають забороненої зони провідності;
   б) є надпровідниками;
   в) мають широку заборонену зону провідності;
   г) мають вузьку заборонену зону провідності.

12. Оксидні фотокаталізатори здебільшого є …
   а) металами;
   б) вузькозонними напівпровідниками;
   в) широкозонними напівпровідниками;
   г) надпровідниками.

13. Халькогенідні фотокаталізатори здебільшого є …
   а) металами;
   б) вузькозонними напівпровідниками;
   в) широкозонними напівпровідниками;
   г) надпровідниками.

14. У фотокаталізаторах при поглинанні світла з’являються вільні …
   а) електрони;
   б) протони;
   в) нейтрони;
   г) фотони.

15. Поверхня фотокаталізаторів стає сильним окисником завдяки появі …
   а) катіонів та радикалів;
   б) аніонів та радикалів;
   в) катіонів та фотонів;
   г) аніонів та фотонів.

Примітка. Для підготовки до тестових завдань рекомендується використовувати літературні джерела [12, 13, 22-24].

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Які перетворення називаються фотостимульованими?
2. Які дослідники відкрили перший закон фотохімії?
3. У яких одиницях вимірюється світлова енергія, яка призводить до фотоперетворення?
4. Що таке квантовий вихід?
5. Які фотохімічні перетворення відбуваються в атмосфері Землі?
6. Чи тотожні поняття «фотохімічні реакції» та «фотокаталітичні реакції»?
7. Чи можуть відбуватися фотохімічні реакції без фотокаталізатора?
8. У фотокаталітичних перетвореннях у якій фазі перебуває фотокаталізатор?
9. До якого типу каталізу (гомогенного або гетерогенного) можна віднести фотокаталітичні реакції?
10. До якого типу електричних провідників належать ефективні фотокаталізатори?

Примітка. Для підготовки до теоретичних питань рекомендується використовувати літературні джерела [12, 13, 22-24].

Тема 4. Ензимний та альтернативний (неензимний) каталіз

Програмні питання

1. Загальна характеристика ензимів.
2. Класифікація ензимів за типом каталітичної реакції.
3. Білкова структура ензимів.
4. Каталітична специфічність ензимів.
5. Кінетика ензимних реакцій. Теорія Міхаеліса–Ментена.
6. Теорія Брігса–Холдена.
7. Каталіз ензимами за пуш-пульним механізмом.
8. Промотування та інгібування ензимів.
9. Рівняння Арреніуса для ензимів.
10. Аллостерична дезактивація ензимів.
11. Харчові неензимні каталізатори.
12. Інгібітори процесів окиснення або антиокиснювачі.
13. Синергісти-антиокиснювачі.
14. Органічні кислоти та їх солі як антиокиснювачі.

Лабораторна робота №9
«Гідроліз полісахариду під дією ензимів»

Мета роботи: порівняти проходження реакції гідролізу крохмалю (представника полісахаридів) з та без ензимного каталізатора.

Матеріали та обладнання: розчин крохмалю; розчини ензимів; водяна баня; штатив з пробірками; спиртовий розчин йоду; розчин соляної кислоти.

Хід виконання роботи

У 5 пробірок налити по 2 мл розчину крохмалю. В 1-шу пробірку додати 1 мл ензиму, розведеного в 2 рази, в 2-гу – аналогічний об’єм, але розведений у 4 рази, в 3-тю – у 8 раз, в 4-ту – 1 мл соляної кислоти, в 5-ту – 1 мл води (5 пробірка є контрольною).

Усі пробірки поставити у водяну баню при температурі 310 К на 10 хвилин. Після охолодження вміст кожної з них розлити у 2 чисті пробірки і здійснити реакції на крохмаль з йодом та реакцію Тромера.

Результати досліджень записують у таблицю 9.1.

Таблиця 9.1

Обробка результатів спостережень

№ п/п	Субстрат	Каталізатор	Температура, К	Реакція на крохмаль	Реакція Тромера	Чи відбувається гідроліз?

ПИТАННЯ ДО МЕТОДИКИ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ

1. Чи придатні ензими, які дозволяють гідролізувати крохмаль, для гідролізу целюлози? Відповідь аргументуйте.
2. Як температура впливає на активність ензимів? Яке «температурне вікно» сприяє каталітичній активності ензимів?
3. Яка реакція названа на честь Тромера?
4. У скільки разів ензими здатні збільшити швидкість хімічного перетворення?
5. У чому полягає інгібуюча здатність антиокиснювачів?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

(з єдиним правильним варіантом відповіді з чотирьох запропонованих)

1. Яка альтернативна назва ензимів?
   а) вуглеводи; в) ферменти;
   б) вуглеводні ; г) меркаптани.

2. Здатність ензимів прискорювати реакцію тільки між певними речовинами (субстратами) та відсутність такого ефекту у відношенні реакцій між іншими молекулами називається …
   а) агравацією; в) селективністю;
   б) специфічністю; г) продуктивністю.

3. Ензими характеризуються …
   а) високою специфічністю; в) середньою специфічністю;
   б) низькою специфічністю; г) відсутністю специфічності.

4. Ензими належать до …
   а) вуглеводів; в) білків;
   б) вуглеводнів; г) спиртів.

5. Ензими є каталізаторами процесів …
   а) гідролізу; в) осадження;
   б) гідрування; г) вивітрювання.

6. Ензими є каталізаторами процесів …
   а) повернення; в) осадження;
   б) переносу; г) перевезення.

7. Ензими є каталізаторами процесів …
   а) ізохоризації; в) ізобаризації;
   б) ізоентропізації; г) ізомеризації.

8. Ензими є каталізаторами процесів …
   а) аналізу; в) дедукції;
   б) синтезу; г) індукції.

9. Ензими є каталізаторами процесів …
   а) розщеплення; в) дезактивації;
   б) розпаду; г) з’єднання.

10. Сахарозу може розщепити ензим …
    а) амілаза;
    б) ліпаза;
    в) сахараза;
    г) мальтаза.

11. Ензими характеризуються наявністю …
    а) активних центрів;
    б) активних вузлів;
    в) активних зон;
    г) активних областей.

12. Ензими здатні прискорювати реакції між …
    а) субречовинами;
    б) субстратами;
    в) субсполуками;
    г) субкислотами.

13. Якщо вихідні речовини є рацемічною сумішшю, то ензим каталізує перетворення …
    а) одного ізомеру;
    б) двох ізомерів;
    в) мономеру;
    г) *цис*- і *транс*-ізомерів.

14. Уреаза прискорює гідроліз …
    а) глюкози;
    б) крохмалю;
    в) целюлози;
    г) сечовини.

15. Каталітична активність ензимів не залежить від …
    а) температури;
    б) правила Дюкло–Траубе;
    в) природи субстрату;
    г) pH середовища.

Примітка. Для підготовки до тестових завдань рекомендується використовувати літературні джерела [13, 25-28].

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Чому ензимна інженерія є перспективним напрямком розвитку сучасного біокаталізу?
2. Які основні напрямки розвитку сучасної ензимної інженерії?
3. Що собою представляють каскадний біокаталіз та біоелектрокаталіз?
4. На які продукти можуть перетворювати вуглекислий газ ензимні каталітичні системи?
5. Що таке асиметричний синтез?

Примітка. Для підготовки до теоретичних питань рекомендується використовувати літературні джерела [13, 25-28].

Модуль 2.
ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ
Тема 5. Сучасні теорії гетерогенного каталізу

Програмні питання

1. Сучасні масштаби практичного використання гетерогенного каталізу.
2. Теоретичні аспекти гетерогенного каталізу.
3. Теорія Сабатьє.
4. Теорія одностадійної схеми.
5. Теорія поверхневих проміжних з'єднань.
6. Теорія активних центрів Тейлора.
7. Теорія мультиплетів.
8. Теорія активних ансамблів.
9. Електронна теорія Писаржевського.
10. Ланцюгові теорії. Теорія Воєводського. Теорія Ковальського.

Кількісне визначення елементарних складових каталізаторів за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії

За електронною теорією видатного українського фізико-хіміка Л.В. Писаржевського [13] найкращі каталітичні властивості проявляють матеріали з високою концентрацією та рухливістю носіїв струму. Таким критеріям відповідають індивідуальні метали, металеві сплави та деякі напівпровідники. При температурах, близьких до кімнатної, метали та металеві сплави мають високу електропровідність. З підвищенням температури електропровідність металічних провідників, як правило, знижується. Натомість напівпровідники мають нижчу електропровідність при кімнатних умовах. Однак з підвищенням температури провідність напівпровідників здебільшого суттєво зростає. Це важливо враховувати при підборі оптимальних умов найбільш раціонального використання певного каталізатора.

До традиційних металічних каталізаторів належить платина, яка характеризується дуже високою електропровідністю. Однак це рідкісний метал, який має високу економічну вартість. Тому на практиці намагаються використовувати, хоч менш ефективні, але дешевші каталізатори. Наприклад, в багатьох реакціях гідрування застосовуються як наночастинки, так і масивні зразки нікелю. Важливе практичне значення має Нікель Ренея (сплав нікелю та алюмінію) [13]. В реакції окиснення сажі високу каталітичну активність проявляють купрумвмісні каталізатори [29].

Одним із найбільш точних методів кількісного визначення певного металу в каталітично активних сплавах або оксидних сумішах є атомно-абсорбційна спектроскопія.

Суть методу атомно-абсорбційної спектроскопії

Метод атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС) базується на вимірюванні об'ємного поглинання (абсорбції) світла (електромагнітного випромінювання) атомами досліджуваної речовини у газоподібному стані. Ступінь поглинання світла залежить від концентрації атомів та описується законом Бугера–Ламберта–Бера, який можна представити трьома способами [30]:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-Ecl}, \tag{10.1}$$

$$\lg(I_0 / I_t) = kcl, \tag{10.2}$$

$$-\lg(I_t / I_0) = kcl, \tag{10.3}$$

де

I_0 – інтенсивність падаючого на атомізований шар електромагнітного випромінювання,

I_t – інтенсивність світла, яке пройшло через атомізований шар,

k – коефіцієнт атомного поглинання,

c – концентрація атомів,

l – товщина атомного шару.

У методі ААС потрібно атомізувати досліджувану речовину – перевести її в атомний, але незбуджений стан. Для цього використовуються джерела енергії, які тільки розкладають «молекули» (сполуки, сплави, суміші), не збуджуючи утворених атомів. Необхідну атомізацію можна здійснювати методом електротермії. Спочатку досліджувану речовину (газоподібну, рідку або тверду) переводять у розчин. Далі цей розчин поміщається в графітову кювету, яка за спеціальним режимом нагрівається до високих температур (≤ 3000°С) за допомогою електричного струму. Графітову кювету продувають інертним газом (здебільшого високочистим аргоном [31]), що захищає її від згорання. Завдяки швидкому нагріванню електричною дугою проба з розчином досліджуваної речовини випаровується та дисоціює (розщеплюється) на атоми [30].

В одиничному дослідженні метод ААС дозволяє аналізувати тільки атоми одного елемента. Даний метод придатний для визначення кількох десятків металічних елементів та кількох твердих неметалів. Однак для визначення кожного елемента потрібна спеціальна лампа з порожнистим електродом, який виготовлений (або покритий) з такого ж елементу. Така лампа дає опромінення тільки певної довжини [31]. Ця довжина хвилі (резонансної або аналітичної лінії) має відповідати енергетичному переходу в атомах досліджуваної речовини [30]. У кожного елемента є від одної до трьох таких аналітичних ліній (або резонансних переходів) [31]. При дослідженнях вибирається одна аналітична лінія, яка найкраще підходить до умов експерименту.

Лампа з порожнистим катодом заповнена інертним газом. Катод має циліндричну форму. Під дією високої напруги атоми інертного газу іонізуються та вибивають із катода атоми його матеріалу (металічного або неметалічного). Вибиті катодні атоми є збудженими, але швидко переходять у незбуджений стан, випромінюючи характеристичне світло. Це електромагнітне випромінювання направляється у графітову кювету, де його поглинають атоми визначуваного елемента [30].

Базова схема атомно-абсорбційного спектрометра складається з джерела випромінювання, яким є лампа з порожнистим катодом, модулятора (запобігає сторонньому випромінюванню, зокрема, флуоресценції атомів досліджуваної проби), через який випромінювання потрапляє у графітову кювету з атомізованою пробою, далі світло проходить монохроматор, який дозволяє виділити із спектра потрібну аналітичну лінію, і нарешті фотоелементи, на яких вимірюється інтенсивність випромінювання. На фотоелементах фіксуються два світлові потоки. Перший – це пройдене випромінювання через атомізовану пробу, а другий через пробу не проходить і слугує світловим потоком порівняння [30].

При стабільній роботі джерела випромінювання, розпилювача, атомізатора, величина $\lg(I_0/I_t)$, яка рівна величині атомного поглинання (абсорбції) А, є прямо пропорційною до концентрації визначуваного елемента. Це дозволяє визначати кількість досліджуваної речовини методом градуювального графіка [30, 31].

Лабораторна робота №10
«Кількісне визначення вмісту міді в складних гетерогенних каталізаторах методом атомно-абсорбційної спектроскопії»

Мета роботи: навчитись визначати кількість міді у складних гетерогенних каталізаторах за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії.

Матеріали та обладнання: твердий купрумвмісний каталізатор (складний оксид або поліметалевий сплав); стандартний розчин міді в нітратній кислоті; матричний 0,1 % розчин HNO_3; деіонізована вода; атомно-абсорбційний спектрометр Аврора Інструмент (Ванкувер, Канада) з графітовою кюветою; лампа з порожнистим мідним катодом; піпеки, мірні ковби та циліндри, віали; лабораторні ваги.

Хід виконання роботи

1. Готують (у разі його відсутності) стандартний розчин міді. Для цього 1 г металічної міді розчиняють у невеликій кількості нітратної кислоти. Потім

розчин доводять до 1 л, одержуючи концентрацію міді 1 г/л або 1000 ппм/дм^3 [31].

2. Із стандартного розчину готують п’ять розчинів з концентраціями міді 20, 40, 60, 80 і 100 мкг/л (рекомендований діапазон для купрумвмісних розчинів з прямолінійною залежністю абсорбції від концентрації становить 0–100 мкг/л [31]). З цією метою стандартний розчин розводять деіонізованою водою. Також готують матричний 0,1 % розчин HNO_3 без вмісту міді.

3. Вимірюють на атомно-абсорбційний спектрометрі Аврора Інструмент з графітовою кюветою світлопоглинання шести приготованих розчинів. Монохроматор налаштовують на довжину хвилі λ=324,8 нм (аналітична лінія Cu). Атомізацію здійснюють методом електротермії [31, 32].

Дослідження розпочинають з матричного розчину. Ін’єкційний об’єм проби має становити 5 мкл [31]. Спостережувану абсорбцію матричного розчину приймають за нульову. Для кожного розчину здійснюють від трьох до п’яти вимірів. Якщо перші три значення для певного розчину незначно відрізняються між собою, то для них розраховують середнє арифметичне, яке наносять на графічну залежність величини абсорбції А від концентрації. Якщо перші три значення для певного розчину сильно відрізняються між собою, то здійснюють два додаткові виміри. Із п’яти значень відкидають найменше та найбільше, а з решти трьох розраховують середнє арифметичне та наносять на градуювальний графік. З метою перевірки правильності одержуваних значень можна звернутись до кількох «реперних» точок. Наприклад, для проби об’ємом 5 мкл з концентрацією міді 20 мкг/л величина абсорбції має бути близькою до 0,11, а з 75 мкг/л – 0,40 [31]. Атомізацію всіх проб здійснюють згідно інструкції до приладу Аврора Інструмент [31]: швидкість подачі інертного газу на всіх етапах нагрівання зразків складає 2 л/хв., а абсорбція проби вимірюється тільки при температурі 2300°С.

4. За експериментально одержаними точками будують градуювальний графік $A=f(C)$ з урахуванням середньоквадратичного відхилення [32]. У обраному інтервалі 0–100 мкг/л має спостерігатись прямолінійна залежність. Виводять рівняння для даної прямої. Рівняння є добре застосовним, якщо спостережуваний індекс детермінації $R^2 \geq 0,99$.

5. Наважку до 1 г досліджуваного твердого каталізатора готують до аналізу згідно рекомендацій керівника заняття. Переведений у водний розчин зразок аналізують на атомно-абсорбційному спектрометрі. Якщо величина спостережуваної абсорбції вища за 0,5, то пробу вихідного розчину додатково розбавляють деіонізованою водою. У робочому журналі обов’язково відмічають кратність такого розведення. Далі за спостережуваною величиною абсорбції на градуювальному графіку визначають концентрацію міді. Дещо точніше можна розрахувати кількість міді за одержаним у пункті 4 рівнянням прямої. За визначеною величиною розраховують вміст купруму у вихідній наважці каталізатора. Одержаний результат вказують у висновку до лабораторної роботи.

Лабораторна робота №11
«Кількісне визначення вмісту нікелю в каталізаторі Ренея методом атомно-абсорбційної спектроскопії»

Мета роботи: навчитись визначати кількість нікелю у складному гетерогенному каталізаторі за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії.

Матеріали та обладнання: нікель Ренея (нікель-алюмінієвий дрібнокристалічний каталізатор); стандартний розчин нікелю в нітратній кислоті; матричний 0,1 % розчин HNO_3; деіонізована вода; атомно-абсорбційний спектрометр Аврора Інструмент (Ванкувер, Канада) з графітовою кюветою; лампа з порожнистим нікелевим катодом; піпеки, мірні ковби та циліндри, віали; лабораторні ваги.

Хід виконання роботи

1. Із стандартного розчину нікелю готують п’ять розчинів з концентраціями нікелю 20, 40, 60, 80 і 100 мкг/л (рекомендований діапазон для нікельвмісних розчинів з прямолінійною залежністю абсорбції від концентрації становить 0–110 мкг/л [31]). З цією метою стандартний розчин розводять деіонізованою водою. Також готують матричний 0,1 % розчин HNO_3 без вмісту нікелю.

2. Вимірюють на атомно-абсорбційний спектрометрі Аврора Інструмент з графітовою кюветою світлопоглинання шести використовуваних розчинів. Монохроматор налаштовують на довжину хвилі λ=232,0 нм (аналітична лінія Ni). Атомізацію здійснюють методом електротермії. Дослідження розпочинають з матричного розчину. Ін’єкційний об’єм проби має становити 10 мкл [31]. Спостережувану абсорбцію матричного розчину приймають за нульову. Для кожного розчину здійснюють від трьох до п’яти вимірів. Якщо перші три значення для певного розчину незначно відрізняються між собою, то для них розраховують середнє арифметичне, яке наносять на графічну залежність величини абсорбції A від концентрації. Якщо перші три значення для певного розчину сильно відрізняються між собою, то здійснюють два додаткові виміри. Із п’яти значень відкидають найменше та найбільше, а з решти трьох розраховують середнє арифметичне та наносять на градуювальний графік. З метою перевірки правильності одержуваних значень можна звернутись до кількох «реперних» точок. Наприклад, для проби об’ємом 10 мкл з концентрацією нікелю 32 мкг/л величина абсорбції має бути близькою до 0,20, а з 100 мкг/л – ~0,63 [31]. Атомізацію всіх проб здійснюють згідно інструкції до приладу Аврора Інструмент [31]: швидкість подачі інертного газу на всіх етапах нагрівання зразків складає 2 л/хв., а абсорбція проби вимірюється тільки при температурі 2400°C.

3. За експериментально одержаними точками будують градуювальний графік $A=f(C)$ з урахуванням середньоквадратичного відхилення. У обраному інтервалі 0–100 мкг/л має спостерігатись прямолінійна залежність. Виводять

рівняння для даної прямої. Рівняння є добре застосовним, якщо спостережуваний індекс детермінації $R^2 \geq 0,99$.

4. Наважку до 1 г досліджуваного твердого каталізатора готують до аналізу згідно рекомендацій керівника заняття. Переведений у водний розчин зразок аналізують на атомно-абсорбційному спектрометрі. Якщо величина спостережуваної абсорбції вища за 0,65, то пробу вихідного розчину додатково розбавляють деіонізованою водою. У робочому журналі обов'язково відмічають кратність такого розведення. Далі за спостережуваною величиною абсорбції на градуювальному графіку визначають концентрацію нікелю. Дещо точніше можна розрахувати кількість нікелю за одержаним у пункті 3 рівнянням прямої. За визначеною величиною розраховують вміст нікелю у вихідній наважці каталізатора. Одержаний результат вказують у висновку до лабораторної роботи.

ПИТАННЯ ДО МЕТОДИК ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

1. Які каталізатори мають найвищу каталітичну ефективність згідно теорії видатного українського фізико-хіміка Л.В. Писаржевського?
2. Чи актуальні в наш час моно- або поліметалеві каталізатори?
3. Якими фізико-хімічними методами аналізу можна визначити кількісний склад металевих каталізаторів?
4. На використанні якого закону ґрунтується метод атомно-абсорбційної спектроскопії?
5. Які елементи можна визначати за допомогою методу атомно-абсорбційної спектроскопії?
6. Якими способами можна атомізувати досліджувану пробу в методі атомно-абсорбційної спектроскопії?
7. З яких основних блоків складається атомно-абсорбційний спектрометр згідно базової схеми?
8. В атмосфері яких газів має перебувати графітова кювета під час проведення вимірювань на атомно-абсорбційному спектрометрі?
9. Як будують градуювальник графік у методі атомно-абсорбційної спектроскопії?
10. Що таке «аналітична лінія» для певного металу?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

(з єдиним правильним варіантом відповіді з чотирьох запропонованих)

1. Вважається, що сучасний гетерогенний каталізатор повинен бути ...
   а) діелектриком;
   б) провідником іонів;
   в) провідником електронів;
   г) провідником протонів.

2. У сучасному каталізі найбільше значення мають …
   а) s-елементи;
   б) p-елементи;
   в) d-елементи;
   г) f-елементи.

3. Найнижчу каталітичну активність демонструють кристалічні матеріали з ...
   а) атомним зв’язком;
   б) металевим зв’язком;
   в) ковалентним зв’язком;
   г) іонним зв’язком.

4. Яка алотропна модифікація Карбону демонструє найгірші каталітичні властивості?
   а) графен;
   б) фулерен;
   в) графіт;
   г) алмаз.

5. Класичним промисловим гетерогенним каталізатором вважається …
   а) золото;
   б) нікель;
   в) платина;
   г) паладій.

6. Платину як гетерогенний каталізатор окиснення сульфур диоксиду запатентував ...
   а) Дікон;
   б) Філліпс;
   в) Габер;
   г) Гудрі.

7. Каталітичний спосіб одержання аміаку на залізному каталізаторі розробили ...
   а) Борн та Габер;
   б) Бош та Габер;
   в) Браун та Габер;
   г) Бауер та Габер.

8. Автором промислового одержання хлору є ...
   а) Дікон;
   б) Габер;
   в) Гудрі;
   г) Філліпс.

9. Хто запропонував використовувати алюмосилікатні каталізатори для перетворення важких нафтових залишків у високооктанове моторне пальне?
   а) Дікон;
   б) Габер;
   в) Гудрі;
   г) Філліпс.

10. Яка теорія не розглядає каталіз як особливе явище?
   а) Писаржевського;
   б) Ковальського;
   в) Тейлора;
   г) Сабатьє.

11. Згідно якої теорії кристалічна ґратка каталізатора залишається незмінною?
   а) Теорії проміжних сполук;
   б) Одностадійної теорії;
   в) Теорії поверхневих проміжних з'єднань;
   г) Теорії активних центрів.

12. Згідно якої теорії тільки деякі ділянки твердого каталізатора будуть активними для певних процесів?
   а) Писаржевського;
   б) Ковальського;
   в) Тейлора;
   г) Сабатьє.

13. Яка теорія розглядає групу сусідніх активних центрів на каталізаторі?
   а) Активних ансамблів;
   б) Мультиплетів;
   в) Активних центрів;
   г) Поверхневих проміжних з'єднань.

14. Згідно теорії видатного українського фізико-хіміка Л.В. Писаржевського найкращими каталізаторами повинні бути провідники …
   а) іонів;
   б) електронів;
   в) протонів;
   г) фотонів.

15. Які ефективні каталізатори процесів перетворення природного газу суперечать теорії Л.В. Писаржевського?
   а) платино-родієві метали;
   б) срібло та мідь;
   в) фосфати d-металів;
   г) метали підгрупи Феруму.

Примітка. Для підготовки до тестових завдань рекомендується використовувати літературні джерела [13, 29-32].

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Чи існує в наш час єдина теорія сучасного гетерогенного каталізу?
2. У чому полягає теорія одно стадійної схеми?
3. Яка суть теорії поверхневих проміжних з’єднань?
4. Яку теорію запропонував Тейлор?
5. Що являє собою теорія мультиплетів?
6. Що називають «активними ансамблями»?
7. Які переваги та недоліки теорії Писаржевського?
8. У чому полягають ланцюгові теорії сучасного каталізу?
9. Які теорії використовуються в біокаталізі?
10. Яка теорія найкраще підходить для фосфатних каталізаторів?

Примітка. Для підготовки до теоретичних питань рекомендується використовувати літературні джерела [13, 29-32].

Тема 6. Сучасний гетерогенний каталіз

Програмні питання

1. Каталіз нанометалами.
2. Синтез Фішера–Тропша.
3. Біфункціональний каталіз.
4. Каталізатори гідрокрекінгу, гідроізомеризації, риформінгу.
5. Каталітична активність каталізаторів.
6. Активація гетерогенного каталізатора.
7. Види енергії активації каталізатора.
8. Допінгування каталізаторів.
9. Коактивація.
10. Підкладки каталізаторів.
11. Виснаження каталізаторів.
12. Цеоліти як каталізатори.
13. Природні та синтетичні цеоліти.
14. Цеолітні каталізатори з нанесеними нанометалами.

Лабораторна робота №12
«Дослідження гетерогенного каталітичного розкладу калій хлорату»

Мета роботи: дослідити процес гетерогенного каталітичного розкладу калій хлорату в присутності твердого каталізатора манган диоксиду.

Апаратурне забезпечення та методика дослідження

Схема вимірювального устаткування наведена на рис. 12.1 [33].

Метод ґрунтується на вимірюванні об’єму кисню, який виділяється при розкладі калій хлорату (бертолетової солі) за реакцією [34]:

$$2KClO_3 \overset{\approx 200^\circ C}{\underset{MnO_2}{=}} 2KCl + 3O_2 \qquad (12.1)$$

Для здійснення каталітичної реакції до вихідної речовини, бертолетової солі, додають невелику кількість твердого каталізатора – MnO_2, який дозволяє практично вдвічі (від ≈400°С до ≈200°С) знизити температуру хімічного перетворення. За необхідності, манган диоксид можна замінити на хром (III) оксид або купрум (II) оксид. Інколи навіть використовують гетерогенну каталітичну суміш із трьох зазначених оксидних каталізаторів: MnO_2+Cr_2O_3+CuO [34].

Термостат налаштовують на температуру, яку вказує керівник заняття. Береться наважка калій хлорату масою до 0,5 г. За допомогою крану 2 та

вирівнювальної посудини 4 рівень рідини в градуювальній бюретці 3 виставляють на нуль. До наважки бертолетової солі додають невелику кількість каталізатора MnO_2 та знову зважують. Потім суміш вихідної речовини з термокаталізатором завантажують у металевий бюкс, який за допомогою тонкої дротини підвішується на гачок ковпака 5 й обережно опускається в реакційну пробірку 1 [33].

Вимірювання об'єму утвореного кисню виконують шляхом доведення рідини в бюретці 3 та у зрівнювальній посудині 4 до однакового рівня. Таке вирівнювання необхідно виконувати кожні 5 хв. Якщо температура перевищить 200ºС – то через кожні 2 хв. Дослід закінчують, коли об'єм протягом 10-15 хв залишається незмінним.

Після завершення досліду бюкс виймають із реакційної пробірки, охолоджують та знову зважують. При цьому визначають зміну маси $\Delta g_{екс.}$, яка відбулась у результаті реакції. Знайдену величину $\Delta g_{екс.}$ порівнюють із теоретичною $\Delta g_{теор.}$, яку розраховують вважаючи, що $KClO_3$ розкладається повністю.

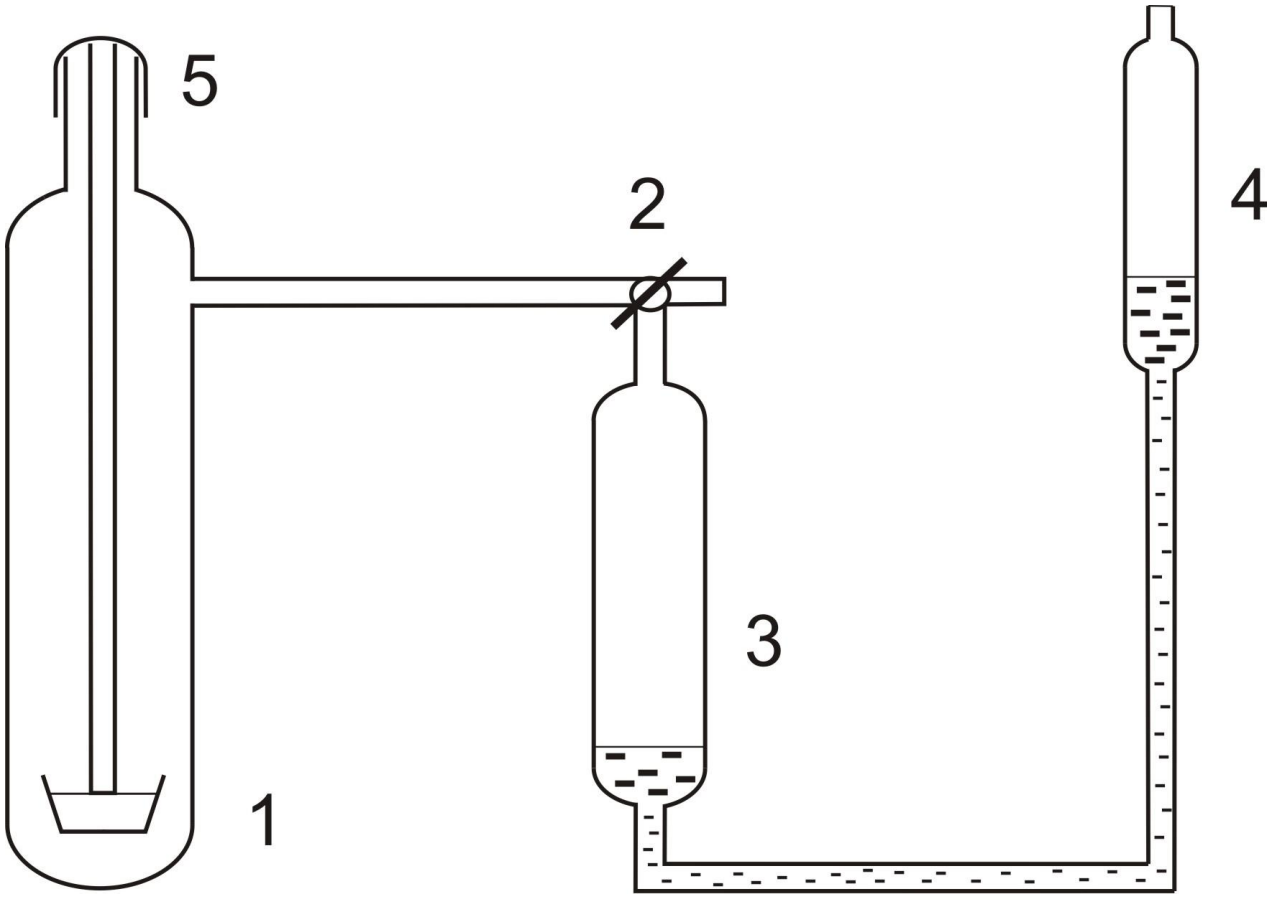


Рис. 12.1. Схема устаткування для дослідження термокаталітичного розкладу речовин:
1 – реакційна пробірка,
2 – кран,
3 – градуювальна бюретка,
4 – вирівнювальна посудина,
5 – ковпак.

Обробка результатів досліду

Результати досліду опрацьовуються за рівнянням (12.2):

$$\alpha = \frac{v_\tau}{v_\infty}, \qquad (12.2)$$

де
v_τ – об'єм кисню в даний момент часу;
v_∞ – кінцевий об'єм виділеного кисню.

Розрахувані величини α, α-*1* та інші записують у табл. 12.1. Далі будують графік залежності $lg[-lg(1-\alpha)]=f(lg\tau)$, з якого знаходять n та розраховують lgK. Результати теж записують у табл. 2.1 [33].

Для розрахунків також використовують дані про наважки хлорату g, $\Delta g_{екс.}$, Δg_τ та температури t^oC. В розрахунках не враховують масу доданого до вихідної речовини гетерогенного каталізатора.

Таблиця 12.1

Обробка результатів спостережень

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

ПИТАННЯ ДО МЕТОДИКИ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ

1. Чи можуть бути в процесах гетерогенного каталізу реагуючі речовини та каталізатори в одному агрегатному стані, але в різних фазах?
2. Які каталізатори використовуються для розкладу калій хлорату?
3. У скільки разів тверді каталізатори дозволяють знизити температуру розкладу калій хлорату?
4. За зміною об’єму якої газоподібної речовини спостерігають при каталітичному розкладі твердого калій хлорату?
5. На основі яких експериментальних даних розраховують константу швидкості для каталітичного розкладу калій хлорату?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

(з єдиним правильним варіантом відповіді з чотирьох запропонованих)

1. У сучасному гетерогенному каталізі використовують синтез ...
   а) Тропша;
   б) Фішера;
   в) Фішера–Тропша;
   г) Тафеля.

2. Синтезом Фішера–Тропша одержують ...
   а) метан;
   б) етилен;
   в) пропан-бутан;
   г) бензинові фракції.

3. У синтезі Фішера–Тропша каталізатором є ...
   а) $Co+SiO_2$;
   б) $Ni+SiO_2$;
   в) $Fe+SiO_2$;
   г) $Pt+SiO_2$.

4. У синтезі Фішера–Тропша каталізатором є ...
   а) $Co+SiO_2$;
   б) $Ni+SiO_2$;
   в) $Co+Al_2O_3$;
   г) $Ni+Al_2O_3$.

5. Сучасні гетерогенні каталізатори дозволяють окиснювати ...
   а) Al_2O_3;
   б) N_2O_5;
   в) CO_2;
   г) CO.

6. Сучасні гетерогенні каталізатори дозволяють окиснювати ...
   а) NO;
   б) N_2O_5;
   в) CO_2;
   г) Al_2O_3.

7. У сучасному біфункціональному каталізі одночасно може відбуватися ...
   а) окиснення CO та NO;
   б) відновлення NO та CO;
   в) окиснення NO та відновлення CO;
   г) окиснення CO та відновлення NO.

8. У сучасному гетерогенному каталізі оксидна підкладка ...
   а) не використовується;
   б) використовується вкрай рідко;
   в) впливає на активність каталізатора;
   г) не впливає на активність каталізатора.

9. Швидкістю перетворення речовини визначається …
   а) ефективність
   в) активність

каталізатора;
б) перспективність каталізатора;
г) продуктивність каталізатора.

10. Удавана енергія активації каталізатора є …
    а) меншою від істинної енергії активації;
    б) більшою від істинної енергії активації;
    в) рівною енергії активації некаталітичного процесу;
    г) рівною енергії адсорбції на поверхні цього каталізатора.

11. Промотування каталізатора здійснюють шляхом …
    а) нагрівання;
    б) охолодження;
    в) світло- або фотообробки;
    г) введення домішок або легування.

12. Коактивація може спостерігатися на …
    а) індивідуальному гомогенному каталізаторі;
    б) індивідуальному гетерогенному каталізаторі;
    в) нагрітому індивідуальному каталізаторі;
    г) суміші каталізаторів.

13. Носій не …
    а) береже каталізатор від спікання;
    б) знижує діючу поверхню каталізатора;
    в) збільшує діючу поверхню каталізатора;
    г) економить матеріал каталізатора.

14. Носій не …
    а) відводить тепло, виділене при проходженні реакції;
    б) відводить енергію, виділену при проходженні реакції;
    в) переносить газові компоненти до поверхні твердого каталізатора;
    г) може слугувати промотуючою домішкою.

15. Носієм гетерогенного нанокаталізатора може бути ...
    а) оксиген;
    б) озон;
    в) газ-носій у газотранспортних реакціях;
    г) титан диоксид.

Примітка. Для підготовки до тестових завдань рекомендується використовувати літературні джерела [12-14, 33, 34].

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Який синтез названо на честь Фішера та Тропша?
2. Що розуміють під активацією каталізатора?
3. Що розуміють під виснаженням каталізатора?
4. Яку загальну назву мають синтетичні цеоліти?
5. Які природні цеоліти знаходяться на території Закарпаття?

Примітка. Для підготовки до теоретичних питань рекомендується використовувати літературні джерела [12, 13, 35, 36].

Тема 7. Сучасний термокаталіз

Програмні питання

1. Термокаталіз твердофазних перетворень.
2. Основні етапи термокаталізу.
3. Кінетика термостимульованих реакцій.
4. Ендотермічна хемосорбція на карбонових нанотрубках.
5. Кріокаталіз.
6. Метод матричної ізоляції.
7. Метод сумісної конденсації.
8. Залежність низькотемпературної хімічної активності від розмірів наночастинок.
9. Низькотемпературна адсорбція на каталізаторах.

Лабораторна робота №13
«Вивчення термостимульованого процесу розкладу тіосульфатної кислоти»

Мета роботи: виявити вплив термічного стимулювання на швидкість реакції розкладу тіосульфатної кислоти.

Тіосульфатну кислоту можна одержати внаслідок взаємодії натрій тіосульфату з сульфатною кислотою:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S_2O_3 \qquad (13.1)$$

Реакція синтезу відбувається дуже швидко. У свою чергу, реакція розкладу тіосульфатної кислоти відбувається повільно:

$$H_2S_2O_3 \rightarrow H_2O + SO_2 + S \qquad (13.2)$$

З метою прискорення даного процесу використовують термостимулювання – створюють термічні умови, які прискорюють останню реакцію.

Матеріали та обладнання: розчини натрій тіосульфату, розчин сульфатної кислоти, дистильована вода, пробірки, хімічні стакани, термометр, електрична плитка, секундомір.

У три пробірки наливають по 5мл розчину натрій тіосульфату концентрації 0,1 моль/л, у три інші – по 5мл одномолярної сульфатної кислоти. Поміщають усі пробірки у стакан з водою. Через 5 хв, вимірявши температуру води у стакані, зливають вміст одної пари пробірок з розчинами $Na_2S_2O_3$ і H_2SO_4. Відмічають час *t* від моменту зливу розчинів до помутніння в результаті появи осаду вільної сірки. Потім доливають у стакан трохи гарячої води, щоб температура збільшилась приблизно на 10°С. Витримують розчини при цій температурі 5 хв і зливають вміст другої пари пробірок із розчинами $Na_2S_2O_3$ і H_2SO_4. Відмічають час від моменту зливу розчинів до помутніння в результаті появи осаду сірки. Дослід з останньою парою пробірок проводять при температурі приблизно на 20°С вище початкової. Результати вносять у табл. 13.1 [25].

Таблиця 13.1

Результати досліду

№ досліду	Температура, °С	*t*, с
1		
2		
3		

Роблять висновок про вплив термостимулювання на швидкість хімічної реакції. Будують графік залежності $v = f(t)$.

Лабораторна робота №14
«Вивчення адсорбції органічної кислоти на вугільному сонокаталізаторі»

Мета роботи: навчитись визначати адсорбцію органічної (етанової) кислоти на вугільному сонокаталізаторі.

Матеріали та обладнання: активоване вугілля або вугільний сонокаталізатор, розчини етанової кислоти, натрій гідроксид, фенолфталеїнів індикатор, бюретки, колби, паперові фільтри.

Активоване вугілля відноситься до сучасних сонокаталізаторів, які проявляють каталітичну активність у кавітаційних полях [7, 10]. При гетерогенному каталізі хімічним перетворенням газоподібних, рідких або твердих реагентів передує процес їх сорбції (поглинання) поверхнею твердого каталізатора [12, 13]. У даній роботі вивчається адсорбція органічної кислоти на вугільному сонокаталізаторі [25].

Ізотерми адсорбції ряду речовин із розчину на поверхні твердого тіла в області середніх концентрацій задовільно описуються емпіричним рівнянням Фрейндліха [25]:

$$\frac{X}{m} = K \cdot c^{\frac{1}{n}}, \qquad (14.1)$$

де
X – кількість адсорбату, ммоль;
m – маса адсорбенту, кг;
X/m – величини адсорбції, кмоль/кг;
K і $1/n$ – емпіричні константи, залежні від природи адсорбенту та адсорбату;
c – рівноважна молярна концентрація адсорбативу, моль/м^3.

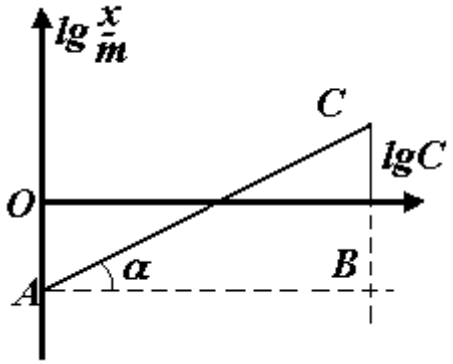
Величина адсорбції X/m або a розраховується за формулою:

$$a = \frac{(c_o - c) \cdot V}{m}. \qquad (14.2)$$

Якщо прологарифмувати рівняння (1), то одержимо:

$$lg\frac{X}{m} = lg\,K + \frac{1}{n} lg\,c. \qquad (14.3)$$

Даний вираз є рівнянням прямої лінії.



Для визначення *K* і *1/n* находять логарифми значень *c* і *X/m* і будують графік (див. рисунок: по осі абсцис *lgc*, а по осі ординат *lg(X/m)*). Величина відрізку *AO* дорівнює *lgK*. За значенням логарифму знаходять *K*. Постійна *1/n* дорівнює *tgα* або відношенню довжин відрізків *CB* і *AB*, тобто *1/n=CB/AB.*

Хід виконання роботи

У чотири колби вносять по 1 г активованого вугілля і наливають із бюретки по 25 мл розчинів етанової кислоти різної молярної концентрації (0,05; 0,1; 0,2; 0,4 моль/л). Колби періодично збовтують близько 20 хвилин. Потім розчини фільтрують через паперові фільтри в сухі колбочки, відкидаючи перші 3–5 мл фільтрату (для уникнення похибок за рахунок адсорбції кислоти на фільтрі). Рівноважну молярну концентрацію кислоти у фільтраті визначають титруванням 5 мл розчину розчином NaOH (c(NaOH)=0,1 моль/л) у присутності фенолфталеїну. Кожний розчин титрують 2–3 рази. Потім за формулою (2) розраховують величину адсорбції етанової кислоти, а також знаходять *lgc* і *lg(X/m)*. Результати розрахунків вносять у таблицю 14.1 [25].

Таблиця 14.1.

Одержані результати

c_o, моль/м^3	c, моль/м^3	X/m, кмоль/кг	lgc	lgX/m	K	1/n
50						
100						
200						
400						

Користуючись даними таблиці, будують ізотерму адсорбції оцтової кислоти, при цьому на осі абсцис відкладають рівноважну молярну концентрацію с, а на осі ординат – значення *X/m*. Постійні К і 1/n у рівнянні Фрейндліха визначають з графіку залежності *lg(X/m)* від *lgc*.

ПИТАННЯ ДО МЕТОДИК ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

1. Чи тотожні поняття «термостимульовані перетворення» та «термокаталітичні перетворення»?
2. У скільки разів змінюється реакція розкладу тіосульфатної кислоти при підвищенні температури на 10°С?
3. Що показує рівняння Фрейндліха?
4. Як знаходять величину адсорбції на вугільному сонокаталізаторі?
5. На основі яких експериментальних даних розраховують величину адсорбції етанової кислоти на активованому вугіллі?
6. Чи відбувається каталітичне перетворення на поверхні активованого вугілля без дії кавітаційного поля?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

(з єдиним правильним варіантом відповіді з чотирьох запропонованих)

1. Термокаталізатори очистки газів повинні бути …
   а) неактивними;
   б) неселективними;
   в) нестійкими до каталітичних отрут;
   г) стійкими до каталітичних отрут.

2. Термокаталізатори очистки газів не повинні мати …
   а) низьку економічну вартість;
   б) високу економічну вартість;
   в) пористу структуру;
   г) механічну міцність.

3. Термокаталізатори очистки газів повинні мати …
   а) низький гідравлічний опір;
   б) високий гідравлічний опір;
   в) низьку термостійкість;
   г) високу вразливість до каталітичних отрут.

4. Термокаталізатори очистки газів використовуються …
   а) при наднизьких температурах;
   б) при надвисоких температурах;
   в) при малих концентраціях домішок;
   г) при високих концентраціях домішок.

5. Термокаталізатори на основі оксидів d-металів порівняно з благородними металами є …
   а) більш активними;
   б) більш хімічно стійкими;
   в) більш термостійкими;
   г) більш вигідними за економічною вартістю.

6. Термокаталізатори не використовують для обробки пари ...
   а) нафтопродуктів, що легко випаровуються;
   б) низькокиплячих нафтопродуктів;
   в) низькомолекулярних нафтопродуктів;
   г) високомолекулярних нафтопродуктів.

7. Термокаталізатори процесів нафтопереробки здебільшого використовують за температур …
   а) 50–200°С;
   б) 200–350°С;
   в) 350–500°С;
   г) 500–650°С.

8. Термокаталізатори переробки нафтопродуктів дозволяють …
   а) понизити температуру їх окиснення;
   б) підвищити температуру їх окиснення;
   в) не впливати на температуру їх окиснення;
   г) окиснювати їх за температури займання.

9. Термокаталізатори можуть зазнати «отруєння» внаслідок ...
   а) метанування;
   б) коксування;
   в) високої очистки газу;
   г) дії високої температури.

10. Термостійким носієм каталізатора не може бути …
   а) фарфор;
   б) шамот;
   в) ніхром;
   г) галій.

11. Атоми нанокаталізатора здатні агрегувати внаслідок ...
   а) випромінювання видимого світла;
   б) дії рентгенівського випромінювання;
   в) пониження температури;
   г) підвищення температури.

12. Топохімічні реакції …
   а) не ускладнені дифузійними процесами;
   б) ускладнені дифузійними процесами;
   в) не ускладнені кристалізаційними процесами;
   г) ускладнені кристалізаційними процесами.

13. Термокаталіз серед методів переробки полімерних відходів належить до…
   а) механо-рециклічних;
   б) хімічних;
   в) газо-термічних;
   г) деполімеризаційних.

14. Кріонанохімія вивчає перетворення за температур ...
   а) нижче 250 К;
   б) нижче 200 К;
   в) нижче 150 К;
   г) нижче 100 К.

15. За якої мінімальної температури може відбуватися адсорбція NO на поверхні платинового каталізатора?
   а) 0 К;
   б) 30 К;
   в) 60 К;
   г) 90 К.

Примітка. Для підготовки до тестових завдань рекомендується використовувати літературні джерела [12-14].

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Яка роль термокаталізу в сучасних процесах газо- та нафтопереробки?
2. Який вид сорбції найважливіший для термокаталітичних процесів?
3. Чи можливий термокаталіз без попередньої адсорбції реагентів поверхнею твердого каталізатора?
4. Яким чином температура здатна впливати на процеси сорбції на каталізаторах?
5. Чи спостерігаються адсорбційні явища в умовах кріокаталізу?

Примітка. Для підготовки до теоретичних питань рекомендується використовувати літературні джерела [12-14].

Тема 8. Синтези сучасних каталізаторів

Програмні питання

1. Базові принципи синтезу каталізаторів.
2. Гомогенна та гетерогенна нуклеації.
3. Вторинна нуклеація.
4. Вплив термообробки на форму та розмір каталізаторів.
5. Висхідні методи синтезу каталізаторів.
6. Гель-золевий та золь-гелевий методи синтезу.
7. Синтез із прямих міцел.
8. Синтез із обернених міцел.
9. Гідротермічний синтез.
10. Піроліз.
11. Хімічне та фізичне осадження з парової фази.
12. Низхідні методи синтезу каталізаторів.
13. Нанолітографія.
14. Контактна літографія з мікрозазором.
15. Мікроформування у капілярах.
16. Синтези за допомогою електронної та атомно-силової мікроскопії.
17. Синтези фосфатних каталізаторів.

Лабораторна робота №15
«Синтез ферум(II)фосфатного каталізатора»

Мета роботи: навчитись синтезувати ферум(II)фосфатний каталізатор.

Матеріали та обладнання: нітратна сіль двовалентного феруму, розчин гідроксиду, кристалічна або розчинена у воді ортофосфорна кислота, дистильована вода, універсальний індикатор, хімічні стакани, пробірки, лійки, фільтрувальний папір, магнітна мішалка, електрична плитка, сушильна шафа або муфельна піч, термометр, вакуумний насос, лабораторні ваги.

Методика синтезу перспективного ферум(II)фосфатного каталізатора розроблена на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» [37].

Хід виконання роботи

Розчинити в хімічному стакані наважку нітратної солі двовалентного феруму. Додати до розчину гідроксид для одержання $Fe(OH)_2$. Потім долити необхідну кількість ортофосфорної кислоти. Перетворення здійснювати з

використанням магнітної мішалки. Температурні режими процесу осадження та оптимальну величину pH середовища дізнатись у керівника заняття.

Синтезований аморфний осад відфільтрувати та відмити від іонів іншого продукту реакції. Зразок висушити на повітрі при кімнатній температурі. При потребі застосувати додаткову термообробку синтезованого фосфатного каталізатора, згідно рекомендацій керівника заняття.

Лабораторна робота №16
«Синтез кобальт(II)фосфатного каталізатора»

Мета роботи: навчитись синтезувати кобальт(II)фосфатний каталізатор,

Матеріали та обладнання: нітратна сіль двовалентного кобальту, розчин гідроксиду, кристалічна або розчинена у воді ортофосфорна кислота, дистильована вода, універсальний індикатор, хімічні стакани, пробірки, лійки, фільтрувальний папір, магнітна мішалка, електрична плитка, сушильна шафа або муфельна піч, термометр, вакуумний насос, лабораторні ваги.

Методика синтезу перспективного каталізатора розроблена на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» [37].

Хід виконання роботи

Розчинити в хімічному стакані наважку нітратної солі двовалентного кобальту. Додати до розчину гідроксид для одержання $Co(OH)_2$. Потім долити необхідну кількість ортофосфорної кислоти. Перетворення здійснювати з використанням магнітної мішалки. Температурні режими процесу осадження та оптимальну величину pH середовища дізнатись у керівника заняття.

Синтезований аморфний осад відфільтрувати та відмити від іонів іншого продукту реакції. Зразок висушити на повітрі при кімнатній температурі. При потребі застосувати додаткову термообробку синтезованого фосфатного каталізатора, згідно рекомендацій керівника заняття.

Лабораторна робота №17
«Синтез нікель(II)фосфатного каталізатора»

Мета роботи: навчитись синтезувати нікель(II)фосфатний каталізатор

Матеріали та обладнання: нітратна сіль двовалентного нікелю, розчин гідроксиду, кристалічна або розчинена у воді ортофосфорна кислота, дистильована вода, універсальний індикатор, хімічні стакани, пробірки, лійки, фільтрувальний папір, магнітна мішалка, електрична плитка, сушильна шафа або муфельна піч, термометр, вакуумний насос, лабораторні ваги.

Методика синтезу перспективного каталізатора розроблена на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» [37].

Хід виконання роботи

Розчинити в хімічному стакані наважку нітратної солі двовалентного кобальту. Додати до розчину гідроксид для одержання $Ni(OH)_2$. Потім долити необхідну кількість ортофосфорної кислоти. Перетворення здійснювати з використанням магнітної мішалки. Температурні режими процесу осадження та оптимальну величину pH середовища дізнатись у керівника заняття.

Синтезований аморфний осад відфільтрувати та відмити від іонів іншого продукту реакції. Зразок висушити на повітрі при кімнатній температурі. При потребі застосувати додаткову термообробку синтезованого фосфатного каталізатора, згідно рекомендацій керівника заняття.

Лабораторна робота №18
«Дослідження процесу дегідратації кристалогідратного ферум(II)фосфатного каталізатора»

Мета роботи: освоїти методику здійснення дегідратації кристалогідратного ферум(II)фосфатного каталізатора в різних умовах термообробки.

Матеріали та обладнання: синтетичний октагідрат ферум (II) ортофосфат $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ або його природний аналог – мінерал вівіаніт, фарфорові чашки, муфельна піч, лабораторні ваги.

При розробці даної методики використовувались джерела [38-41].

Хід виконання роботи

1. Зважити на електронних вагах з точністю до ±0,001 г фарфорову чашку з позначкою №1. Записати результат в робочий журнал. Обнулити покази на електронних вагах, не знімаючи чашку. Помістити в неї наважку (до 1 г) кристалічного октагідрату ферум (II) ортофосфату $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Зважити масу досліджуваної речовини в чашці. Записати результат в робочий журнал.

2. Повторити роботу за першим пунктом для двох наступних чашок з $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ під номерами №2 і №3.

3. Помістити всі три чашки в нагріту до 150°С муфельну піч. Через одну годину вийняти з печі чашку №1, охолодити її на повітрі до кімнатної температури та зважити. За різницею мас зразка розрахувати кількість втраченої зразком води. При цьому користуватись рівнянням проведеної термічної дегідратації:

$$\underset{501{,}61\ г/моль}{\overset{1{,}000\ г}{Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O}} \underset{1\ година}{\overset{150\ ^\circ C}{=}} \underset{357{,}48+(8-x)\cdot 18{,}02\ г/моль}{\overset{g\ г}{Fe_3(PO_4)_2 \cdot (8-x)H_2O}} + \underset{x\cdot 18{,}02\ г/моль}{\overset{1{,}000-g\ г}{xH_2O}}$$

де

g – залишкова маса зразка після термообробки,

1,000-g – маса втраченої зразком води.

Розрахувати величину x з точністю до 0,01 моль, використавши пропорцію:

$$\frac{1{,}000}{501{,}61} = \frac{g}{357{,}48 + (8-x)\cdot 18{,}02}.$$

Занотувати в робочий журнал визначену кількість втраченої зразком води внаслідок використаних температури та часу термообробки.

4. Через дві години термообробки вийняти з печі чашку №2, повторити для цього зразка дії згідно з пунктом 3.

5. Через три години вийняти з печі чашку №3, повторити для цього зразка дії згідно з пунктом 3. Порівняти вплив тривалості ізотермічної обробки на ступінь дегідратації досліджуваного кристалогідрату.

6. Підготувати три наступні чашки з позначками №4-№6. Повторити для них усі попередні дії, крім одної відмінності – температура ізотермічної обробки має складати 200°С.

7. Порівняти кількості втраченої зразком води внаслідок різних умов термообробки. Зробити висновки стосовно ступеня дегідратації $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ у залежності від величини температури та тривалості термообробки.

Лабораторна робота №19
«Дослідження процесу дегідратації кристалогідратного кобальт(II)фосфатного каталізатора»

Мета роботи: освоїти методику здійснення дегідратації кристалогідратного кобальт(II)фосфатного каталізатора в різних умовах термообробки.

Матеріали та обладнання: синтетичний октагідрат ферум (II) ортофосфат $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, фарфорові чашки, муфельна піч, лабораторні ваги.

При розробці даної методики використовувались джерела [39, 40].

Хід виконання роботи

1. Зважити на електронних вагах з точністю до ±0,001 г фарфорову чашку з позначкою №1. Записати результат в робочий журнал. Обнулити покази на електронних вагах, не знімаючи чашку. Помістити в неї наважку (до 1 г) кристалічного октагідрату кобальт (II) ортофосфату $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Зважити масу досліджуваної речовини в чашці. Записати результат в робочий журнал.

2. Повторити роботу за першим пунктом для двох наступних чашок з $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ під номерами №2 і №3.

3. Помістити всі три чашки в нагріту до 130°С муфельну піч. Через одну годину вийняти з печі чашку №1, охолодити її на повітрі до кімнатної температури та зважити. За різницею мас зразка розрахувати кількість втраченої зразком води. При цьому користуватись рівнянням проведеної термічної дегідратації:

$$\underset{510{,}87\ г/моль}{\overset{1{,}000\ г}{Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O}} \underset{1\ година}{\overset{130\ ^\circ C}{=}} \underset{366{,}74+(8-x)\cdot 18{,}02\ г/моль}{\overset{g\ г}{Co_3(PO_4)_2 \cdot (8-x)H_2O}} + \underset{x\cdot 18{,}02\ г/моль}{\overset{1{,}000-g\ г}{xH_2O}}$$

де

g – залишкова маса зразка після термообробки,

1,000-g – маса втраченої зразком води.

Розрахувати величину x з точністю до 0,01 моль, використавши пропорцію:

$$\frac{1{,}000}{510{,}87} = \frac{g}{366{,}74 + (8-x)\cdot 18{,}02}.$$

Занотувати в робочий журнал визначену кількість втраченої зразком води внаслідок використаних температури та часу термообробки.

4. Через дві години термообробки вийняти з печі чашку №2, повторити для цього зразка дії згідно з пунктом 3.

5. Через три години вийняти з печі чашку №3, повторити для цього зразка дії згідно з пунктом 3. Порівняти вплив тривалості ізотермічної обробки на ступінь дегідратації досліджуваного кристалогідрату.

6. Підготувати три наступні чашки з позначками №4-№6. Повторити для них усі попередні дії, крім одної відмінності – температура ізотермічного прожарювання має складати 180°С.

7. Порівняти кількості втраченої зразком води внаслідок різних умов термообробки. Зробити висновки стосовно ступеня дегідратації $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ у залежності від величини температури та тривалості термообробки.

Лабораторна робота №20
«Дослідження процесу дегідратації кристалогідратного нікель(II)фосфатного каталізатора»

Мета роботи: освоїти методику здійснення дегідратації кристалогідратного нікель(II)фосфатного каталізатора в різних умовах термообробки.

Матеріали та обладнання: синтетичний октагідрат ферум (II) ортофосфат $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, фарфорові чашки, муфельна піч, лабораторні ваги.

При розробці даної методики використовувались джерела [39-41].

Хід виконання роботи

1. Зважити на електронних вагах з точністю до ±0,001 г фарфорову чашку з позначкою №1. Записати результат в робочий журнал. Обнулити покази на електронних вагах, не знімаючи чашку. Помістити в неї наважку (до 1 г) кристалічного октагідрату нікель (II) ортофосфату $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Зважити масу досліджуваної речовини в чашці. Записати результат в робочий журнал.

2. Повторити роботу за першим пунктом для двох наступних чашок з $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ під номерами №2 і №3.

3. Помістити всі три чашки в нагріту до 200°С муфельну піч. Через одну годину вийняти з печі чашку №1, охолодити її на повітрі до кімнатної температури та зважити. За різницею мас зразка розрахувати кількість втраченої зразком води. При цьому користуватись рівнянням проведеної термічної дегідратації:

$$\underset{510{,}20\ г/моль}{\overset{1{,}000\ г}{Ni_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O}} \underset{1\ година}{\overset{200\ ^\circ C}{=}} \underset{366{,}07+(8-x)18{,}02\ г/моль}{\overset{g\ г}{Ni_3(PO_4)_2\cdot(8-x)H_2O}} + \underset{x\cdot 18{,}02\ г/моль}{\overset{1{,}000-g\ г}{xH_2O}}$$

де

g – залишкова маса зразка після термообробки,

1,000-g – маса втраченої зразком води.

Розрахувати величину *x* з точністю до 0,01 моль, використавши пропорцію:

$$\frac{1{,}000}{510{,}20} = \frac{g}{366{,}07 + (8-x)\cdot 18{,}02}.$$

Занотувати в робочий журнал визначену кількість втраченої зразком води внаслідок використаних температури та часу термообробки.

4. Через дві години термообробки вийняти з печі чашку №2, повторити для цього зразка дії згідно з пунктом 3.

5. Через три години вийняти з печі чашку №3, повторити для цього зразка дії згідно з пунктом 3. Порівняти вплив тривалості ізотермічної обробки на ступінь дегідратації досліджуваного кристалогідрату.

6. Підготувати три наступні чашки з позначками №4-№6. Повторити для них усі попередні дії, крім одної відмінності – температура ізотермічного прожарювання має складати 250°С.

7. Порівняти кількості втраченої зразком води внаслідок різних умов термообробки. Зробити висновки стосовно ступеня дегідратації $Ni_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$ у залежності від величини температури та тривалості термообробки.

ПИТАННЯ ДО МЕТОДИК ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

1. Який вплив має температура під час синтезу фосфатних каталізаторів?
2. Яке значення має ступінь чистоти вихідних реактивів у процесах синтезу фосфатних каталізаторів?
3. Молекули води в кристалогідратах характеризуються однаковою силою хімічного зв’язку чи різною?
4. Процеси дегідратації кристалогідратних фосфатів відбуваються в одну стадію чи в декілька? Про що це може свідчити?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

(з єдиним правильним варіантом відповіді з чотирьох запропонованих)

1. Високоактивні металеві каталізатори синтезують за ...
   а) нормальної температури;
   б) стандартної температури;
   в) низьких температур;
   г) високих температур.

2. Нанорозмірні сольватовані каталізатори одержують ...
   а) за низьких температур;
   б) під дією інфрачервоного випромінювання;
   в) за високого тиску;
   г) під дією рентгенівського випромінювання.

3. Одновимірні наноструктури ZnO синтезують за допомогою ...
   а) золотого каталізатора;
   б) платинового каталізатора;
   в) паладієвого каталізатора;
   г) нікелевого каталізатора.

4. Фулеренові каталізатори синтезують із ...
   а) алмазу;
   б) букиболу;
   в) графіту;
   г) тефлону.

5. Фулеренові каталізатори синтезують із ...
   а) бензену;
   б) пропану;
   в) етану;
   г) метану.

6. Вуглецеві нанотрубки синтезують із ...
   а) бензену;
   б) пропану;
   в) етану;
   г) метану.

7. Сучасні металоорганічні каталізатори одержують методом ...
   а) інтеркапсуляції;
   б) екстракапсуляції;
   в) інкапсуляції;
   г) екскапсуляції.

8. Нанорозмірні органометалеві кластерні каталізатори одержують ...
   а) під дією рентгенівського випромінювання;
   б) за низьких температур;
   в) під дією інфрачервоного випромінювання;
   г) за високого тиску.

9. Епітаксіальні шари синтезують в умовах ...
   а) низького вакууму;
   б) високого вакууму;
   в) високого тиску;
   г) стандартного тиску.

10. Висхідним методом синтезу каталізатора є ...
   а) нанолітографія;
   б) золь-процес;
   в) контактна літографія;
   г) мікроформування у капілярах.

11. Висхідним методом синтезу каталізатора є ...
   а) нанолітографія;
   б) мікроформування у капілярах;
   в) контактна літографія;
   г) відновлення тетракомпонентних міцел.

12. Висхідним методом синтезу каталізатора є ...
   а) нанолітографія;
   б) контактна літографія;
   в) одержання із прямих міцел;
   г) мікроформування у капілярах.

13. Висхідним методом синтезу каталізатора є ...
   а) золь-гель-процес;
   б) нанолітографія;
   в) контактна літографія;
   г) мікроформування у капілярах.

14. Висхідним методом синтезу каталізатора є ...
   а) мікроформування у капілярах;
   б) нанолітографія;
   в) контактна літографія;
   г) гідротермічне одержання.

15. Висхідним методом синтезу каталізатора є ...
   а) піроліз;
   б) контактна літографія;
   в) мікроформування у капілярах;
   г) нанолітографія.

16. Наностржні GaN синтезують ...
   а) хімічним та фізичним осадженням;
   б) хімічним та фізичним випаровуванням;
   в) хемосорбцією;
   г) твердофазно.

17. Низхідним методом синтезу каталізатора є ...
    а) нанолітографія;
    б) золь-процес;
    в) золь-гель-процес;
    г) піроліз.

18. Низхідним методом синтезу каталізатора є ...
    а) золь-гель-процес;
    б) контактна літографія;
    в) золь-процес;
    г) гідротермічне одержання.

19. Низхідним методом синтезу каталізатора є ...
    а) золь-гель-процес;
    б) піроліз;
    в) золь-процес;
    г) мікроформування у капілярах.

20. Нанолітографія полягає у випромінюванні ...
    а) ІЧ-світлом;
    б) видимим світлом;
    в) УФ-світлом;
    г) лазерами.

21. Синтези нанокаталізаторів можуть відбуватися за наявності темплейтів – структурних …
    а) «адміністраторів»;
    б) «менеджерів»;
    в) «провайдерів»;
    г) «провізорів».

22. Темплейти бувають ...
    а) тільки м’які;
    б) тільки жорсткі;
    в) м’які та жорсткі;
    г) пароподібні.

23. Жорсткими темплейтами не можуть бути ...
    а) цеоліти;
    б) оксидні мембрани;
    в) міцели;
    г) полімерні мембрани.

24. М’якими темплейтами не можуть бути ...
    а) гідрогелі;
    б) допанти;
    в) міцели;
    г) цеоліти.

25. Фосфатні каталізатори не одержують …
    а) обмінними реакціями у твердій фазі;
    б) обмінними реакціями в розчинах;
    в) обмінними реакціями в газоподібній фазі;
    г) розкладом кристалогідратів.

Примітка. Для підготовки до тестових завдань рекомендується використовувати літературні джерела [12, 37, 38].

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що таке гомогенна нуклеація?
2. Що розуміють під гетерогенною нукеацією?
3. Як термообробка впливає на форму та розмір каталізаторів?
4. Які методи синтезу каталізаторів називаються висхідними?
5. Які методи синтезу каталізаторів називаються низхідними?
6. Чим відрізняються гель-золевий та золь-гелевий методи синтезу?
7. Чим відрізняються прямі міцели від обернених?
8. Що таке піроліз?
9. Що називають літографією?
10. Як синтезують каталізатори за допомогою електронної та атомно-силової мікроскопії?

Примітка. Для підготовки до теоретичних питань рекомендується використовувати літературне джерело [12].

ВИКОРИСТАНА ТА РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ціпоренко С.В. Визначення густини матеріалу гир методом гідростатичного зважування. *XIX Міжнародна науково-технічна конференція "Приладобудування: стан і перспективи", 13-14 травня 2020 року, "КПІ ім. Ігоря Сікорського", Київ, Україна.* С. 158-160.
2. Методичні вказівки до лабораторних занять з курсу "Загальна хімічна технологія" для здобувачів вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія. Уклад.: Іванченко Л.В., Кожухар В.Я., Шаповал І.В.; Нац. ун-т "Одеська політехніка". Одеса, 2022. 32 с.
3. Маланчук З.Р., Козяр В.О., Поліщук А.М. Механіка гірських порід. Лабораторний практикум. Навчальний посібник; Нац. ун-т водного господарства та природокористування. Рівне: *НУВГП*, 2016. 188 с.
4. Небесний Р.В. Наукові основи і технологія каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот та естерів. *Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу»*. Національний університет "Львівська політехніка", Львів, 2019, 373 с.
5. Korshunov I.G., Zinovev V.E., Geld P.V., Borukhovich A.S., Chernyaev V.S., Shveikin G.P. Thermophysical properties of cubic zirconium and niobium carbides at high temperatures. *High Temp.*, 1977, 15(3), 521-527.
6. Кондратьєва І.В., Кобаса І.М., Одосій Л.І., Панімарчук О.І. Гетероструктури TiO_2 і CdS з сенсибілізаторами-барвниками класу ціанінів: темнові й фотохімічні взаємодії. *Наук. вісник Чернівецького у-ту, Випуск 640.: Хімія*, 2013, 61-65.
7. Сухацький Ю.В., Знак З.О., Чупінський Д.В. Мікро- і наноструктурований титану (IV) оксид у соно-, фото- і сонофотокаталітичній деградації ксантенового барвника родаміну Б (огляд). *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 2021, 4(1), 44-52.
8. Pang Y.L., Abdullah A.Z., Bhatia S. Effect of annealing temperature on the characteristics, sonocatalytic activity and reusability of nanotubes TiO_2 in the degradation of Rhodamine B. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 100 (1-2), 393-402.
9. Лавриненко О.М., Загорний М.М., Вембер В.В. Фотокаталітична деструкція органічних барвників частинками діоксиду титану допованого золотом. *Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» Series «Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving»*, 2023, №4 (22), 69-79.
10. Tang S.K., Teng T.T., Alkarkhi A.F.M., Li Z. (Eds.). *Sonocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solution in the presence of TiO_2 coated activated carbon*, ICESD 2012. Hong Kong, PRC: APCBEE Procedia 1.
11. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Секереш К.Ю., Гомонай В.І. Колоїдна хімія. Навчальний посібник до лабораторного практикуму для студентів хімічного факультету (Редаг. та доповн.). Ужгород, 2015. 108 с.

12. Волков С.В., Ковальчук Є.П., Огенко В.М., Решетняк О.В. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. Київ: *Наукова думка*, 2008. 424 с.
13. Гомонай В.І., Гомонай О.В. Фізична хімія. Частина ІІ. Хімічна кінетика. Каталітичні реакції. Фізико-хімія поверхневих явищ. Фото- та радіаційно-хімічні процеси. Електрохімія. Ужгород: *Мистецька лінія*, 2003. 479 с.
14. Охорона навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами: навч. посіб. / Шестопалов О.В., Бахарєва Г.Ю., Мамедова О.О. та ін. Харків: *НТУ «ХПІ»*, 2015. 116 с.
15. Oliveira S., Forster S.P., Seeger S. Nanocatalysis: Academic Discipline and Industrial Realities. *Journal of Nanotechnology*, 2014, Vol. 2014, 19 p.
16. Секереш К.Ю., Гомонай В.І., Голуб Н.П. Методичні вказівки до лабораторного практикуму з фізичної та колоїдної хімії для студентів біологічного факультету (стаціонарної та заочної форми навчання). Ужгород: *ВАТ "Патент"*, 1998. 160 с.
17. Писаренко С.В., Чигиринець О.Е. Фотокаталітична активність калій титанату щодо барвників метиленового синього та конго червоного. *Вісник ХНТУ*, 2023, №2(85), 121-126.
18. Кохан О.П. Методичні вказівки до проведення лабораторних робіт з дисципліни «Фізичні методи дослідження». Ужгород: *УжНУ*, 2010, 40 с.
19. Гнатюк Ю.І., Мануйлов Є.В., Смірнова Н.П., Єременко Г.М. Синтез, структурні та оптичні характеристики плівок TiO_2/Ag активних у фотоокисненні родаміну Б. *Фізика і хімія твердого тіла*, 2006, 7(1), 107-112.
20. Буско Т.О., Куліш М.П., Дмитренко О.П., Стащук В.С., Вітюк Н.В., Єременко А.М. Радіяційна модифікація власної дефектної структури плівок TiO_2 з наночастинками шляхетних металів. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 2012, 10(4), 873-895.
21. Wang Z., Feng P., Chen H., Yu Q. Photocatalytic performance and dispersion stability of nanodispersed TiO_2 hydrosol in electrolyte solutions with different cations. *Journal of Environmental Science*, 2020, 88, 59-71.
22. Лекція 9. Фотокаталізатори та фотокаталітичні методи очищення води та повітря / Без авторів. *Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника*. Режим доступу: https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2018/04/Лекц_я-9.-Фотокатал_затори.pdf
23. Ovcharov M.L., Glukhova P.I., Mishura A.M. *et al*. Photocatalytic Activity of $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$ Nanostructures, Formed by the Sol-Gel Method, in the Process of Nitrogen Dioxide Decomposition. *Theor Exp Chem*, 2023, 59, 276-284.
24. Wang Sh.Yu., Lv X., Li F. Ternary Penta-CoXS (X = Se and Te): 2D Monolayers with Coexistence of Antiferromagnetic, Auxetic, Photocatalytic, and Piezoelectric Features. *J. Phys. Chem. C*, 2024, 128(7), 3064-3073.
25. 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.
26. Paul C., Hanefeld U., Hollmann F., Qu G., Yuan B., Sun Zh. Enzyme engineering for biocatalysis. *Molecular Catalysis*, 2024, 555, 113874.

27. Lee Y.S., Lim K., Minteer Sh.D. Cascaded Biocatalysis and Bioelectrocatalysis: Overview and Recent Advances. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2021, 72, 467-488.
28. Хімія смаку, кольору і запаху: навч. посібник / укл. Борук С.Д., Дійчук В.В., Воробець М.М., Сема О.В. Чернівці: *Чернівецький нац. ун-т ім. Юрія Федьковича*, 2020. 80 с.
29. Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Яцимирський В.К., Романівська А.В., Вербецька Т.Г. Каталітична активність оксидів міді в реакції окиснення сажі. *Укр. хім. журн.*, 2007, 73(11), 41-47.
30. Чундак С.Ю., Роман Л.Ю., Ортікова В.В. Методи моніторингу об'єктів довкілля. Навч. посіб. з дисцип. «Моніторинг довкілля» для студентів хімічного факультету, напрямку підготовки 6.040106 – екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування, 6.101 – екологія. Ужгород: *Вид-во УжНУ «Говерла»*, 2018. – 124 с.
31. AI 1200: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer, Cookbook 2, Aurora Instruments Ltd, *Vancouver* (n.d.).
32. Kozma A., Golub N., Golub Ye., Sidey V., Solomon A., Kuznietsova A., Herneshii Ya. Thermodynamic and thermochemical properties of $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$. *Chemija*, 2023, 34(1), 19-31.
33. 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.
34. Ripan R., Ceteanu I. Chimia Metalelor. Vol. 2. Bucureşti: *Editura Didactică şi Pedagogică*, 1969. 806 p.
35. Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. New York, London, Sydney, Toronto: *John Wiley & Sons*, 1974. 772 p.
36. Гречановська О.Є. Мінералогія та умови утворення родовищ породоутворюючих цеолітів Закарпаття: *Автореф. дис. ... канд. геол. наук*: *04.00.20, Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України. Київ*, 2011.
37. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах: *Автореф. дис. ... канд. хім. наук*: *02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка. Київ*, 1996.
38. Mattievich E., Danon J. Hydrothermal synthesis and Mössbauer studies of ferrous phosphates of the homologous series $Fe^{2+}{}_3(PO_4)_2(H_2O)_n$. *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1977, 39(4), 569-580.
39. Білич Ю.В., Козьма А.А., Голуб Н.П. Особливості одержання каталізатору $Co_3(PO_4)_2$. *Програма і тези доповідей Підсумкової наукової студентської конференції ДВНЗ «УжНУ», секція «Хімічних наук та екології» (18 травня 2016 р.)*. Ужгород: *ПП Данило С.І.*, 2016. С. 36.
40. Стегура В.В., Козьма А.А. Процеси дегідратації аквавмісних кристалів кобальт (II) ортофосфату. *Програма і тези доповідей Підсумкової наукової студентської конференції ДВНЗ «УжНУ», секція «Хімічних наук та екології» (3 травня 2017 р.)*. Ужгород: *В-во «Говерла»*, 2017. С. 47.

41. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Гурч А.В., Кузнєцова А.О., Бажів І.І., Русанюк Н.В. Диференційно-термічний аналіз складної каталітичної системи 50%$Cu_3(PO_4)_2$•50%$Ni_3(PO_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2021, 2(46). 80-85.

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

Навчальне видання

Козьма Антон Антонович
Голуб Неля Петрівна

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ

З КУРСУ «СУЧАСНИЙ КАТАЛІЗ»

для студентів ОС «Магістр»

(спеціальність 102 Хімія)

У редакції авторів

Підписано до друку 01.05.2024 р. Формат 60х90/16
Папір друкарський. Друк різографічний.
Наклад 100 прим.

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