

ОРГАНІЗАЦІЯ ВИКОНАННЯ КУРСОВОЇ РОБОТИ ІЗ ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЇ

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

Донецький національний технічний університет,

83000, м. Донецьк, вул. Артема, 58

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

Курсова робота із загальної хімії, яка планується для студентів першого курсу хімічних спеціальностей технічного університету, припускає виконання певного об'єму експериментальної роботи. Такий вид учбової діяльності сприяє закріпленню знань з курсу, що вивчається, знайомить студентів з основними прийомами 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.

Виконання будь-якої експериментальної роботи потребує наявності на хімічних кафедрах необхідних приладів і достатньої кількості реактивів. Але практично у всіх вузах України великі проблеми пов'язані з технічним оснащенням кафедр. 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 обгрунтований, 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 являються «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 в довідковій літературі 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.

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.

Таблиця 1

Реакції і їх кінетичні і термодинамічні параметри

№	Реакції	Порядок	Параметри рівняння Арреніуса		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

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 Арреніуса 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 298 К.

За розрахованими значеннями K_p знаходили рівноважні значення ступеня перетворення α , а потім і рівноважні концентрації учасників реакції. Для цього необхідно спочатку виразити K_p через α .



число молей n у даний момент реакції, моль

$$(1 - \alpha)n_0 \quad \alpha n_0 \quad \alpha n_0$$

підсумкове число молей, моль

$$(1 - \alpha)n_0 + \alpha n_0 + \alpha n_0 = (1 + \alpha)n_0$$

поточні парціальні тиски $p_i = X_i P$, атм

$$\frac{(1 - \alpha) \cdot P}{(1 + \alpha)} \quad \frac{\alpha \cdot P}{(1 + \alpha)} \quad \frac{\alpha \cdot cP}{(1 + \alpha)}$$

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:

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

Зрозуміло, необхідно, зважати на специфіку кожної реакції при розрахунках рівноважних концентрацій через константу рівноваги.

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 вста- новлення рівноваги	76,90	77,40	77,80	78,20	78,40	78,70

Наприклад, для реакції (4) $2NO_{2(g)} \rightarrow 2NO_{(g)} + O_{2(g)}$

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

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 Арреніуса; 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 графіку 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. — К.: Пед. преса, 2002.