

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УТВЕРЖДАЮ

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'O.V. Chermisina', written over a horizontal line.

Руководитель ОПОП ВО
Профессор О.В. Черемисина

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО
ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ
«ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ»**

Уровень высшего образования: подготовка кадров высшей квалификации
Направление подготовки: 04.06.01 Химические науки
Направленность (профиль): Физическая химия
Форма обучения: очная
Нормативный срок обучения: 4 года
Составитель: д.т.н. Литвинова Т.Е.

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2020**

ВВЕДЕНИЕ

Изучение дисциплины «**Химическая кинетика и катализ**» предполагает формирование у аспирантов

- знаний в области современных тенденций в области химической кинетики и катализа, их применения для целей обеспечения учебного процесса и научной коммуникации;
- современного научного мировоззрения, развитие творческого естественнонаучного мышления, овладение современными методами научных исследований в области химии растворов;
- навыка самостоятельного решения профессиональных задач, связанных с изучением механизма и путей управления скоростью процессов и выхода продукта при организации синтеза новых веществ, технологических процессов, при решении научных задач междисциплинарного характера;
- представлений и практического опыта о кинетике процессов, необходимых для составления материальных и тепловых балансов технологических процессов, предсказания выхода химических реакций;
- навыков практического применения расчетов и экспериментального исследования кинетических параметров процессов, определения оптимальных условий проведения химических реакций.

Самостоятельная работа направлена на углубление и закрепление знаний, полученных на лекциях и практических занятиях, а также выработку навыков самостоятельного приобретения новых, дополнительных знаний, подготовку к предстоящим учебным занятиям и промежуточному контролю.

Самостоятельная работа – обязательная и неотъемлемая часть учебной работы аспиранта, направленная на:

- систематизацию, закрепление, углубление и расширение полученных теоретических знаний и практических умений;
- формирование умений использовать различные информационные источники: нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;
- развитие познавательных способностей, творческой инициативы, ответственности и организованности;
- развитие исследовательских умений;
- приобретение навыков в преподавательской деятельности

В результате изучения дисциплины обучающийся должен демонстрировать способность и готовность

– *в научно-исследовательской деятельности в области химии и смежных наук* критически анализировать и оценивать современные технические и научные достижения, в том числе в междисциплинарных областях; соблюдать правила международного научного общения и сотрудничества, принципы академической этики и личной ответственности ученого;

– *в преподавательской деятельности в области химии и смежных наук* проводить основные виды учебных занятий в рамках своей специальности; соблюдать правила и нормы педагогической этики и личной ответственности преподавателя; планировать и решать задачи собственного профессионального и личностного развития в педагогическом, общетехническом, общенаучном и социальном контекстах.

Самостоятельная работа по дисциплине «**Химическая кинетика и катализ**» включает подготовку к экспериментальным и теоретическим работам и изучение дополнительных материалов. В методических указаниях описываются действия, которые необходимо выполнить в рамках самостоятельной работы.

1. ТЕМАТИКА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Тематика самостоятельной работы
1	Использование химической кинетики для описания и оптимизации химических реакций	Современные подходы к изучению кинетики физико-химических процессов
2	Уравнения формальной кинетики простых реакций	Методы экспериментального определения механизма и порядка реакций. Аппаратурное оснащение.
3	Описание сложных гомогенных процессов	Применение теоретических представлений о кинетических закономерностях для моделирования технологических процессов
4	Кинетика гетерогенных систем; электрохимические реакции	Современные методы изучения диффузионных процессов. Способы управления диффузией
5	Кинетика каталитических реакций	Современные методики разработки новых каталитических систем

Изучать курс рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них по программе. При первом чтении следует стремиться к получению общего представления об излагаемых вопросах, а также отмечать трудные или неясные моменты. При повторном изучении темы необходимо освоить все теоретические положения и подходы к решению практических задач.

Для более эффективного запоминания и усвоения изучаемого материала, полезно иметь рабочую тетрадь (можно использовать лекционный конспект) и заносить в нее основные понятия, новые незнакомые термины и названия, математические зависимости и их выводы и т.п. Весьма целесообразно пытаться систематизировать учебный материал, проводить обобщение разнообразных фактов, сводить их в таблицы. Такая методика облегчает запоминание и уменьшает объем конспектируемого материала.

Изучая курс, полезно обращаться и к предметному указателю в конце книги и к глоссарию (словарю терминов). Пока тот или иной раздел не усвоен, переходить к изучению новых разделов не следует. Краткий конспект курса будет полезен при повторении материала в период подготовки к промежуточной аттестации.

2. ПОДГОТОВКА К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

Основная цель практических занятий – связать теоретические знания с практической деятельностью. Практические занятия чередуют развитие навыков выполнения экспериментальных и теоретических исследований. При выполнении исследований аспирант подготавливает отчет.

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Тематика практических занятий
1.	Использование химической кинетики для описания и оптимизации химических реакций	Экспериментальное определение кинетических параметров
2.	Уравнения формальной кинетики простых реакций	Подходы к математическому моделированию механизма реакций
3.	Описание сложных гомогенных процессов	Методы моделирование сложных химических реакций
4.	Кинетика гетерогенных систем; электрохимические реакции	Теоретические представления о видах и моделировании диффузионных процессов. Законы и закономерности массопереноса
5.	Кинетика каталитических реакций	Применение каталитических реакций в нефте-газопереработке

Аспиранты должны приходиться на практическое занятие заранее подготовленными. При подготовке к экспериментальным исследованиям необходимо ознакомиться с методическими указаниями к их выполнению и уяснить:

- цель работы;
- содержание работы;
- правила техники безопасности;
- порядок выполнения работы;
- результаты, которые должны быть получены в процессе выполнения работы;
- требования к отчету по работе.

Перед выполнением экспериментальных исследований аспиранты должны получить к ней допуск. Для допуска требуется знание теоретических основ выполняемой работы, хода ее выполнения, порядка записи и обработки результатов измерений и вычисления погрешностей, наличие протокола ведения эксперимента, содержащего необходимые исходные данные и таблицы для записи экспериментальных данных.

После получения допуска аспиранты приступают к выполнению экспериментов. Полученные результаты эксперимента должны быть сразу занесены в протокол. Он должен быть выполнен по возможности аккуратно, в протокол необходимо занести используемое оборудование, реактивы, все экспериментальные данные, концентрации использованных растворов и др. В конце работы экспериментальные данные предъявляются преподавателю. Протокол является неотъемлемой частью отчета и должен быть подписан преподавателем с указанием даты выполнения работы. Исправления, подтирки, корректор в протоколе не допускаются. Новые измерения должны заноситься ниже прежних и опять подписываться преподавателем. Отчет без подписанного протокола на проверку не принимается, а работа выполняется вновь.

3. РЕКОМЕНДАЦИИ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Отчет по практическому занятию вместе с протоколом сдается преподавателю не позднее начала следующего занятия. Отчет должен быть оформлен в соответствии с индивидуальным заданием согласно методическим указаниям к конкретной работе и должен содержать следующие части:

1. Название работы.

2. Краткое описание сущности работы (со ссылками на литературные источники)
2. Цель работы.
3. Перечисление оборудования, реагентов, иных источников
4. Ход эксперимента или краткое описание методики теоретических исследований.
5. Экспериментальные данные или исходные данные для моделирования.
6. Обработка экспериментальных данных или собственно моделирование процесса.
7. Вывод.

Текст и его размещение на странице

Отчёт выполняют на листах формата А4 (размером 297x210 мм). Допускается как односторонняя, так и двухсторонняя печать. Поля рекомендуются установить верхнее, нижнее – 2 см, правое – 1,5 см, левое – 2,5 или 3 см. Основной шрифт текста – Times New Roman, размер 12 или 14 пт, начертание обычное. Выравнивание текста – по ширине страницы, междустрочный интервал – полуторный. Абзацы в тексте начинают отступом, равным 1,25 см.

Разделы, подразделы и пункты

Текст документа делится на разделы и подразделы. Разделы должны иметь порядковые номера в пределах всего документа, обозначенные арабскими цифрами. Номер подраздела состоит из номеров раздела и подраздела, разделённых точкой. Разделы и подразделы должны иметь заголовки, которые чётко и кратко отражают содержание разделов и подразделов. Заголовки начинаются с прописной буквы без точки в конце и без подчёркиваний. Разделы и подразделы могут содержать отдельные пункты, которые нумеруют по той же схеме, что и подразделы. Пункты названий как правило не имеют.

Пример формирования раздела, подраздела и пунктов выполнения эксперимента

3 Выполнение работы

3.1 Приготовление рабочего раствора соли железа

3.1.1 В маркированный химический стакан отобрать порцию стандартного раствора соли железа объемом около 10 мл.

3.1.2 Из химического стакана в мерную колбу объемом 200 мл мерной пипеткой вместимостью 5 мл отобрать 5 мл стандартного раствора соли железа.

3.1.3 Довести уровень жидкости в мерной колбе дистиллированной водой до метки.

3.1.4 Закрывать колбу пробкой и перемешать раствор, переворачивая мерную колбу не менее 40 раз.

Формулы

Формулой считают любую последовательность, состоящую не менее, чем из двух символов, которая не является словом в каком-либо языке. Для написания формул рекомендовано применять встроенные в Microsoft Office редакторы формул. Размер символов в формулах должен соответствовать размеру основного шрифта. Непосредственно под формулой приводят пояснения символов и числовых коэффициентов. Обычно латинские буквы в формулах выделяют курсивом. Каждую формулу записывают на новой строке.

Пример.

Концентрацию катиона металла в растворе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C_T V_T}{V_a},$$

где C_T – концентрация трилона Б (0,05 моль/л); V_T – эквивалентный объем трилона Б, мл; V_a – объем пробы, взятый для определения концентрации катиона металла, мл, $V_a = 5$ мл.

Формулы в тексте при необходимости нумеруют. Нумерация может быть сквозная.

Таблицы

Таблицы используют для записи первичных результатов эксперимента, при обработке результатов эксперимента, при систематизации сведений и т.п.

При необходимости таблицы нумеруют. Удобно использовать сквозную нумерацию. Формат шрифта таблицы обычно соотносится с основным текстом. При переносе таблиц на следующую страницу повторяют «головку» таблицы. Таблицы рекомендуется снабжать заголовками, отражающими назначение и содержание таблицы

Пример оформления таблицы

Таблица 1 – Основные сведения о проведении эксперимента

Масса навески угля g , g	
Наименование слабой кислоты	
Химическая формула слабой кислоты	
Ориентировочная концентрация слабой кислоты, моль/л	
Концентрация раствора щелочи $C_{(NaOH)}$, экв./л	
Объем аликвоты слабой кислоты V_a , мл	

Таблица 2 – Результаты титрования проб

№ колбы	Время, мин.	V_{NaOH} , мл	№ колбы	Время, мин.	V_{NaOH} , мл
1	0	21,2	6	15	19,2
2	3	20,4	7	18	19
3	6	19,9	8	21	18,8
4	9	19,7	9	24	18,6
5	12	19,5	10	27	18,6
			11	30	18,6

Рисунки

Количество иллюстраций должно быть достаточным для пояснения текста. Иллюстрации должны находиться после абзаца с первым упоминанием о рисунке. Рисунки нумеруют. Удобно использовать сквозную нумерацию рисунков. Каждый рисунок должен иметь название или подрисуночную подпись, которая кратко отражает содержание рисунка. При наличии нескольких зависимостей на рисунке принято использовать «легенду», располагаемую непосредственно на рисунке или рядом с ним. Если рисунок предполагает аппроксимацию графических зависимостей, то в некоторых случаях допустимо располагать уравнения аппроксимации непосредственно на рисунке.

Пример оформления рисунка

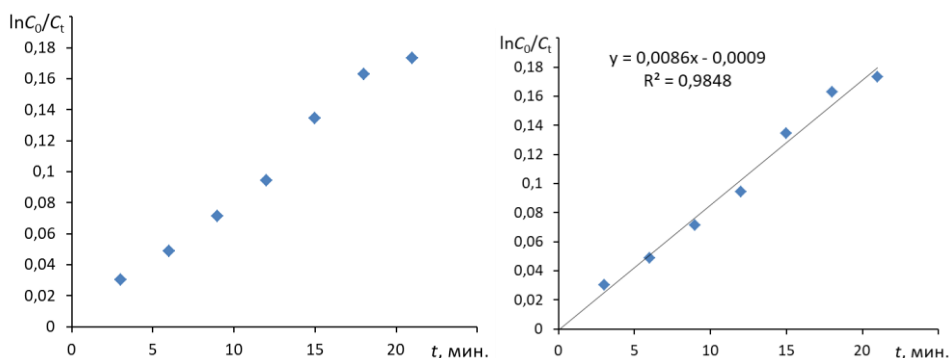


Рисунок 1 – Построение графической зависимости в предположении внешней диффузии и её обработка.

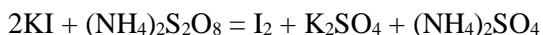
Проверка отчёта

Преподаватель проверяет отчет и может вернуть его для исправления ошибок либо для переделки работы. Возврат отчета на исправление допускается не более двух раз и только в течение месяца со дня выполнения работы. По истечении этого срока, если отчет не принят, работа подлежит переделке с новым персональным заданием. Принятый отчет подлежит защите. На защите требуется знание теоретического и практического материала по защищаемой работе.

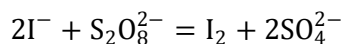
4. РЕКОМЕНДОВАННЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

4.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ИОДИДА КАЛИЯ

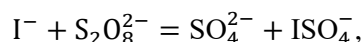
Реакция окисления иодида калия персульфатом аммония



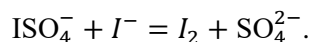
или в ионной форме



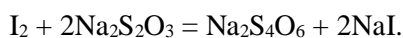
протекает с выделением йода по суммарному второму порядку (по первому порядку для каждого из компонентов). Лимитирующей стадией процесса является образование промежуточного продукта – иона иодсульфата:



который разлагается по реакции



Образование йода можно увидеть по посинению раствора крахмала. Крахмал является очень чувствительным реагентом на молекулярный йод. Поэтому даже при самой малой скорости реакции при сливании компонентов раствор быстро окрасится в синий цвет. Чтобы задержать появление окраски, в систему добавляется строго определенное количество тиосульфата натрия, который реагирует с выделяющимся йодом по реакции



Когда весь тиосульфат израсходуется, появляется синяя окраска крахмала. Время, необходимое для реакции тиосульфата может быть измерено по секундомеру.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

Бюретка объемом 25 мл – 4 шт.; мерная пипетка объемом 5 мл (для крахмала) – 1 шт.; секундомер; колба круглая объемом 100 мл – 5 шт.; химический стакан объемом 50 мл – 5 шт.; химический стакан объемом 25 мл (для персульфата) – 1 шт.; иодид калия – 0,2 М раствор; тиосульфат натрия – 0,02 М раствор; крахмал – 1 % раствор; персульфат аммония – 0,2 М раствор.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. В каждую из 5 колб при помощи маркированных бюреток отмерить порции растворов иодида калия, тиосульфата натрия и дистиллированную воду в количествах, указанных в таблице 1. Мерной пипеткой объемом 5 мл в каждую колбу отобрать порцию крахмала. Содержимое колб перемешать.

2. В маркированный химический стакан объемом 25 мл отмерить указанный объем персульфата, вылить в колбу с приготовленной реакционной смесью и одновременно включить секундомер.

3. При появлении синего окрашивания секундомер останавливают и записывают время опыта.

4. П.п. 2 и 3 выполнить для всех колб.

Таблица 1 – Данные для проведения эксперимента

№	Объем растворов, мл						Время, с
	KI	Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ O	крахмал	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	V _{общ}	
1	10	2	8	5	10	35	
2	10	4	6	5	10	35	
3	10	6	4	5	10	35	
4	10	8	2	5	10	35	
5	10	10	0	5	10	35	

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

1. Концентрация раствора иодида калия;
2. Концентрация раствора тиосульфата натрия;
3. Концентрация раствора персульфата аммония (или натрия);
4. Таблицы 1 с отмеченным временем протекания реакции.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Заполнить таблицу 2.

Таблица 2 – Обработка данных эксперимента

№	C _{реакция} (KI), моль/л	C _т (KI), моль/л	k _i , моль ⁻¹ ·л·с ⁻¹	k _i – \bar{k}	(k _i – \bar{k}) ²
			$\bar{k} = \dots$		$\Sigma(k_i - \bar{k})^2 = \dots$

C_{реакция}(KI) – концентрация иодида калия, израсходованного на реакцию с персульфатом натрия (аммония)

$$C_{\text{реакция}}(\text{KI}) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C_{\text{исх}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V_{\text{общ}}},$$

где, C_{исх}(Na₂S₂O₃) – концентрация тиосульфата натрия, указанная на емкости с реактивом, моль/л; V(Na₂S₂O₃) – объем тиосульфата натрия, взятый на приготовление реакционной смеси согласно номеру

варианта по табл. 1, мл; $V_{\text{общ}}$ – общий объем реакционной смеси согласно номеру варианта по табл. 1, мл.

$C_{\tau}(\text{KI})$ – концентрация иодида калия в данный момент времени:

$$C_{\tau}(\text{KI}) = C_0(\text{KI}) - C_{\text{реакция}}(\text{KI}),$$

где $C_0(\text{KI})$ – концентрация иодида калия в реакционной смеси в начальный момент времени ($\tau = 0$ с.), моль/л

$$C_0(\text{KI}) = \frac{C_{\text{исх}}(\text{KI})V(\text{KI})}{V_{\text{общ}}},$$

где $C_{\text{исх}}(\text{KI})$ – концентрация иодида калия, указанная на емкости с реактивом, моль/л; $V(\text{KI})$ – объем иодида калия, взятый на приготовление реакционной смеси согласно номеру варианта по табл. 1, мл; $V_{\text{общ}}$ – общий объем реакционной смеси согласно номеру варианта по табл. 1, мл.

Константа скорости реакции k рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{1}{\tau C_0(\text{KI})} \ln \frac{C_0(\text{KI}) - 0,5C_{\text{реакция}}(\text{KI})}{C_{\tau}(\text{KI})}.$$

Среднее значение константы скорости реакции:

$$\bar{k} = \frac{\sum k_i}{n},$$

где n – количество опытов, $n = 5$.

2. Рассчитать вероятную (для 95 %) ошибку определения средней константы скорости процесса:

$$\Delta k = t \sqrt{\frac{\sum_1^5 (k_i - \bar{k})^2}{n(n-1)}}.$$

3. Найти относительную погрешность:

$$\varepsilon = \frac{\Delta k}{\bar{k}} 100\%.$$

4.2. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОМЫЛЕНИЯ СЛОЖНОГО ЭФИРА

Реакциями омыления называют реакции разложения сложных эфиров под действием щелочей, например, взаимодействие уксусно-этилового эфира и гидроксида натрия протекает по реакции: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, которая протекает по суммарному второму порядку (по первому порядку для каждого из компонентов). Кинетическое уравнение реакции описывается формулой:

$$w = -\frac{dC_i}{d\tau} = kC_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2}C_{\text{NaOH}}.$$

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

Мерная колба объемом 500 мл – 1 шт.; бюретка объемом 25 мл – 1 шт.; коническая колба объемом 100 или 200 мл – 10 шт.; реактор объемом 1000 мл (банка с притертой пробкой) – 1 шт.; мерная пипетка объемом 10 мл – 2 шт.; соляная кислота – 0,05 М раствор; гидроксид натрия – 0,05 М раствор; уксусно-этиловый эфир;

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. Вычислить объем эфира, необходимый для приготовления 500 мл его раствора концентрацией 0,05 моль/л по формуле:

$$V_{\text{эф.}} = \frac{C_0^{\text{эф.}} \cdot M_{\text{эф.}} \cdot V_{\text{р-р}}^{\text{эф.}}}{d_{\text{эф.}}} \cdot 1000 = \frac{0,05 \cdot M_{\text{эф.}} \cdot 0,5}{1} \cdot 1000 = 25 \cdot M_{\text{эф.}} \text{ (мл)}$$

2. В каждую из конических колб объемом 100 или 200 мл мерной пипеткой налить 10 мл раствора соляной кислоты концентрацией 0,05 моль/л.

3. Приготовить 500 мл раствора эфира в воде концентрацией 0,05 М: в мерную колбу объемом 500 мл мерной пипеткой рассчитанный в п. 1 объем эфира и довести объем раствора в мерной колбе до метки дистиллированной водой.

4. В емкость объемом 1 л (реактор) вылить приготовленный в п. 2 раствор эфира и добавить при помощи мерного цилиндра 500 мл 0,05 М раствора гидроксида натрия.

5. Засечь время начала реакции и перемешать раствор.

6. Через 10 минут после начала реакции отобрать из реактора пробу объемом 10 мл при помощи мерной пипетки, перенести ее в коническую колбу объемом 200 мл № 1, содержащую 10 мл раствора соляной кислоты.

7. Еще через 10 минут отобрать из реактора пробу объемом 10 мл при помощи мерной пипетки, перенести ее в коническую колбу объемом 200 мл № 2.

8. Всего надо собрать от 6 до 10 проб.

9. Все пробы титровать щелочью в присутствии фенолфталеина. Титрант – 0,05 М NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Таблица 1 – Общие сведения о проведении эксперимента

Название эфира	
Химическая брутто-формула	
Молярная масса эфира $M_{\text{эф.}}$, г/моль	
Концентрация раствора эфира: $C_0^{\text{эф.}}$, моль/л	
Объем раствора эфира $V_{\text{р-р}}^{\text{эф.}}$, мл	
Объем эфира, взятого на приготовление раствора: $V_{\text{эф.}}$, мл	
Объем раствора щелочи, взятого на омыление: V_{NaOH} , мл	
Концентрация раствора щелочи, взятого на омыление: C_{NaOH} , моль/л	
Объем пробы, отбираемой для анализа: V_t , мл	
Концентрация соляной кислоты: C_0^{HCl} , моль/л	
Объем соляной кислоты, отбираемой для остановки реакции V_{HCl} , мл	
Концентрация щелочи для титрования: C_T^{NaOH} , моль/л	

Таблица 2 – Результаты титрования проб:

№	t , мин	V_T^{NaOH} , мл
1	10	
2	20	
3	30	
4	40	
5	50	
...		
10	100	

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. По результатам титрования для каждой из отобранных проб рассчитать концентрацию гидроксида натрия C_t по формуле

$$C_t = \frac{C_0^{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - C_T^{\text{NaOH}} \cdot V_T^{\text{NaOH}}}{V_t}$$

и заполнить таблицу 3.

Таблица 3 – Данные для построения графических зависимостей

№	t , мин	V_T^{NaOH} , мл	C_t	$\ln C_t$	$1/C_t$	$1/(C_t)^2$
1	10					
2	20					
3	30					
4	40					
5	50					
6	60					
7	70					
8	80					
9	90					
10	100					

2. По данным таблицы построить

2.1) зависимость $\ln C_t$ от времени;

2.2) зависимость $1/C_t$ от времени;

2.3) зависимость $1/(C_t)^2$ от времени.

3. Для каждой из зависимостей построить линейную линию тренда и вывести на график уравнение линии тренда и коэффициент аппроксимации.

4. Выбрать зависимость, у которой коэффициент аппроксимации будет ближе всего к единице.

5. Угловой коэффициент уравнения линии тренда – значение константы скорости реакции.

4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И МЕТОДОМ ПОДСТАНОВКИ

4.3.1. ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

При щелочном гидролизе аллилхлорида: $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{C}_3\text{H}_5\text{OH} + \text{NaCl}$ получили зависимость концентрации щелочи от времени при избыточном содержании аллилхлорида

t , ч	0	6,6	19	26,2	42,8	66,9
$[\text{NaOH}]$, моль/л	0,0515	0,0454	0,0365	0,0321	0,0246	0,0175

Определить порядок реакции по реагентам и общий порядок реакции; вычислить константу скорости реакции (порядок реакции по обоим веществам одинаков).

Решение

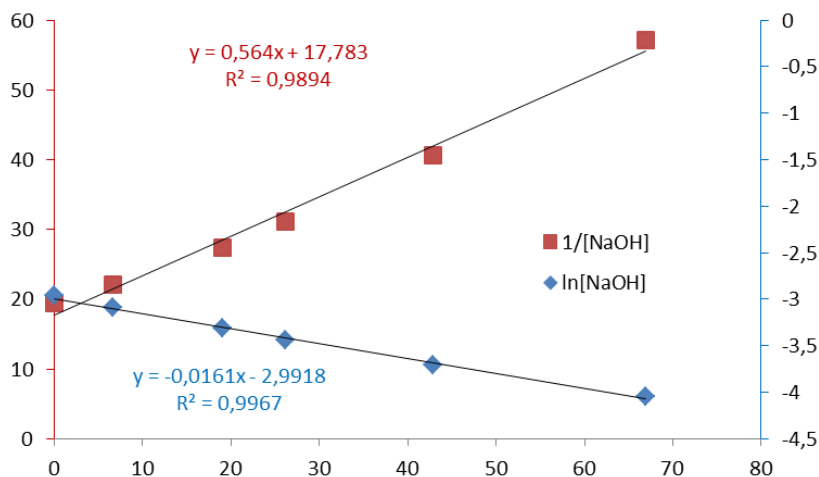
При избыточной концентрации одного из реагентов определяют порядок реакции по нему. Общий порядок реакции вычисляют как сумму порядков по каждому из реагентов

Применение графического метода. Строят зависимости в координатах $\ln C = f(t)$, $1/C = f(t)$. Зависимости аппроксимируют линейной функцией. По угловому коэффициенту определяют константу скорости реакции

Данные для построения графических зависимостей:

t, h	0	6,6	19	26,2	42,8	66,9
[NaOH], mol/l	0,0515	0,0454	0,0365	0,0321	0,0246	0,0175
$\ln[\text{NaOH}]$	-2,966	-3,092	-3,310	-3,439	-3,705	-4,046
$1/[\text{NaOH}]$	19,417	22,026	27,397	31,153	40,650	57,143

График:



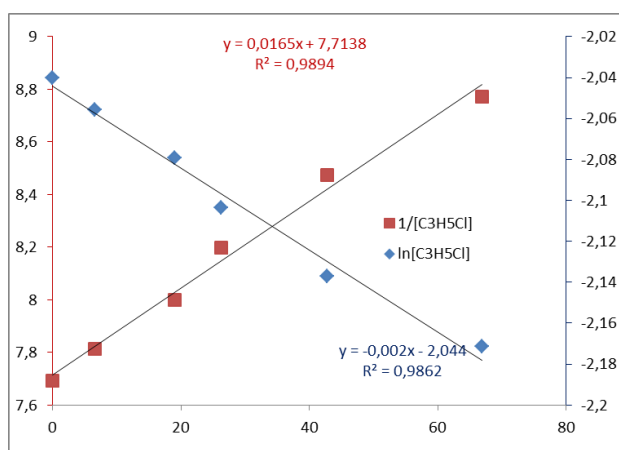
Линейной является зависимость в логарифмических координатах (см. R^2), следовательно по реагентам порядок реакции равен 1, суммарный порядок реакции равен 2.

Одного метода определения порядка и константы скорости мало. Применяют часто метод подстановки

t, h	0	6,6	19	26,2	42,8	66,9
[NaOH], mol/l	0,0515	0,0454	0,0365	0,0321	0,0246	0,0175
$k(n=1)$		0,019	0,018	0,018	0,017	0,016
$k(n=2)$		0,395	0,420	0,448	0,496	0,564

Более-менее постоянное значение k получается при расчете по формуле первого порядка реакции. Среднее значение 0,017

По результатам обоих методов: по компоненту порядок реакции равен 1, суммарный порядок равен 2, константа скорости 0,0165 – как среднее по двум методам.



4.3.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Для реакции разложения йодистого водорода $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$, протекающей в газовой фазе, по зависимости массы образовавшегося йода от времени

t , с	10	20	40	60	70	∞
$m(\text{I}_2)$, г	1,02	2,00	3,89	5,66	6,50	10,41

Определите порядок и константу скорости реакции, составьте кинетическое уравнение. За какое время будет получено 10 г йода? Какая масса йода выделится через полторы минуты от начала процесса?

2. Для реакции разложения хлористого этила $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_{(r)} = \text{C}_2\text{H}_4_{(r)} + \text{HCl}_{(r)}$ при температуре 477°C и давлении 1 атм. получили зависимость общего объёма от времени:

t , мин.	1	2	3	4	8	16	∞
V_{Σ} , л	6,3	6,45	6,59	6,73	7,26	8,18	12,3

Определите порядок и константу скорости реакции, составьте кинетическое уравнение. Вычислите время, за которое прореагирует 50 % хлористого этила. Какой объём этилена будет получен через час от начала процесса?

3. При изучении реакции гидролиза этилбромида $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr}$ в спиртовом растворе отбирали пробы объёмом 10 мл, титровали их раствором гидроксида натрия концентрацией 0,1 экв./л и получили зависимость объёма щелочи от времени.

t , ч	4	10	27	67	117	167	∞
V_{NaOH} , мл	2,18	5,06	11,75	21	26,9	29,4	31,13

Определите порядок реакции и константу скорости гидролиза этилбромида. Вычислите степень превращения этилбромид в состоянии равновесия и время, за которое оно наступит. Какое количество вещества этанола получится через трое суток от начала процесса, если на реакцию взято 1,5 кг бромистого этила и эквимолярное количество воды?

4. При изучении реакции разложения хлористого сульфурита $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(r)} = \text{SO}_{2(r)} + \text{Cl}_{2(r)}$ при температуре 350°C и давлении 1 атм. получили зависимость общего объёма от времени:

t , мин.	0	30	60	120	180	240	300
V_{Σ} , л	58,35	60,62	62,79	66,90	70,69	74,19	77,43

Определите порядок реакции и константу скорости реакции. Какой объём хлора выделится через 6 часов от начала реакции? Какая масса хлористого сульфурита останется через 8 часов от начала процесса? Какое время потребуется для разложения 98,5 % SO_2Cl_2 ?

5. При исследовании реакции омыления этилацетата гидроксидом натрия отбирали пробы объемом 10 мл, к каждой из которых добавляли по 10 мл раствора соляной кислоты концентрацией 0,05 моль/л и титровали раствором гидроксида калия концентрацией 0,05 моль/л. Получили зависимость объема титранта от времени:

t , мин.	5	10	15	20	25	30
$V(\text{KOH})$, мл	5,58	7,16	7,91	8,34	8,63	8,83

Определите порядок реакции и константу скорости реакции, если эфир и щелочь были взяты в эквимолярном соотношении. За какое время прореагирует 98 % эфира? Какова остаточная концентрация эфира через час от начала реакции?

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Приведите кинетическое уравнение закона действующих масс, поясните значение понятий «молекулярность реакции», «порядок реакции»; опишите способы определения порядки реакции.

2. Приведите вывод кинетического уравнения односторонней реакции первого порядка.

3. Приведите вывод кинетического уравнения односторонней реакции второго порядка для веществ с одинаковой концентрацией и разных реагентов и разной концентрацией.

4. Приведите вывод кинетического уравнения обратимой реакции первого порядка, поясните ход зависимости концентрации реагента и выхода продукта обратимого процесса от времени для реактора идеального вытеснения.

5. Приведите вывод кинетического уравнения параллельной реакции первого порядка, поясните ход зависимости концентрации реагента и выхода продукта обратимого процесса от времени для реактора идеального вытеснения.

6. Приведите вывод кинетического уравнения параллельной реакции первого порядка, поясните ход зависимостей концентрации реагента и выхода продукта при разных соотношениях скоростей стадий последовательного процесса.

7. Опишите основные кинетические уравнения цепного процесса с позиции вероятностной теории.

8. Приведите основные положения теории активных столкновений.

9. Приведите основные положения теории активированного комплекса.

10. Покажите связь кинетики процесса и термодинамических параметров активированного комплекса.

11. Приведите моделирование кинетики процесса с позиции расчета скоростей элементарных реакций.

12. Приведите основные положения моделирования гетерогенного процесса, лимитируемого процессов диффузии: уравнения Фика, понятие коэффициента диффузии, теория диффузионного слоя Нернста.

13. Перечислите основные принципы каталитического действия, покажите схему слитного и раздельного катализа, поясните, как меняется энергия активации при слитном и раздельном механизме катализа.

14. Выведите кинетическое уравнение каталитического процесса; покажите на примере каталитического уравнения изменение порядка каталитической реакции при изменении количества реагента по отношению к количеству катализатора.

15. Покажите связь между характером разрыва химической связи и выбором типа катализатора; ответ желательно иллюстрировать примерами органического синтеза или процессами глубокой переработки нефти.

16. Приведите уравнения кислотно-основного катализа: общего и специфического.

17. Приведите математическую формулу закона действующих поверхностей, приведите вывод кинетического уравнения гетерогенного процесса, лимитируемого стадией сорбции.

18. Опишите типовые схемы математического моделирования гетерогенно-каталитического процесса во внешнедиффузионной области.

19. Опишите протекание гетерогенного каталитического процесса, протекающего во внутридиффузионной области.

20. Приведите основные положения теории гетерогенного катализа А.А. Баландина.

21. Опишите особенности протекания электрохимических реакций.

22. Опишите природу электрохимического перенапряжения.

23. Приведите положения теории Нернста-Брунера.

24. Приведите положения теории Фольмера и Фрумкина, как теоретической основы уравнения Тафеля.

6. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА И ИСТОЧНИКИ В СЕТИ ИНТЕРНЕТ

6.1. ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Шлыков С.А. Катализ в промышленности. Теория и прикладные каталитические процессы. Учебное пособие. – Иваново: ИГХТУ. – 2018. – 101 с. : <https://e.lanbook.com/book/127526>.

2. Головнев Н.Н. Энергетика и направленность химических процессов. Химическая кинетика и химическое равновесие. Учебное пособие. – Красноярск: СФУ. – 2018. – 148 с. : <https://e.lanbook.com/book/157749>.

3. Черепанов В.А., Аксенова Т.В. Химическая кинетика: учебное пособие. М.: Юрайт. – 2017. – 130 с. : <https://www.biblio-online.ru/viewer/D9C59BEB-24CC-485B-AB69-DDCE7A1515B0#page/2>

4. Романовский Б.В. Основы катализа. М.: Наука. – 2014. – 562 с. : <http://nashol.com/2017031593557/osnovi-kataliza-romanovskii-b-v-2014.html>

6.2. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Шлыков С.А. Катализ в промышленности. Теория и прикладные каталитические процессы. Учебное пособие. Иваново: ИГХТУ. – 2018. – 101 с. : <https://e.lanbook.com/book/127526>.

2. Головнев Н.Н. Энергетика и направленность химических процессов. Химическая кинетика и химическое равновесие. Учебное пособие. Красноярск: СФУ. – 2018. – 148 с. : <https://e.lanbook.com/book/157749>

3. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: «Академкнига». – 2004. – 679 с. : http://www.studmed.ru/krylov-ov-geterogennyy-kataliz_4043e5153a2.html

4. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений. М.: «Академия». – 2003. – 256 с. : http://www.studmed.ru/bayramov-vm-osnovy-himicheskoy-kinetiki-i-kataliza_fd765c7a7e2.html

6.3. ЭЛЕКТРОННО-БИБЛИОТЕЧНЫЕ СИСТЕМЫ

1. Электронно-библиотечная система «Лань»; <https://e.lanbook.com/books>
2. Электронно-библиотечная система «Znaniy.com»; <http://znaniy.com>
3. Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн»; <http://biblioclub.ru>
4. Электронно-библиотечная система «Библиокомплектатор»; <http://www.bibliocomplectator.ru>
5. Электронно-библиотечная система «ЭБС ЮРАЙТ» www.biblio-online.ru.

6.4. ИНФОРМАЦИОННО-СПРАВОЧНЫЕ СИСТЕМЫ

1. Электронный периодический справочник «Система ГАРАНТ»; www.garant.ru
2. Справочно-поисковая система Консультант Плюс; www.consultant.ru/

6.5. ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЕ БАЗЫ ДАННЫХ

1. Электронная база данных. Термические константы веществ. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl>
2. Научная электронная библиотека ScienceDirect: <http://www.sciencedirect.com>
3. Научная электронная библиотека «eLIBRARY»: <https://elibrary.ru/>
4. -Электронная база данных Scopus <https://scopus.com>

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	2
1. Тематика самостоятельной работы	3
2. Подготовка к практическим занятиям.....	3
3. Рекомендации к оформлению отчета	4
4. Рекомендованный лабораторный практикум	7
5. Контрольные вопросы для самопроверки	14
6. Рекомендуемая литература и источники в сети Интернет	15