

КУРСОВАЯ РАБОТА ДЛЯ СТУДЕНТОВ ХИМИКОВ-ТЕХНОЛОГОВ ПЕРВОГО КУРСА

В.В. Приседский, Е.И. Волкова, И.В. Мнускина
г. Донецк, Донецкий национальный технический университет
E-mail: prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua

Для студентов первого курса химических специальностей, как правило, планируется выполнение курсовой работы по общей химии, предполагающей выполнение определенного объема экспериментальной работы. Такой вид учебной деятельности способствует закреплению знаний по изучаемому курсу, знакомит студентов с основными приемами обработки полученной информации. В ведущих вузах Украины и СНГ, таких как МГУ им. М.В.Ломоносова или Киевский университет им. Тараса Шевченко, с этой курсовой работы начинается дальнейший индивидуальный цикл научной работы студента.

В то же время во всех вузах СНГ большие проблемы связаны с оснащением химических кафедр необходимыми приборами и достаточным количеством реактивов. В этих условиях представляет интерес такая организация курсовой работы, когда экспериментальные результаты приводятся как исходные данные – задание на курсовую работу. Подобный подход достаточно обоснован, так как не исключает сложную и трудоемкую часть работы по обработке большого массива экспериментальных данных и помогает обеспечить формирование целостного представления об основных разделах курса общей химии.

Целью разработанной нами курсовой работы является определение кинетических и термодинамических параметров гомогенной реакции, а исходными данными – «экспериментальные данные» по временной зависимости концентрации вещества в реакционной смеси и составу по достижении равновесия.

1. Расчет исходных данных для курсовой работы

При формировании массива исходных данных для курсовой работы были выбраны пять реакций в газовой фазе, представленные в табл.1.

Выбор именно этих реакций обусловлен наличием надежных сведений по их кинетическим и термодинамическим параметрам, а также тем, что они описываются уравнениями гомогенной кинетики как первого, так и второго и третьего порядков. Кроме того, для них возможно найти удобные диапазоны температур, в пределах которых концентрации реагентов изменяются в достаточно широком интервале (что удобно при изучении кинетики) за времена, исчисляемые секундами и минутами. Это позволяет моделировать реально протекающий в лабораторных условиях кинетический эксперимент. Немаловажно, что в этих же температурных интервалах

константы равновесия также изменяются в достаточной степени, чтобы дать материал для расчета термодинамических параметров реакции.

Таблица 1

Изучаемые реакции, их кинетические и термодинамические параметры

№	Реакции	Порядок	Параметры уравнения Аррениуса		Термодинамические свойства	
			A	E_A кДж/моль	ΔH°_{298} кДж	ΔS°_{298} Дж/К
1	$C_2H_5Br_{(r)} \rightarrow C_2H_4_{(r)} + HBr_{(r)}$	1	$7,2 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$	218	78,6	130,6
2	$H_{2(r)} + J_{2(r)} \rightarrow 2HJ_{(r)}$	2	$1,6 \cdot 10^{11}$ л/(моль·с)	165,5	-10,36	21,4
3	$2HJ_{(r)} \rightarrow H_{2(r)} + J_{2(r)}$	2	$9,2 \cdot 10^{10}$ л/(моль·с)	186,4	10,36	-21,4
4	$2NO_{2(r)} \rightarrow 2NO_{(r)} + O_{2(r)}$	2	$9,4 \cdot 10^9$ л/(моль·с)	112,6	112,96	145,2
5	$2NO_{(r)} + Cl_{2(r)} \rightarrow 2NOCl_{(r)}$	3	$4,6 \cdot 10^3$ л ² /(моль ² ·с)	15,5	-75,56	-116

Исходными данными были результаты воображаемых кинетических опытов, проведенных в изобарных условиях при пяти разных температурах и при стехиометрическом соотношении реагентов (для реакций (2) и (5)). Для получения массива исходных данных рассчитывали «экспериментальные точки» на кинетической кривой. Для этого пользовались интегральными уравнениями гомогенной кинетики.

Для реакции (1) первого порядка дифференциальное кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{dc}{d\tau} = -kc.$$

Интегрируя при начальном условии $c_{\tau=0} = c_0$, получаем

$$c = c_0 e^{-k\tau},$$

где c – текущая концентрации вещества; τ - время протекания реакции; k - константа скорости реакции первого порядка.

Величины констант скорости при различных температурах вычисляли по уравнению Аррениуса с использованием приведенных в табл.1 кинетических параметров: энергии активации E_A и предэкспоненциального множителя A :

$$k = A \exp(-E_A/RT).$$

Начальное значение концентрации исходного вещества c_0 подбирали так, чтобы общее давление при протекании реакции было близким к атмосферному.

Для определения равновесных концентраций веществ величину константы равновесия при указанных значениях температур находили из уравнения изобары химической реакции:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T \cdot \Delta S_T^o = -RT \ln K_p.$$

При вычислении энергии Гиббса реакции считали, что энтальпия и энтропия реакции слабо зависят от температуры, поэтому для расчетов использовали табличные значения энтальпий и энтропий при 298 К.

По рассчитанным значениям K_p находили равновесные значения степени превращения α , а затем и равновесные концентрации участников реакции. Для этого необходимо сначала выразить K_p через α .



число молей n в текущий момент

реакции, моль

суммарное число молей, моль

текущие парциальные давления

$p_i = X_i P$, атм

$$\begin{array}{ccc} (1 - \alpha)n_0 & \alpha n_0 & \alpha n_0 \\ (1 - \alpha)n_0 + \alpha n_0 + \alpha n_0 = (1 + \alpha)n_0 & & \\ \frac{(1 - \alpha) \cdot P}{(1 + \alpha)} & \frac{\alpha \cdot P}{(1 + \alpha)} & \frac{\alpha \cdot cP}{(1 + \alpha)} \end{array}$$

Отсюда

$$K_p = \frac{\alpha^2 \cdot P}{1 - \alpha^2} \quad \text{и} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + P}}$$

Результаты расчетов исходных данных одного из вариантов для реакции (1) представлены в качестве примера в табл.2.

Четыре других варианта исходных данных для этой реакции были получены варьированием температуры изотермических опытов и начальных концентраций реагентов. Аналогично по пять разных вариантов были рассчитаны и для каждой из других изучаемых реакций – всего 25 вариантов.

Интегральные кинетические уравнения, необходимые для этих расчетов, различаются для реакций разного порядка.

Дифференциальное кинетическое уравнение для реакции второго порядка (реакции (2) – (4)) имеет вид

$$\frac{dc}{d\tau} = -kc^2.$$

После разделения переменных и интегрирования обеих частей уравнения для начального условия $c_{\tau=0} = c_0$ его интегральное уравнение можно записать так

$$c = \frac{1}{\frac{1}{c_0} + k\tau}$$

Таблица 2

Вариант. Экспериментальные данные изучения кинетики и равновесий реакции $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$. Начальные условия: $c(C_2H_5Br) = 0,0160$ моль/л при $\tau = 0$.

Время мин	Содержание бромоводорода $c(HBr)$, моль/л, в указанный момент времени при температуре, °С, и давлении, атм					
	400°С 0,884 атм	410°С 0,897 атм	420°С 0,910 атм	430°С 0,923 атм	440°С 0,936 атм	450°С 0,949 атм
0	0	0	0	0	0	0
2	0,000081	0,000143	0,000247	0,000419	0,000694	0,001122
5	0,000201	0,000352	0,000602	0,001006	0,001623	0,002518
10	0,000397	0,000688	0,001160	0,001886	0,002917	0,004244
15	0,000589	0,001010	0,001675	0,002654	0,003947	0,005426
20	0,000774	0,001318	0,002151	0,003327	0,004771	0,006236
25	0,000956	0,001612	0,002592	0,003914	0,005426	0,006791
30	0,001132	0,001893	0,002999	0,004428	0,005948	
40	0,001473	0,002418	0,003724	0,005270	0,006696	
50	0,001797	0,002899	0,004344	0,005914		
60	0,002105	0,003338	0,004874	0,006405		
После устано- вления равно- весия	0,00769	0,00774	0,00778	0,00782	0,00784	0,00787

Для реакции третьего порядка (реакция (5)) имеем:

$$\frac{dc}{d\tau} = -kc^3$$

и интегральное уравнение, необходимое для расчета кинетической кривой, принимает вид:

$$c = \sqrt{\frac{1}{2k\tau + c_0^{-2}}}$$

Разумеется, необходимо, учитывать специфику каждой реакции при расчетах равновесных концентраций через константу равновесия. Например, для реакции (4) $2NO_{2(r)} \rightarrow 2NO_{(r)} + O_{2(r)}$

$$K_p = \frac{\alpha_3 \cdot P}{2(1-\alpha)^2 \cdot [1 + (1/2)\alpha]}$$

2. Задание и порядок выполнения курсовой работы

Задание на выполнение курсовой работы сформулировано следующим образом.

Исходными данными для курсовой работы являются результаты экспериментального изучения изотермической кинетики и равновесий реакции, протекающей при постоянном давлении в газовой фазе. Необходимо провести обработку экспериментальных данных и рассчитать: неизвестные концентрации исходных веществ и продуктов в реакционной смеси; порядок реакции; энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса; константы равновесия при указанных температурах; изменения энтальпии и энтропии в реакции (допуская, что можно пренебречь их зависимостью от температуры).

Рекомендуется следующий порядок выполнения работы.

1. Рассчитать концентрации всех веществ в реакционной смеси в разные моменты времени.

2. Построить на графике кинетические кривые – зависимости концентраций реагентов и продуктов от времени.

3. Выбрав одну из температур, определить графически скорость реакции в начальный момент времени, а также не менее чем в четырех других моментах времени. Найти порядок реакции из наклона экспериментальной зависимости скорости v от концентрации c в координатах $\lg v - \lg c$. Проанализировать, относится ли найденное значение к общему порядку реакции или к порядку по одному из реагентов. Оценить погрешность определения.

4. Определить графически начальные скорости в опытах при других температурах (альтернативно, можно определить скорости при разных температурах и в другой момент времени, но в любом случае необходимо определить концентрации реагентов в этот момент). Рассчитать константы скорости k .

5. Нанести полученные данные на аррениусовский график $\lg k - 10^3/T$, определить графически величину энергии активации и рассчитать предэкспоненциальный множитель.

6. Рассчитать величины констант равновесия при разных температурах. Что можно сказать о различии K_p и K_c в этом случае?

7. Построить на графике температурную зависимость константы равновесия в координатах $\lg K_p - 10^3/T$ и определить термодинамические параметры реакции: изменение энтальпии ΔH и энтропии ΔS . Сопровождается ли реакция выделением или поглощением тепла, увеличением или снижением беспорядка? Сделать выводы.