

ВИКОНАННЯ КУРСОВОЇ РОБОТИ СТУДЕНТАМИ ХІМІЧНИХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ

Волкова О.І., Приседський В.В., Мнускіна І.В.

ДВНЗ «Донецький національний технічний університет»

E-mail: prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua

Викладена методика виконання курсової роботи із загальної хімії для студентів хімічних спеціальностей. Обговорені особливості розрахунку кінетичних і термодинамічних параметрів гомогенної реакції.

Изложена методика выполнения курсовой работы по общей химии для студентов химических специальностей. Обсуждены особенности расчета кинетических и термодинамических параметров гомогенной реакции.



Для студентів першого курсу хімічних спеціальностей, як правило, планується виконання курсової роботи із загальної хімії, що припускає виконання певного об'єму експериментальної роботи. Такий вид навчальної діяльності сприяє закріпленню знань з курсу, що вивчається, знайомить студентів з основними прийо-

мами обробки отриманої інформації. У провідних вузах України і СНД, таких як МГУ ім. М.В. Ломоносова або Київського університету ім. Тараса Шевченка, з цієї курсової роботи починається подальший індивідуальний цикл наукової роботи студента.

В той же час у всіх вузах СНД великі проблеми пов'язані з оснащенням хімічних кафедр необхідними приладами і достатньою кількістю реактивів. У цих умовах представляє інтерес така організація курсової роботи, коли експериментальні результати наводяться як початкові дані – у якості завдання на курсову роботу. Подібний підхід достатньо обґрунтований, оскільки не виключає складну частину роботи з обробки великого масиву експериментальних даних і допомагає забезпечити формування цілісного уявлення про основні розділи курсу загальної хімії.

Метою розробленою нами курсової роботи є визначення кінетичних і термодинамічних параметрів гомогенної реакції, а початковими даними явля-

ються «експериментальні дані» із залежності концентрації речовини в реакційній суміші від часу і склад після досягнення рівноваги .

1. Розрахунок початкових даних для курсової роботи. При формуванні масиву початкових даних для курсової роботи було вибрано п'ять реакцій в газовій фазі, що наведені в табл.1.

Вибір саме цих реакцій обумовлений наявністю надійних відомостей про їх кінетичні і термодинамічні параметри, а також тим, що вони описуються рівняннями гомогенної кінетики як першого, так і другого і третього порядків. Крім того, для них можливо знайти зручні діапазони температур, в межах яких концентрації реагентів змінюються в достатньо широкому інтервалі (що зручно при вивченні кінетики) за часи, що обчислюються секундами і хвилинами. Це дозволяє моделювати кінетичний експеримент, що реально протікає в лабораторних умовах. Важливо, що в цих же температурних інтервалах константи рівноваги також змінюються достатньою мірою, щоб дати матеріал для розрахунку термодинамічних параметрів реакції.

Таблиця 1

Реакції і їх кінетичні і термодинамічні параметри

№	Реакції	Порядок	Параметри рівняння Ареніуса		Термодинамічні властивості	
			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	$1,6 \cdot 10^{11} \text{ л/(моль} \cdot \text{c)}$	165,5	-10,36	21,4
3	$2HJ_{(r)} \rightarrow H_{2(r)} + J_{2(r)}$	2	$9,2 \cdot 10^{10} \text{ л/(моль} \cdot \text{c)}$	186,4	10,36	-21,4
4	$2NO_{2(r)} \rightarrow 2NO_{(r)} + O_{2(r)}$	2	$9,4 \cdot 10^9 \text{ л/(моль} \cdot \text{c)}$	112,6	112,96	145,2
5	$2NO_{(r)} + Cl_{2(r)} \rightarrow 2NOCl_{(r)}$	3	$4,6 \cdot 10^3 \text{ л}^2/\text{(моль}^2 \cdot \text{c)}$	15,5	-75,56	-116

Вихідними даними були результати уявних кінетичних дослідів, проведених в ізобарних умовах при п'яти різних температурах і при стехіометричному співвідношенні реагентів (для реакцій (2) і (5)). Для отримання масиву вихідних даних розраховували «експериментальні точки» на кінетичній кривій. Для цього користувалися інтегральними рівняннями гомогенної кінетики.

Для реакції (1) першого порядку диференціальне кінетичне рівняння має вигляд

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

Інтегруючи за початкової умови $c_{\tau=0} = c_0$, отримуємо

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

де c – поточна концентрації речовини; τ – час протікання реакції; c_0 – константа швидкості реакції першого порядку.

Величини констант швидкості при різних температурах обчислювали за рівнянням Ареніуса з використанням наведених в табл.1 кінетичних параметрів: енергії активації E_A і передекспоненціального множника A :

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

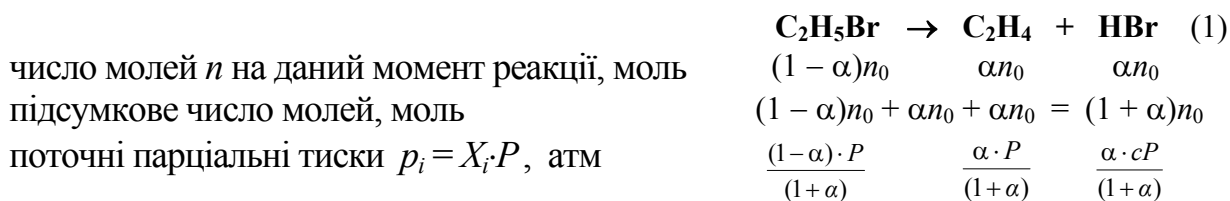
Початкове значення концентрації вихідної речовини c підбирали так, щоб загальний тиск при протіканні реакції був близьким до атмосферного.

Для визначення рівноважних концентрацій речовин величину константи рівноваги при вказаних значеннях температур знаходили з рівняння ізобари хімічної реакції:

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

При обчисленні енергії Гіббса реакції вважали, що ентальпія і ентропія реакції слабо залежать від температури, тому для розрахунків використовували табличні значення ентальпій і ентропій при $T = 298$ К.

По розрахованих значеннях K_p знаходили рівноважні значення ступеня перетворення α , а потім і рівноважні концентрації учасників реакції. Для цього необхідно спочатку виразити K_p через α .



Звідси

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

Результати розрахунків вихідних даних одного з варіантів для реакції (1) представлені як приклад в табл.2.

Чотири інших варіантів вихідних даних для цієї реакції були отримані при варіюванні температури ізотермічних дослідів і початкових концентрацій реагентів. Аналогічно по п'ять різних варіантів було розраховано і для кожної з інших реакцій, що вивчалися, – всього 25 варіантів.

Інтегральні кінетичні рівняння, необхідні для цих розрахунків, розрізняються для реакцій різного порядку.

Диференціальне кінетичне рівняння для реакції другого порядку має вигляд

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

Після розділення змінних і інтеграції обох частин рівняння для початкової умови $c_{\tau=0} = c_0$ його інтегральне рівняння можна записати так

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

Для реакції третього порядку (реакція (5)) маємо:

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

і інтегральне рівняння, необхідне для розрахунку кінетичної кривої, приймає вигляд:

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

Таблиця 2

Варіант. Експериментальні дані вивчення кінетики і рівновесий реакції $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$. Начальные условия: $c(C_2H_5Br) = 0,0160$ моль/л при $\tau = 0$.

Час, хвилини	Вміст бромоводню $c(HBr)$, 10^{-4} моль/л, у вказаний момент часу при температурі, °С, і тиску, 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	0,81	1,43	2,47	4,19	6,94	11,22
5	2,01	3,52	6,02	10,06	16,23	25,18
10	3,97	6,88	11,60	18,86	29,17	42,44
15	5,89	10,10	16,75	26,54	39,47	54,26
20	7,74	13,18	21,51	33,27	47,71	62,36
25	9,56	16,12	25,92	39,14	54,26	67,91
30	11,32	18,93	29,99	44,28	59,48	
40	14,73	24,18	37,24	52,70	66,96	
50	17,97	28,99	43,44	59,14		
60	21,05	33,38	48,74	64,05		
Після встановлення рівноваги	76,90	77,40	77,80	78,20	78,40	78,70

Зрозуміло, необхідно, зважати на специфіку кожної реакції при розрахунках рівноважних концентрацій через константу рівноваги. Наприклад, для реакції (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. Завдання і порядок виконання курсової роботи. Завдання на виконання курсової роботи сформульоване таким чином.

Вихідними даними для курсової роботи є результати експериментального вивчення ізотермічної кінетики і рівноваги реакції, що протікає при постійному тиску в газовій фазі. Необхідно провести обробку експериментальних даних і розрахувати: невідомі концентрації вихідних речовин і продуктів в реакційній суміші; порядок реакції; енергію активації і передекспоненціальний множник в рівнянні Ареніуса; константи рівноваги при вказаних температурах; зміни ентальпії і ентропії в реакції (допускаючи, що можна нехтувати їх залежністю від температури).

Рекомендується наступний порядок виконання роботи.

1. Розрахувати концентрації всіх речовин в реакційній суміші в різні моменти часу.

2. Побудувати на графіці кінетичні криві – залежності концентрацій реагентів і продуктів від часу.

3. Вибравши одну з температур, визначити графічно швидкість реакції в початковий момент часу, а також не менше чим в чотирьох інших моментах часу. Знайти порядок реакції з нахилу експериментальної залежності швидкості v від концентрації z в координатах $\lg v - \lg c$. Проаналізувати, чи відноситься знайдене значення до загального порядку реакції або до порядку за одним з реагентів. Оцінити похибку визначення.

4. Визначити графічно початкові швидкості в дослідах при інших температурах (альтернативно, можна визначити швидкості при різних температурах і в інший момент часу, але у будь-якому випадку необхідно визначити концентрації реагентів у цей момент). Розрахувати константи швидкості.

5. Нанести отримані дані на аррениусовський графік $\lg k - 10^3/T$, визначити графічно величину енергії активації і розрахувати передекспоненціальний множник.

6. Розрахувати величини констант рівноваги при різних температурах. Відповісти на питання, що можна сказати про відмінність K_p і K_c в цьому випадку?

7. Побудувати на графіці температурну залежність константи рівноваги в координатах $\lg K_p - 10^3/T$ і визначити термодинамічні параметри реакції: зміну ентальпії ΔH і ентропії ΔS . Чи супроводжується реакція виділенням або поглинанням тепла, збільшенням або зниженням безладу? Зробити висновки.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. — Л.: Изд-во «Химия», 1978. — 392 с.

2. Краткий справочник по химии / Под ред О.Д.Куриленко. — Киев: «Наукова думка», 1974. — 991 с.

3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. пособие для вузов. — М.: Высш. школа, 1998. — 743 с.

4. Загальна та неорганічна хімія: Підруч. Для студ. вищ. навч. закладів: У 2-х ч. / О.М.Степаненко, Л.Г.Рейтер, В.М.Ледовських, С.В.Іванов. – Київ: Педагогічна преса, 2002.