

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П.КОРОЛЕВА
(национальный исследовательский университет)»

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Самара 2012

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П.КОРОЛЕВА
(национальный исследовательский университет)»

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве методических указаний*

САМАРА
Издательство СГАУ
2012

УДК СГАУ : 5 (075)

Составители: *И.А.Платонов, И.Ю.Рощупкина, Ю.Б.Мышенцева, Е.Н.Тупикова*

Рецензент декан ИТФ, канд. техн. наук, доцент М.В. Х а р д и н

Химическая кинетика: метод. указания / сост.: *И.А. Платонов, И.Ю. Рощупкина, Ю.Б. Мышенцева, Е.Н. Тупикова.* – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2012. – 32 с.

Методические указания являются руководством к лабораторным работам по теме «Химическая кинетика». Включают теоретические основы эксперимента, указания по проведению эксперимента и по обработке экспериментальных данных.

Предназначаются для студентов первого и второго курсов 1-5 факультетов СГАУ и Института печати.

УДК СГАУ : 5 (075)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Основные понятия химической кинетики

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий механизм реакции и зависимость скорости протекающей реакции от различных факторов.

Скорость химической реакции – число элементарных актов реакции, происходящих за единицу времени в единице реакционного пространства. Мерой скорости является изменение количества вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в ходе реакции в единицу времени в единице реакционного пространства.

Реакционное пространство – область протекания химической реакции. Для *гомогенных* реакций, в которых реагирующие вещества полностью смешиваются между собой, реакционным пространством будет весь объем, занимаемый реагентами, а для *гетерогенных* реакций, протекающих на границе раздела реагирующих веществ, реакционным пространством является поверхность контакта реагентов.

Математическое выражение для *средней скорости гомогенной реакции* записывается так:

$$w_{\text{сред}} = \pm \Delta c / \Delta \tau, \quad (1)$$

где Δc – изменение молярной концентрации одного из участников реакции, моль/л;

$\Delta \tau$ – время, за которое произошло соответствующее изменение концентрации, с.

В системе СИ скорость гомогенной реакции измеряется в моль·м⁻³·с⁻¹.

Истинной скоростью w называется изменение концентрации по времени (при постоянном объеме системы)

$$w = \pm dc/d\tau. \quad (2)$$

В химической реакции исходные вещества исчезают, а продукты реакции возникают в эквивалентных соотношениях в соответствии со стехиометрическими коэффициентами. Поэтому скорость реакции можно измерять по изменению концентрации как исходных веществ, так и продуктов реакции. В первом случае в выражении (2) ставится знак минус. Величина $dc/d\tau$ будет отрицательной (концентрация исходного вещества убывает), а по смыслу скорость реакции есть величина положительная. Концентрация же продукта реакции возрастает, поэтому изменение концентрации положительно.

На скорость химической реакции оказывают влияние многочисленные факторы: природа реагирующих веществ, концентрация реагентов, катализаторы, температура, на скорость газофазных реакций влияет давление, на скорость гетерогенных реакций – степень измельчения реагентов. Кроме того, на скорость химической реакции влияют другие внешние воздействия (например, электромагнитные излучения, в том числе видимый свет, электрический ток, радиоактивное излучение и т.д.)

2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации

Необходимым условием протекания реакции является столкновение молекул. При одной и той же температуре число столкновений растет с увеличением числа молекул в единице объема, т.е. с возрастанием концентрации реагентов. Соответственно с повышением концентрации реагентов растет и скорость реакции. Для простых реакций (протекающих в одну стадию) зависимость скорости реакции от концентрации реагентов выражается законом действующих масс (К.Гульдберг, П. Вааге):

«При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ».

Математическое выражение закона действующих масс для реакции

$A + B \rightarrow C + D$ записывается как

$$w = k c_A \cdot c_B, \quad (3)$$

где c_A и c_B – молярные концентрации реагирующих веществ А и В соответственно, моль/л;

k – константа скорости реакции.

Физический смысл константы скорости реакции в том, что она равна скорости данной реакции при условии, что концентрации исходных веществ равны $c_A = c_B = 1$ моль/л. Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Для одностадийных (*простых реакций*), в которых участвуют по несколько молекул исходных реагентов, коэффициенты в уравнении реакции невелики. Их необходимо учитывать при записи закона действующих масс, а именно, **необходимо концентрации исходных веществ возводить в степени, равные соответствующим стехиометрическим коэффициентам**. Например, математическое выражение закона действующих масс для реакции $A + 2B \rightarrow C + D$ записывается уже как

$$w = k c_A \cdot c_B^2. \quad (4)$$

Уравнение *сложной реакции* является суммой уравнений отдельных элементарных стадий. Стадия, скорость которой определяет скорость всего процесса в целом, называется *лимитирующей*. Закон действующих масс применим именно к элементарной лимитирующей стадии сложной реакции. Для суммарного уравнения сложной реакции закон действующих масс не может быть записан.

В этих случаях требуется изучение механизма реакции.

3. Зависимость скорости химической реакции от температуры

Не каждое столкновение реагирующих частиц приводит к химическому взаимодействию. Реагирующие молекулы должны обладать некоторым повышенным запасом энергии по сравнению со средней энергией молекул в системе. Разность между минимальным запасом энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы быть активными, и средней энергией молекул этого типа в данных условиях называется *энергией активации*. По мере увеличения температуры, в системе возрастает число активных молекул, возрастает число эффективных соударений молекул, поэтому скорость большинства химических реакций увеличивается при повышении температуры.

Эмпирическую зависимость скорости от температуры установил Я. Вант-Гофф:

«Скорость большинства химических реакций возрастает в 2-4 раза при повышении температуры на каждые 10 градусов».

Математическое выражение правила Вант-Гоффа таково:

$$w_2 = w_1 \cdot \gamma^{\Delta T / 10}, \quad (5)$$

где w_2 и w_1 – скорость реакции при температуре T_2 и T_1 соответственно;

$$\Delta T = T_2 - T_1;$$

γ – температурный коэффициент скорости реакции.

Так как скорость реакции обратно пропорциональна времени τ , необходимо для завершения реакции в данных условиях, то справедливо выражение $w_2/w_1 = \tau_1/\tau_2$, тогда справедливо и выражение

$$\tau_1 = \tau_2 \cdot \gamma^{\Delta T / 10}, \quad (6)$$

где τ_1 и τ_2 – время, необходимое для завершения реакции при температуре T_1 и T_2 соответственно.

4. Зависимость скорости химической реакции от катализатора

Катализатор – это вещество, ускоряющее реакцию и к концу реакции остающееся в неизменном виде. Вещества, замедляющие реакцию, называются **ингибиторами**.

Явление изменения скорости реакции под действием катализатора называется **катализом**.

Катализаторы, которые находятся в системе в том же фазовом состоянии, что и реагенты, называются **гомогенными**. Если катализатор и реагенты находятся в разных фазах и имеют границу раздела, то катализатор называется **гетерогенным**.

Сущность действия катализаторов заключается в уменьшении энергии активации реакции, что приводит к увеличению в системе числа активных молекул и, как следствие, к увеличению числа результативных столкновений молекул и возрастанию скорости реакции.

5. Кинетические уравнения химических реакций

Кинетическое уравнение – математическое выражение, отражающее степенную зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

Для реакции в общем виде $\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + \dots + \nu_i B_i \rightarrow$ продукты, кинетическое уравнение запишется как

$$w = k \cdot c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot \dots \cdot c_i^{n_i}, \quad (7)$$

где c_i – концентрация i -го реагента,

k – константа скорости химической реакции,

n_i – частный порядок реакции по i -му реагенту.

Полным порядком прямой реакции называется сумма показателей степеней ($\sum n_i$) для концентраций реагентов, входящих в кинетическое уравнение.

Для различных химических реакций, имеющих одинаковый полный порядок реакции, вид кинетического уравнения будет одинаковым. Обычно порядок реакции может меняться от 0 до 3.

5.1. Реакции первого порядка

Скорость прямой реакции первого порядка в каждый момент времени пропорциональна концентрации реагирующего вещества и выражается кинетическим уравнением в дифференциальной форме

$$-\frac{dc}{d\tau} = k_1 c. \quad (8)$$

Если через a обозначить начальную концентрацию реагирующего вещества, через x – число прореагировавших ко времени молей в единице объема, то концентрация реагента будет равна $(a-x)$, и дифференциальное уравнение примет вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x). \quad (9)$$

Интегрируя выражение (9) с учетом того, что при $\tau=0$ количество прореагировавшего вещества $x=0$, получим:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad \text{или} \quad k_1 = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}. \quad (10)$$

Уравнение (10) известно как интегральная форма *кинетического уравнения первого порядка*. Соотношение $a/(a-x)$ в (10) не зависит от выбора единиц, в которых выражается концентрация. Концентрацию в этом уравнении можно заменить величинами, пропорциональными ей. Единицы измерения константы скорости $k_1 - [c^{-1}]$. Уравнение (10) можно представить графически в виде зависимости логарифма концентрации реагирующего вещества от времени:

$$\lg(a-x) = \lg a - \frac{k_1}{2,303} \tau. \quad (11)$$

Уравнение (11) представляет собой прямую линию в полулогарифмических координатах, которую можно использовать для расчета k_1 .

Время, за которое реагирует половина исходного вещества, называется *временем полупревращения* $\tau_{1/2}$. Оно определяется уравнением $x = a/2$ и равно

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

5.2. Реакции второго порядка

К ним относится большинство бимолекулярных реакций, протекающих по схеме $A+B \rightarrow$ продукты реакции и некоторые тримолекулярные реакции. Скорость такой прямой реакции можно определить по убыли любого из реагирующих веществ, и она пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = k_2 c_A c_B. \quad (13)$$

Если a и b – начальные концентрации веществ А и В; $(a-x)$ и $(b-x)$ – концентрации веществ А и В ко времени τ , то скорость реакции выразится уравнением

$$\frac{dx}{d\tau} = -k_2(a-x)(b-x). \quad (14)$$

Если $a=b$, то

$$\frac{dx}{d\tau} = -k_2(a-x)^2. \quad (15)$$

Интегрируя выражения (13) и (14), получим кинетические уравнения второго порядка в виде:

$$k_2 = \frac{1}{\tau(a-b)} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}; \quad k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)}. \quad (16)$$

При $a=b$ уравнение (15) можно представить в следующей форме:

$$k_2\tau = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \quad \text{или} \quad \frac{1}{a-x} = k_2\tau + \frac{1}{a}. \quad (17)$$

Следовательно, обратная величина концентрации $1/(a-x)$ пропорциональна времени t , тангенс угла наклона прямой в координатах $1/(a-x)-t$ соответствует k_2 . Размерность константы скорости реакции второго порядка k_2 зависит от

единиц, в которых выражена концентрация. Обычно концентрацию выражают в моль/л, а время – в секундах. Тогда единицы измерения k_2 – [л·моль⁻¹·с⁻¹].

Время полупревращения веществ А и В одинаково и равно:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}. \quad (18)$$

Аналогично, путем соответствующих математических преобразований, можно получить интегральные формы кинетических уравнений реакций остальных порядков. Они приведены в таблице 1.

Таблица 1

Порядок реакции	Кинетическое уравнение	Уравнение кинетической кривой	Линейная анаморфоза	Линеаризованные координаты	
				абсцисса	ордината
0	$-dc/d\tau = k$	$c = c_0 - k\tau$	$c = c_0 - k\tau$	τ	c
1	$-dc/d\tau = k \cdot c$	$c = c_0 \cdot e^{-k\tau}$	$\ln c = \ln c_0 - k\tau$	τ	$\ln c$
2	$-dc/d\tau = k \cdot c^2$	$c = \frac{1}{c_0^{-1} + k\tau}$	$1/c = 1/c_0 + k\tau$	τ	$1/c$
3	$-dc/d\tau = k \cdot c^3$	$c = \frac{1}{c_0^{-2} + 2k\tau}$	$1/c^2 = 1/c_0^2 + 2k\tau$	τ	$1/c^2$

6. Методы определения порядка реакции

Для определения порядка реакции по некоему компоненту можно использовать следующие приемы.

1. Прием основан на том, что реакции разных порядков имеют разную форму зависимости концентрации вещества от времени, иными словами, разную форму *кинетической кривой* (см. таблицу 1). Чтобы убедиться, что кривая описывается именно этим уравнением, а также получить параметры этой зависимости (k и c_0) строят ее линейную анаморфозу. Линейные анаморфозы также различаются для реакций разных порядков (таблица 1). Если график, построенный в соответствующих линеаризованных координатах, окажется прямой, значит, реакция имеет соответствующий порядок. Найдя угол ее наклона и отре-

зок, отсекаемый им на оси ординат, вычисляют k и c_0 . Для обработки экспериментальных результатов примем, что если вещество расходуется, экспериментально определяемая константа скорости $k < 0$ (концентрация вещества со временем уменьшается). Если же вещество образуется, то экспериментально определяемая $k > 0$ (концентрация вещества со временем увеличивается).

2. Второй прием основан на том, что начальные скорости реакции пропорциональны концентрации компонентов в степени порядка реакции. Для определения порядка реакции по зависимости начальной скорости от начальной концентрации реагирующего вещества, проводят серию из 4-5 опытов, в которых различается концентрация одного из реагентов. Измеряют начальные скорости и строят зависимость скорости от концентрации в линеаризованных координатах:

$$\ln w = n \ln c_0. \quad (19)$$

Тангенс угла наклона полученной зависимости и будет равен порядку реакции. Более простой способ заключается в том, что изменяют концентрацию вещества в x раз и смотрят, во сколько раз изменится скорость реакции. Если тоже в x – значит, реакция имеет первый порядок; если в x^2 – второй и т.д.

3. Прием основан на зависимости периода полураспада $\tau_{1/2}$ от начальной концентрации a :

$$\frac{(\tau_{1/2})_2}{(\tau_{1/2})_1} = \frac{a_1^{n-1}}{a_2^{n-1}} \quad (20)$$

Если нужно определить порядок реакции только по одному веществу, все остальные вводят в большом избытке. Тогда изменением их концентрации (а значит, и влиянием ее на скорость) можно пренебречь.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБЪЁМНОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Цель работы: изучение зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ и наличия катализатора с использованием объёмного метода анализа.

Общие понятия об объёмном методе анализа

Объёмный метод определения концентрации растворов (*титрование*) заключается в постепенном прибавлении раствора известной концентрации (его называют рабочим) к точно отмеренному количеству анализируемого раствора до достижения эквивалентности между веществами в растворах.

По закону эквивалентов для реагирующих веществ, находящихся в растворе:

$$C_{n1} = \frac{C_{n2} \cdot V_2}{V_1}, \quad (21)$$

где C_{n1} и C_{n2} – молярная концентрация эквивалента анализируемого и рабочего раствора соответственно;

V_1 – точно отмеренный объём анализируемого раствора;

V_2 – объём рабочего раствора, результат титрования.

Химические реакции, используемые в методе титрования, должны протекать быстро и практически до конца. Конец титрования определяется по внешнему эффекту.

УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ РАБОТЫ

В данной работе изучается влияние различных факторов на скорость химической реакции взаимодействия персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и йодоводородной кислоты HI. Реакция протекает по уравнению



Реакция гомогенная, так как оба вещества берутся в виде их водных растворов, смешивающихся между собой полностью.

Среднюю скорость реакции определяют по количеству йода, выделившегося в ходе реакции:

$$w_{\text{сред}} = \Delta c(\text{I}_2) / \Delta \tau \text{ или } w_{\text{сред}} = c(\text{I}_2) / \Delta \tau, \quad (23)$$

т.к. начальная концентрация йода как продукта реакции равна нулю.

Концентрацию йода в растворе определяют объёмным методом (титрованием). Рабочий раствор – раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ молярной концентрацией эквивалентов 0,01 моль/л (0,01 н.). Реакция между тиосульфатом натрия и выделившимся йодом идет по уравнению:



Конец титрования определяют по исчезновению синей окраски, которую индикатор крахмал дает в присутствии йода. Следует учесть, что реакция (22) не прекращается даже при титровании, поэтому раствор тиосульфата натрия следует приливать в колбу достаточно быстро, но избегать при этом избытка реагента. Чем точнее проведено титрование, тем быстрее произойдет повторное окрашивание реакционной массы в синий цвет за счет выделения новых порций йода по реакции (22).

Чтобы выявить влияние концентрации на скорость, проводят серию опытов с различной концентрацией реагента (при прочих равных условиях).

ХОД РАБОТЫ

До начала каждого опыта:

а) приготовьте часы для отсчета времени проведения реакции (10 минут);

б) приготовьте бюретку для титрования, залив в нее до нулевого деления раствор тиосульфата натрия.

Бюретки представляют собой стеклянные трубки с зауженным концом, к которому при помощи резиновой трубки присоединяют стеклянную трубочку суженую на конце. В качестве затвора в резиновую трубку вставляют плотно входящий стеклянный шарик. Если слегка оттянуть резиновую трубку в том месте, где помещается шарик, то образуется зазор, через который жидкость вытекает из бюретки. Бюретки служат для титрования и точного отмеривания растворов. При заполнении бюретки раствором необходимо следить за тем, чтобы ниже шарика-затвора не осталось пузырьков воздуха. Бюретка градуирована, причем нулевое деление находится вверху бюретки. Перед началом титрования нужно установить уровень жидкости на нулевом делении бюретки.

Опыт 1

1. Отмерить с помощью мерного стаканчика 20 мл раствора йодоводородной кислоты и внести его в коническую колбу.

2. Также с помощью соответствующего мерного стаканчика отмерить 30 мл раствора персульфата аммония, быстро внести его в ту же коническую колбу и тотчас же засечь время начала опыта. Тщательно перемешать реагенты.

3. Через некоторое произвольное время в ту же колбу внести несколько капель раствора крахмала, наблюдать постепенное синее окрашивание реакционной массы.

4. По истечении 10 минут оттитровать реакционную смесь раствором тиосульфата натрия из бюретки до полного обесцвечивания.

5. Определить по шкале бюретки с точностью до 0,1 мл объем тиосульфата натрия, пошедшего на титрование.

Опыт 2

1. Отмерить с помощью мерного стаканчика 20 мл раствора йодоводородной кислоты и внести его в коническую колбу.

2. Также с помощью соответствующего мерного стаканчика отмерить 15 мл воды и внести ее в ту же коническую колбу.

3. С помощью соответствующего мерного стаканчика отмерить 15 мл раствора персульфата аммония, быстро внести его в ту же коническую колбу и тотчас же засечь время начала опыта. Тщательно перемешать реагенты.

4. Через некоторое произвольное время в ту же колбу внести несколько капель раствора крахмала, наблюдать постепенное синее окрашивание реакционной массы.

5. По истечении 10 минут оттитровать реакционную смесь раствором тиосульфата натрия из бюретки до полного ее обесцвечивания.

6. Определить по шкале бюретки объем тиосульфата натрия, пошедшего на титрование.

Опыт 3

(ВНИМАНИЕ! При проведении опыта строго придерживаться порядка смешивания реагентов!!!)

При проведении опыта 3 в качестве катализатора используется сильно разбавленный раствор сульфата меди. Катализатор является гомогенным, так как находится в одной фазе с реагентами. Концентрации реагентов остаются такими же, как и в опыте 2, что позволит оценить непосредственное влияние только самого катализатора, но не концентрации исходных веществ.

1. Отмерить с помощью мерного стаканчика 20 мл раствора йодоводородной кислоты и внести его в коническую колбу.

2. Также с помощью соответствующего мерного стаканчика отмерить 15 мл раствора сульфата меди CuSO_4 и внести его в ту же коническую колбу.

3. С помощью соответствующего мерного стаканчика отмерить 15 мл раствора персульфата аммония, быстро внести его в ту же коническую колбу и тотчас же засечь время начала опыта. Тщательно перемешать реагенты.

4. Через некоторое произвольное время в ту же колбу внести несколько капель раствора крахмала, наблюдать постепенное синее окрашивание реакционной массы.

5. По истечении 10 минут оттитровать реакционную смесь раствором тиосульфата натрия из бюретки до полного обесцвечивания.

6. Определить по шкале бюретки объем тиосульфата натрия, пошедшего на титрование.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Оформить протоколы всех опытов однотипно в краткой форме по образцу:

Опыт 1.

$$V(\text{HI}) = 20 \text{ мл}$$

$$V(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 30 \text{ мл}$$

$$V(\text{I}_2) = 50 \text{ мл}$$

$$\tau = 10 \text{ мин}$$

$$\text{Результат титрования } V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \dots \text{ мл}$$

$$\text{Скорость реакции } w_1 = \dots \text{ моль/л} \cdot \text{ мин}$$

Опыт 2.

$$V(\text{HI}) = 20 \text{ мл}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 15 \text{ мл}$$

$$V(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 15 \text{ мл}$$

$$V(\text{I}_2) = 50 \text{ мл}$$

$$\tau = 10 \text{ мин}$$

$$\text{Результат титрования } V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \dots \text{ мл}$$

$$\text{Скорость реакции } w_2 = \dots \text{ моль/л} \cdot \text{ мин}$$

Опыт 3.

$$V(\text{HI}) = 20 \text{ мл}$$

$$V(\text{CuSO}_4) = 15 \text{ мл}$$

$$V(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 15 \text{ мл}$$

$$V(\text{I}_2) = 50 \text{ мл}$$

$$\tau = 10 \text{ мин}$$

$$\text{Результат титрования } V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \dots \text{ мл}$$

$$\text{Скорость реакции } w_3 = \dots \text{ моль/л} \cdot \text{ мин}$$

2. Вычислить среднюю скорость реакции во всех опытах, для чего по формуле (21) вычислить молярную концентрацию эквивалентов йода, пересчитать её в молярную концентрацию и подставив последнюю в уравнение (23) найти среднюю скорость реакции.

Пример.

Слили 10 мл персульфата аммония и 15 мл раствора йодоводородной кислоты. Через 5 мин выделившийся в результате реакции йод оттитровали 0,01н. раствором тиосульфата натрия. Объем израсходованного на титрование раствора тиосульфата натрия оказался равным 12 мл. Определите среднюю скорость реакции.

Решение: По закону эквивалентов на основании результата титрования вычисляем молярную концентрацию эквивалентов йода:

$$C_n(I_2) \cdot V(I_2) = C_n(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3), \text{ откуда}$$

$$C_n(I_2) = C_n(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) / V(I_2).$$

Объем раствора йода $V(I_2)$ – это суммарный объем реакционной массы, т.е. в данной задаче $10+15=25$ мл; $C_n(Na_2S_2O_3) = 0,01$ моль экв /л; по результатам титрования $V(Na_2S_2O_3) = 12$ мл. Тогда

$$C_n(I_2) = 0,01 \cdot 12 / 25 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Для расчета скорости реакции требуется не молярная концентрация эквивалентов йода в растворе (нормальная концентрация), а молярная концентрация его раствора. Так как молярная масса эквивалента йода $M_{\text{экв}}(I_2)$ в 2 раза меньше его молярной массы $M(I_2)$, то и соотношение концентраций раствора йода таково:

$$C_m(I_2) = C_n(I_2) / 2 = 4,8 \cdot 10^{-3} / 2 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Тогда } w_{\text{сред}} = C_m(I_2) / \tau = 2,4 \cdot 10^{-3} / 5 = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л мин.}$$

3. Рассчитать соотношения скоростей w_1/w_2 и w_3/w_2 .
4. В первом выводе указать, как влияет изменение концентрации одного из участников реакции (какого, во сколько раз) на скорость реакции и почему.
5. Записать выражение закона действующих масс для реакции (22). Подумайте, как изменилась бы скорость этой же реакции, если бы подобным образом изменилась концентрация второго участника реакции.

6. Во втором выводе указать, чем отличаются между собой опыты 2 и 3. Какое влияние оказывает на скорость химической реакции сульфат меди? Как называют вещества, изменяющие скорость реакции?

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Реакция идет по уравнению $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2 \text{HI}$. Константа скорости этой реакции при некоторой температуре равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ (в моль/л): $[\text{H}_2] = 0,04$; $[\text{I}_2] = 0,05$. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость в момент, когда $[\text{H}_2] = 0,03$ моль/л.

Ответ: $3,2 \cdot 10^{-4}$; $1,94 \cdot 10^{-4}$.

2. Реакция идет по уравнению $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$. Исходные концентрации реагирующих веществ (в моль/л): $[\text{N}_2] = 0,049$; $[\text{O}_2] = 0,01$. Вычислите концентрации этих веществ, когда $[\text{NO}] = 0,005$ моль/л.

Ответ: $[\text{N}_2] = 0,0465$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,0075$ моль/л.

3. Реакция идет по уравнению $2 \text{SO}_2 (\text{газ}) + \text{O}_2 (\text{газ}) \leftrightarrow 2 \text{SO}_3 (\text{газ})$. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе, если объем газовой смеси уменьшить в 3 раза?

Ответ: в 27 и 9 раз соответственно.

4. На сколько градусов следует изменить температуру, чтобы скорость гомогенной газофазной реакции $2\text{A} + \text{B} = \text{C}$ при увеличении давления в 2 раза осталась неизменной? Температурный коэффициент реакции равен 2.

Ответ: понизить на 30° .

5. Химическая реакция протекает согласно уравнению $\text{A} + 2\text{B} = \text{C}$. Исходные концентрации: $[\text{A}] = 0,8$ моль/л, $[\text{B}] = 1,0$ моль/л. Через 20 минут после начала реакции концентрация вещества А снизилась до 0,5 моль/л. Рассчитайте конечную концентрацию вещества В и среднюю скорость реакции за данный промежуток времени.

Ответ: 0,4 моль/л; $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л · мин.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО ИОНА ТРИОКСАЛАТА МАРГАНЦА

Цель работы: определение константы скорости и периода полураспада реакции диссоциации комплексного иона триоксалата марганца (III) методом абсорбционной фотометрии.

Общие понятия о фотометрическом методе анализа

Метод абсорбционной фотометрии основан на изменении интенсивности электромагнитного излучения при различных длинах волн в зависимости от свойств вещества. При прохождении лучей данной длины волны с интенсивностью I_0 через слой вещества, поглощающего их, ослабляется интенсивность первоначального потока. В результате выходящий свет имеет меньшую интенсивность I . Соотношение $\lg I/I_0$ называется *оптической плотностью* или экстинкцией ε . Согласно закону Бугера-Бера уменьшение интенсивности падающего света зависит от числа поглощающих частиц или от концентрации их c в растворе, толщины слоя L и мольного коэффициента поглощения k :

$$\varepsilon = \kappa Lc. \quad (25)$$

Из уравнения (23) видно, что оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации раствора.

Интенсивность излучения в колориметрическом анализе определяют с помощью фотоэлектрических колориметров. Фотоэлектроколориметры позволяют при помощи светофильтров выделить узкий интервал длин волн и измерить или сравнить интенсивность излучения. Наибольшей точностью отличаются дифференциальные двухлучевые фотоэлектроколориметры, снабженные двумя фотоэлементами. Их действие основано на принципе уравнивания интенсивности двух световых пучков переменной щелевой диафрагмой. Оба световых потока оптически компенсируются изменением раскрытия щели диафрагмы. Схема оптической компенсации представлена на рис. 1. Она использована в фото-

колориметрах ФЭК-М, ФМ-58, колориметрах-нефелометрах ФЭКН-57 и др. Принципиальная схема дифференциальных фотоэлектрических приборов представлена на рис. 1а. Свет, падающий на фотоэлементы, возбуждает в них фото-токи, разность которых регистрируется нуль-инструментом. Фотоэлементы включены на нуль-инструмент по дифференциальной схеме. При равенстве интенсивностей падающих на фотоэлементы световых пучков нуль-инструмент тока не покажет. Вращением отсчетных барабанов изменяют ширину щели диафрагмы и величину светового потока, падающего на фотоэлемент.

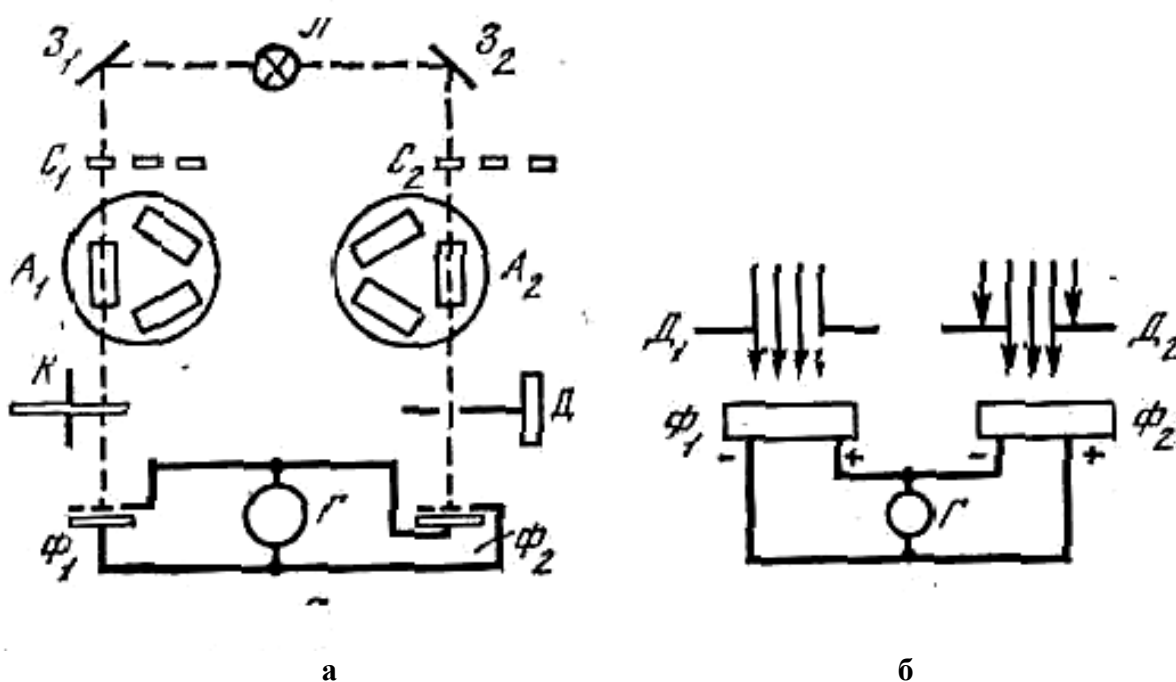


Рис.1. а - принципиальная схема фотоэлектроколориметра; б - схема оптической компенсации в фотоэлектроколориметре:
 Л — лампа; Z_1 и Z_2 — зеркала; C_1 и C_2 — светофильтры; A_1 и A_2 — кюветы;
 К — оптический клин; Д — диафрагма; Φ_1 и Φ_2 — фотоэлементы; Г — гальванометр

Фотометрическое измерение можно применять для исследования скорости химических реакций в тех случаях, когда исходное вещество окрашено иначе, чем смесь продуктов реакции.

УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ РАБОТЫ

Реакция диссоциации комплексного иона триоксалата марганца (III) протекает по уравнению:



Данная реакция является реакцией первого порядка.

Поскольку исходное вещество окрашено в коричневый цвет, а продукты распада бесцветны, для изучения кинетики реакции применяют фотометрический метод.

Учитывая, что оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации раствора, уравнение (10) можно записать следующим образом:

$$k_l = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\tau} = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\tau}, \quad (27)$$

где ε_0 – начальная оптическая плотность,

ε_τ – оптическая плотность к моменту времени τ .

ХОД РАБОТЫ

Приготовить следующие исходные растворы: 0,01М KMnO_4 ; 0,1М MnSO_4 и 0,1М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Смешать растворы MnSO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в соотношении 1:7. Прибавить к четырём частям бесцветной смеси одну часть раствора KMnO_4 . Быстро образуется коричневая комплексная соль. Поместить её в кювету и начать измерения оптической плотности с помощью фотоколориметра с синим светофильтром, записывая показания через каждые 2 мин. Закончить измерения, когда оптическая плотность снизится до 0,1.

Таблица 2

Время, мин	ε_τ	$\lg \varepsilon_\tau$	k_l	$k_{\text{средн}}$
0			-	
2				
4				
и далее				

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Результаты оформить в виде таблицы 2. Вычислить k_l по уравнению (27) для всех значений τ , а затем – среднее арифметическое полученных констант ($k_{\text{средн.}}$).
2. Построить график в координатах $\varepsilon_\tau - \tau$ и $\lg \varepsilon_\tau - \tau$, откладывая значения τ по оси абсцисс. Преобразование формулы (24) приводит к уравнению прямой

$$\lg \varepsilon_\tau = \lg \varepsilon_0 + (k_l/2,3) \cdot \tau, \quad (28)$$

следовательно, второй график должен представлять собой прямую линию (рис. 2).

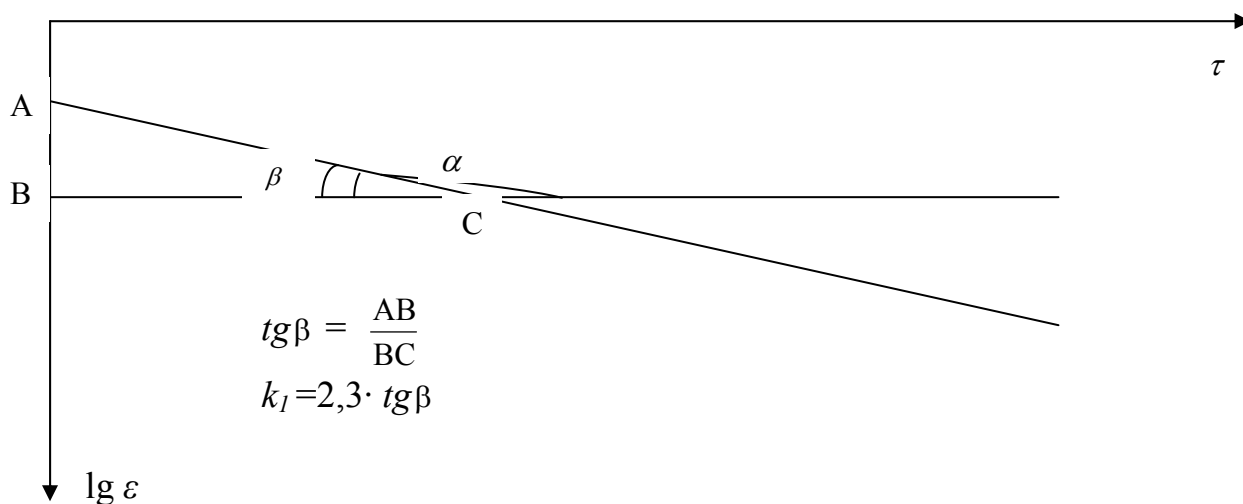


Рис.2. Полулогарифмическая зависимость оптической плотности от концентрации раствора

3. Определить константу скорости реакции графическим методом, вычислив тангенс угла наклона β , который есть константа скорости k_l , деленная на множитель 2,3. Сравнить её с $k_{\text{средн.}}$ из таблицы 2.
4. Рассчитать время полупревращения для данной реакции по уравнению (12).

ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

При оформлении отчета следует привести:

1. Цель работы и постановку задачи исследования.
2. Формулировку и уравнение закона Бугера-Бера (25).
3. Схему оптической компенсации ФЭК (рис.1б).
4. Уравнение исследуемой реакции с указанием окраски исходного вещества и продуктов реакции.
5. Экспериментальные данные в виде таблицы.
6. Уравнение реакции с указанием окраски исходного вещества и продуктов реакции. Для одной из строчек таблицы привести в тетради подробный расчет с использованием уравнения (27).
7. Графики на миллиметровой бумаге.
8. Расчет k_I с использованием графика.
9. Расчет времени полупревращения $\tau_{1/2}$.
10. Вывод по работе.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Скорость реакции разложения N_2O_5 в CCl_4 изучали, измеряя объем кислорода x , выделяющегося через различные промежутки времени τ :

τ, c	600	1200	1800	2400	∞
$x \text{ см}^3$	6,3	11,4	15,53	18,9	34,75

Показать графически, что реакция имеет первый порядок. Определить константу скорости и период полураспада реакции.

Ответ: $3,27 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $2,12 \cdot 10^3 \text{ с}$.

2. Константа скорости прямой реакции $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ при 313° C равна $8,15 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Реакция второго порядка. Концентрация исходных веществ $2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Через какое время после начала реакции концентрации реагирующих веществ снизятся вдвое? Какова будет концентрация через 30 мин?

Ответ: 61,3 мин; $1,51 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

3. При изучении кинетики реакции омыления 0,01М раствора метилацетата 0,01М раствором NaOH при 25°С получили следующие данные:

t, c	180	300	420	600
$x, \text{ моль}$	2.60	3.66	4.50	$5.36 \cdot 10^{-3}$

где x – количество прореагировавшего NaOH.

Показать графически, что эта реакция второго порядка и рассчитать константу скорости реакции.

Ответ: $0,194 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

4. В реакции $A+B=C$ при равных начальных концентрациях A и B через 1 ч прореагировало 75% вещества A. Сколько процентов вещества A останется через 2 ч, если реакция имеет: а) $n_A=1$ и $n_B=0$; б) $n_A=1$ и $n_B=1$.

Ответ: 6,25%; 14%.

5. Константа скорости реакции инверсии тростникового сахара при некоторой температуре равна $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$. Определить время полупревращения и время (мин), в течение которого прореагирует 90% сахара.

Ответ: $1,31 \cdot 10^4$ мин; $4,35 \cdot 10^4$ мин.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

ГАЗОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ МЕТАЛЛА С КИСЛОТОЙ

Цель работы – определение скорости реакции металла с соляной кислотой и зависимости скорости реакции от концентрации кислоты.

Общие понятия о газометрическом изучении кинетики

Скорость химических реакций, протекающих с выделением или поглощением газов можно изучать, определяя изменение объема газовой фазы. Объем газа пересчитывают в количество вещества ν , моль по уравнению Клайперона – Менделеева:

$$\nu = pV/RT, \quad (29)$$

где p , МПа – внешнее атмосферное давление; V , мл – объем газа; T , К – температура; $R=8,31$ Дж/моль·К.

Для измерения объема газа используются специальные датчики (рис. 3).

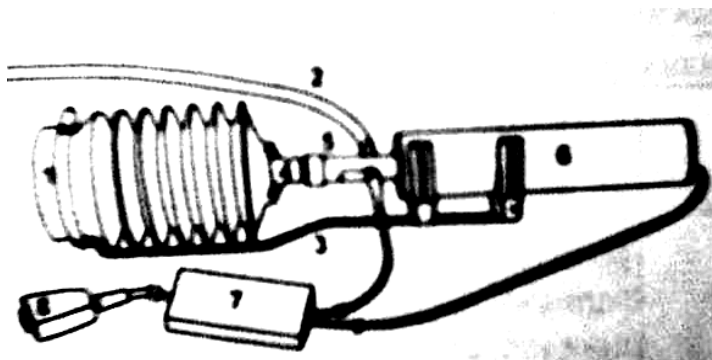


Рис. 3. Датчик объема газа с контролем температуры: 1 – гофрированный сосуд, 2 – трубка для подвода газа, 3 – кронштейн, 4 – подвижный конец сосуда, 5 – стержень, 6 – корпус катушки индуктивности, 7 – блок согласования сигнала, 8 – разъем

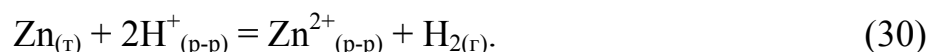
Датчик объема газа с контролем температуры представляет собой полиэтиленовый гофрированный сосуд 1, к которому через шланг 2 подводится газ и внутри которого находится датчик температуры. Один конец сосуда 1 жестко закреплен на кронштейне 3, второй подвижен. Его положение зависит от объема газа в сосуде. Подвижный конец сосуда 4 надет на стержень 5. **Внимание!** Необходимо следить, чтобы стержень 5 плотно входил в свободный конец сосуда 4. На стержне находятся ферритовые кольца, положение которых влияет

на индуктивность катушки 6. Блок согласования сигнала 7 переводит индуктивность в напряжение, которое измеряется и оцифровывается в измерительном блоке. Измерительный блок подсоединен к компьютеру. Компьютерная программа пересчитывает значение напряжения в объем по единой градуировочной формуле.

Программное обеспечение (в данной лабораторной работе – это программа **L-Химия – практикум**) позволяет автоматически регистрировать экспериментальные данные: время t , s ; объем V , $мл$ и температуру T , $^{\circ}C$.

УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ РАБОТЫ

В работе изучают кинетику реакции цинка с соляной кислотой. Реакция является гетерогенной, протекает на границе фаз твердая – жидкая (раствор) и выражается уравнением:



Скорость гетерогенной реакции w определяется как количество прореагировавшего вещества (или образовавшегося продукта) n в единицу времени τ на единицу площади поверхности раздела фаз S :

$$w = \pm \frac{dn}{d\tau} \cdot \frac{1}{S}. \quad (31)$$

При постоянной температуре зависимость скорости реакции металла с кислотой от концентрации кислоты в растворе $c(H^+)$ определяется уравнением:

$$w = k \cdot c^n (H^+), \quad (32)$$

где n – порядок реакции по кислоте.

Для измерения скорости удобно использовать металлические пластины, т.к. для них можно точно измерить площадь, которая мало меняется по ходу реакции.

Кислота берется в многократном избытке по сравнению с металлом, для того, чтобы снижение концентрации кислоты по ходу реакции мало влияло на её скорость.

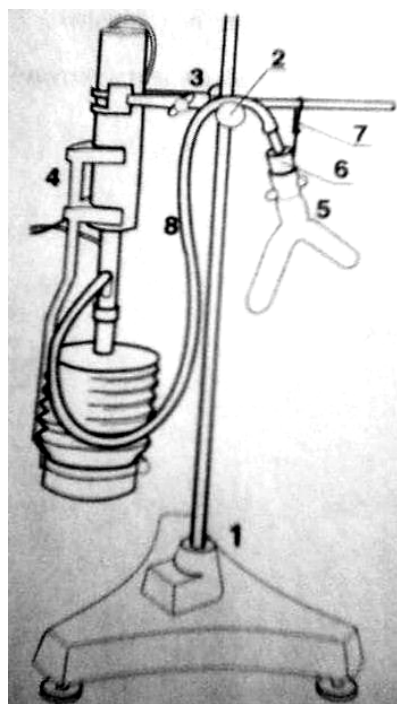


Рис. 4. Установка для исследования кинетики реакции металла с кислотой: 1 – штатив, 2 – муфта, 3 – лапка, 4 – датчик объема газа, 5 – двухколленная пробирка, 6 – пробка, 7 – проволочная петля для подвешивания пробирки, 8 – соединительный шланг

На рис. 4 показана **установка** для проведения эксперимента. Реакцию металла с кислотой проводят в двухколленной пробирке 5, герметично закрывающейся пробкой 6, и через шланг 8 соединенной с датчиком объема газа.

В ходе эксперимента измеряют объем выделившегося водорода. По графической зависимости количества выделившегося водорода от времени определяют скорость реакции. Изменяя концентрацию кислоты, определяют порядок реакции по кислоте.

ХОД РАБОТЫ

1. Пластинку цинка взвесить, измерить с помощью штангенциркуля её размеры и рассчитать площадь поверхности (помните, что реакция происходит с обеих сторон; поверхностью на торцах пластины пренебрегают).
2. В большой химический стакан, который играет роль термостата, налить во-ду.

3. Отмерить пипеткой 10 мл 4М HCl и налить в одно колено двухколенной пробирки. В другое колено поместить пластинку цинка.
4. Открыть программу **L-Химия – практикум**. В главном окне нажать экранную кнопку «Выбор работы» и перейти в окно выбора эксперимента, в меню которого представлены сценарии различных лабораторных работ. Выбрать сценарий «PMS «Кинетика 1» → Кинетика выделения газа → Без контроля температуры реакции». Чтобы запустить сценарий, подвести к нему курсор мыши и дважды щелкнуть левой кнопкой. Выйти в окно запуска эксперимента.
5. Аккуратно сжать двумя руками полиэтиленовый гофрированный сосуд датчика до 1/3-1/2 от первоначального объёма. **Внимание!** *Сильное сжатие резервуара датчика может привести к его некорректной работе.* Плотнo закрыть отверстие двухколенной пробирки пробкой, которая через шланг подсоединена к датчику объёма.
6. Нажать на экранную кнопку «Настройка оборудования» и обнулить текущее значение объёма. Нажатием кнопки «Проведение измерений» перейти в окно измерений.
7. Нажатием экранной кнопки «Пуск» запустить процесс измерения и перелить кислоту в колено, где находится цинк, наклоняя пробирку. Погрузить пробирку в стакан с водой (термостат). Подождать, пока металл растворится.
8. После растворения металла остановить измерение нажатием экранной кнопки «Стоп» и сохранить результаты нажатием экранной кнопки «Архив». Появляется стандартное окно сохранения файлов Windows. В нем выбрать директорию Рабочий стол \Кинетика гетерогенной реакции\ группа №. Ввести имя файла <дд месяц опыт№>, например, <28 октября опыт1>, тип файла – обычный текст (формат *.txt).
9. После сохранения данных нажатием экранной кнопки ← возвратится в окно запуска эксперимента. **Внимание!** *При выходе из окна измерений несохраненные данные теряются!*

10. Повторить эксперимент согласно пунктам 2-9, разбавляя кислоту в два раза. Взять 5 мл 4М HCl и 5 мл дистиллированной воды. Не дожидаться полного растворения металла. Продолжительность опыта указывает преподаватель.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Открыть полученный файл. В первом столбце записано время от начала эксперимента (сек.), во втором – объём выделившегося водорода (мл), в третьем – температура (°C). Записывают в отчете в виде таблицы экспериментальные данные через каждые 30 секунд (опыт с 4 М HCl) или через каждые 60 секунд (опыт с 2 М HCl).

Опыт 1 (4 М HCl)				Опыт 2 (2 М HCl)			
Время, с	Объем H ₂ , мл	Температура, °C	Количество H ₂ , моль	Время, с	Объем H ₂ , мл	Температура, °C	Количество H ₂ , моль

2. Количество выделяющегося водорода рассчитать по уравнению Клайперона – Менделеева (29).
3. По общему количеству выделившегося водорода вычислить массу прореагировавшего цинка, сравнить полученную величину с массой образца.
4. Построить графические зависимости количества выделяющегося водорода от времени (кинетические кривые).
5. Получившийся график имеет S-образный вид (рис. 5). Средний участок кинетической кривой приблизить прямой и вычисляют тангенс угла её наклона (α), который есть произведение $w \cdot S$.
6. Вычислить скорость реакции w в моль/м²·с и в г (Zn)/м²·с.
7. Определить порядок реакции (n) по кислоте по соотношению:

$$w_1/w_2 = (c(H^+)_1/c(H^+)_2)^n.$$

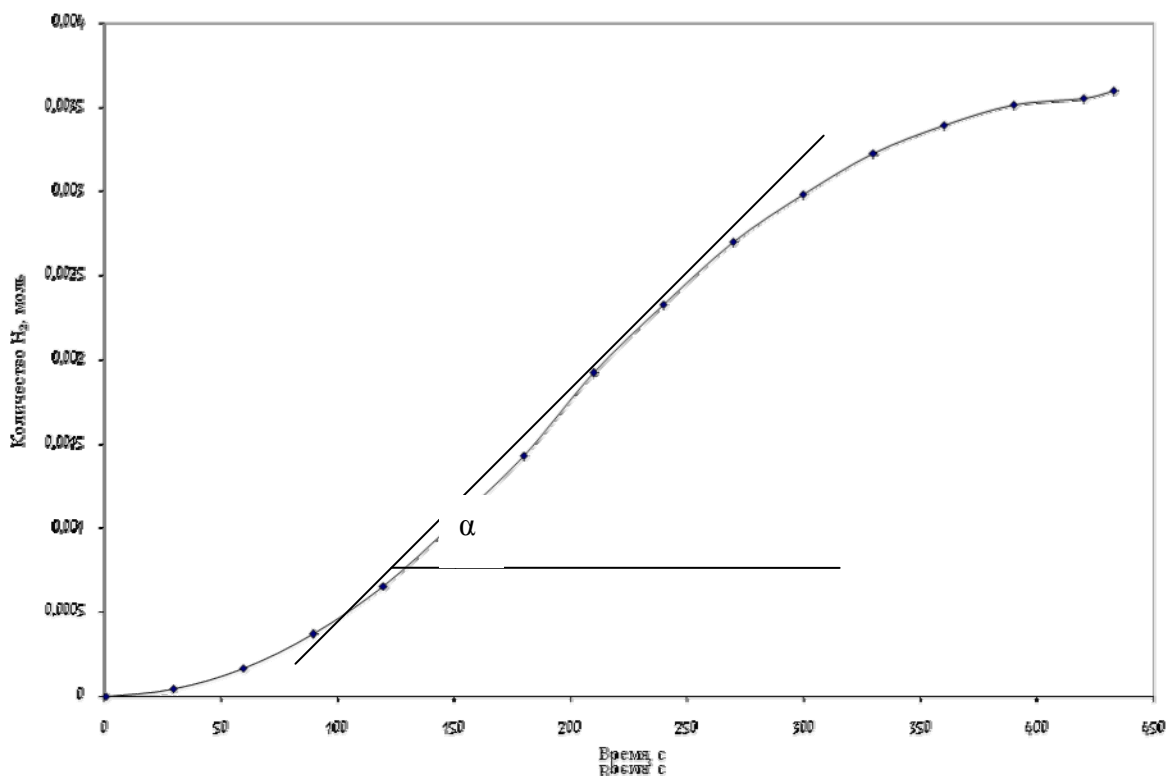


Рис. 5. Кинетическая кривая выделения водорода в реакции цинка с кислотой

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

- Для превращения цианида аммония в мочевины при 308,2 К были найдены следующие периоды полупревращения ($t_{0,5}$) при различных начальных концентрациях (C_0):

C_0 , моль/л	0,2	0,1	0,05
$t_{0,5}$, ч	9,45	19,15	37,03

Определить порядок реакции.

Ответ: 2.

- При разложении N_2O_5 при 303 К исходная концентрация N_2O_5 , равная $3,70 \cdot 10^{-4}$ моль/л, уменьшается наполовину через 8207 с, а при концентрации $2,06 \cdot 10^{-4}$ моль/л – через 8717 с. Найти порядок этой реакции.

Ответ: 1.

3. Для реакции $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ при 700°C были получены следующие кинетические данные:

$C_0(\text{NO})$, моль/л	0,025	0,025	0,0125
$C_0(\text{H}_2)$, моль/л	0,01	0,005	0,01
$w_0 \cdot 10^6$, моль/л·с	2,4	1,2	0,6

Вычислить порядок реакции по каждому реагенту и константу скорости реакции при 700°C .

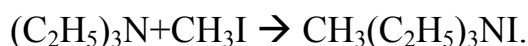
Ответ: 2; 1; $0,384 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

4. В реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ начальная скорость измерялась при различных начальных концентрациях. Получены следующие данные:

$C_0(\text{A})$, моль/л	1,0	0,1	1,0
$C_0(\text{B})$, моль/л	1,0	1,0	0,1
w_0 , моль/л·с	0,025	0,0025	0,00025

Написать кинетическое уравнение реакции.

5. Реакция триэтиламина с метилиодидом даёт четвертичное аммониевое соединение.



Для реакции в растворе четырёххлористого углерода при 20°C и начальных концентрациях $[\text{амин}]_0 = [\text{CH}_3\text{I}]_0 = 0,224$ моль/л путём потенциометрического определения непрореагировавшего амина получили следующие результаты:

Время, мин	10	40	90	150	300
$[\text{амин}]$, моль/л	0,212	0,183	0,149	0,122	0,084

Определить общий порядок реакции и вычислить константу скорости.

Ответ: 2; $0,0216 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$

Учебное издание

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Методические указания

Составители:

***Платонов Игорь Артемьевич
Рощупкина Ирина Юрьевна
Мышенцева Юлия Борисовна
Тупикова Елена Николаевна***

Редактор И.И. Спиридонова
Довёрстка И.И. Спиридонова

Подписано в печать 20.04.2012. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Печ. л. 2,0.

Тираж 500 экз. Заказ . Арт. M21/2012.

Самарский государственный аэрокосмический университет.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

Изд-во Самарского государственного аэрокосмического университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.