

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Емельянов Сергей Геннадьевич
Должность: ректор
Дата подписания: 26.09.2022 08:16:38
Уникальный программный ключ:
9ba7d3e34c012eba476ffd2d064cf2781953be730df2374d16f3c0ce536f0fc6

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О.Г. Локтионов

« 1 » 09 2022



Общие закономерности химического катализа

Методические указания к практической и самостоятельной работе
курсам «Избранные главы химического катализа» и «Избранные главы

химической кинетики»

для студентов направления подготовки

18.04.01 - Химическая технология

УДК 66(075.8)541.124/128 (071.8)

Составитель: С.Д. Пожидаева

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *Н.В. Кувардин*

Общие закономерности химического катализа: Методические указания к практической и самостоятельной работе по курсам «Избранные главы химического катализа» и «Избранные главы химической кинетики» для студентов направления подготовки 18.04.01 - Химическая технология / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: С.Д. Пожидаева. Курск, 2022. 45 с. табл. 32. рис. 9.

Приведены методические указания по выполнению практической и самостоятельной работы. Приводятся рекомендации по обработке и оформлению результатов экспериментов, перечень контрольных вопросов, подготовка которых позволит приобрести теоретические знания в данной области химической практики.

Методические указания предназначены для магистров направления 18.04.01 - «Химическая технология».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16.

Усл. печ. л. Уч.-изд.л. Тираж 35 экз. Заказ . Бесплатно

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Практическая работа №1-2. Кинетика реакций в растворах. Методы определения константы скорости реакции как характеристики активности катализатора	5
Задачи для решения под контролем преподавателя	7
Задание для самостоятельной работы	8
Практическая работа №3. Определение энергии активации каталитических реакций, подчиняющихся уравнению Аррениуса	11
Задачи для решения под контролем преподавателя	13
Задание для самостоятельной работы	15
Практическая работа №4. Определение энергии активации каталитических реакций, не подчиняющихся уравнению Аррениуса	15
Задачи для решения под контролем преподавателя	16
Задание для самостоятельной работы	17
Практическая работа №5. Использование метода стационарных концентраций для описания гомогенно-каталитических реакций	18
Задачи для решения под контролем преподавателя	22
Задание для самостоятельной работы	22
Практическая работа №6. Зависимость константы скорости в разбавленном растворе от ионной силы раствора.	24
Задачи для решения под контролем преподавателя	26
Задание для самостоятельной работы	27
Практическая работа №7. Определение коэффициентов в уравнении Фроста-Баландина	27
Задачи для решения под контролем преподавателя	28
Задание для самостоятельной работы	30
Практическая работа №8. Определение активности катализатора	30
Задачи для решения под контролем преподавателя	30
Задание для самостоятельной работы	31
Практическая работа №9. Определение удельной поверхности катализатора	32
Задачи для решения под контролем преподавателя	33
Задание для самостоятельной работы	37
Практическая работа №10. Определение кислотной каталитической константы в уравнении Бренстеда	38
Задачи для решения под контролем преподавателя	38
Задание для самостоятельной работы	40

Вопросы для индивидуальной и самостоятельной работы	41
Библиографический список	45

Введение

Методические указания предназначены для закрепления теоретических знаний по дисциплине «Катализ и ингибирование органических реакции», «Катализ и ингибирование химических процессов», «Катализ и ингибирование органических соединений», с целью формирование представления о теоретических и практических основах катализа и ингибирования химических реакций, необходимых для будущей деятельности, формирование системы знаний о каталитических реакциях, а также их роли в природе, применении в промышленности и других областях хозяйства через изучение закономерностей, механизмов и теории каталитического действия основных катализаторов и ингибиторов, применяемых для регулирования скоростей реакций с участием органических соединений; оценка роли катализаторов в современной химической технологии, изучение способов и схем производства катализаторов, а также механизмов реакций с их участием.

Практическая работа №1-2. Кинетика реакций в растворах. Методы определения константы скорости реакции как характеристики активности катализатора

В зависимости от характеристик технологического процесса, активность катализатора или меру ускоряющего действия его на данную реакцию можно выражать энергией активации, скоростью и константой скорости каталитических и некаталитических процессов, выходом целевого продукта основной реакции при заданных параметрах технологического режима. Например, часто эффективность катализатора выражают как

$$\dot{A} = k_k / k, \quad (1)$$

где k_k и k - константы каталитической и некаталитической реакции.

В связи с этим определение констант скоростей реакции является необходимой операцией при изучении активности катализатора в той или иной реакции. К наиболее распространенным методам следует отнести:

- 1) дифференциальный метод определения временного порядка
- 2) нахождение общего порядка реакции, исходя из сравнения времени достижения определенных наперед заданных степеней превращения
- 3) нахождение общего порядка реакции, исходя из сопоставления времени достижения определенной степени превращения реагента при различных начальных концентрациях его

1. Дифференциальный метод определения временного порядка

Метод основан на переводе кинетического уравнения

$$W = k[A]^n \quad (2)$$

в логарифмическую форму

$$\ln W = \ln k + n \ln [A], \quad (3)$$

с последующим определением отрезка, отсекаемого на оси ординат получаемой прямой $\ln W = \Psi(\ln [A])$ (рисунок 1), для определения величины k .

2. Нахождение общего порядка реакции, исходя из сравнения времени достижения определенных наперед заданных степеней превращения

Если степень превращения α_1 достигается за время τ_1 , а степень

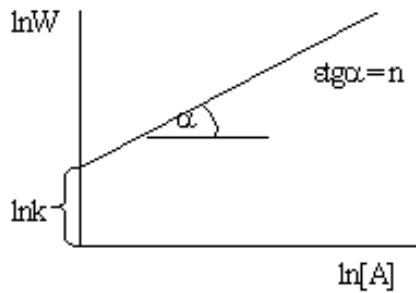


Рисунок 1 - Нахождение константы скорости с помощью дифференциального метода

превращения α_2 за время τ_2 , то для каждого из этих случаев записывается в виде порядок реакции можно определить, исходя из уравнений:

При этом для любых n

$$\frac{\frac{1}{(1-\alpha_1)^{n-1}} - 1}{\frac{1}{(1-\alpha_2)^{n-1}} - 1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} \quad (4)$$

Для $n=1$ имеем

$$\frac{\ln \frac{1}{1-\alpha_1}}{\ln \frac{1}{1-\alpha_2}} = \frac{\tau_1}{\tau_2} \quad (5)$$

3. Нахождение общего порядка реакции, исходя из сопоставления времени достижения определенной степени превращения реагента при различных начальных концентрациях его

Если имеется два значения τ_α , полученные при двух значениях $[A]_0$, то порядок реакции может быть легко вычислен:

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{\tau_{\alpha(1)}}{\tau_{\alpha(2)}}}{\ln \frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}}} \quad (6)$$

Пример решения задач

Реакция разложения некоторого газа подчиняется закону порядка $3/2$; в начале опыта концентрация реагента была $5,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Если 55% его прореагирует за 50 мин, то какова будет константа скорости и ее размерность?

Решение: уравнение для скорости имеет вид $W = kC^{3/2}$. Уравнение, позволяющее определить порядок, запишем как

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right) = k C_0^{n-1} t \alpha.$$

Подставляем экспериментальные данные

$$\frac{1}{1,5-1} \left(\frac{1}{(1-0,55)^{3/2-1}} - 1 \right) = k \left(5,2 \cdot 10^{-4} \right)^{1,5-1} \cdot 50$$

$$0,98 = 1,14k.$$

Откуда константа скорости равна

$$k = 0,98 / 1,14 = 0,86 \frac{\text{л}^{1/2}}{\text{моль}^{1/2} \cdot \text{мин}}.$$

Задачи для решения под контролем преподавателя

1. Скорость окисления бутилового спирта хлорноватистой кислотой не зависит от концентрации окисляемого вещества и пропорциональна $HClO$ во второй степени. Вычислить время, в течение которого реакция окисления бутилового спирта хлорноватистой кислотой пройдет на 90% в растворе, содержащем 0,1 моль/л $HClO$ и 1,1 моль/л спирта при 298,2 К. Константа скорости реакции при 298,2 К равна $24 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$.

2. Скорость реакции второго порядка равна $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек}$ при концентрации одного реагента $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ и другого $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Рассчитайте константу скорости в $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$, $\text{л/моль} \cdot \text{сек}$ и $\text{л/моль} \cdot \text{мин}$.

3. Бимолекулярная реакция, для которой $C_a = C_b$, проходит в 10 мин на 25%. Сколько времени необходимо, чтобы реакция прошла на 50% при той же температуре?

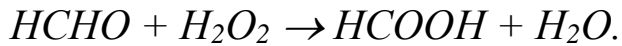
4. Константа скорости рекомбинации ионов H^+ и $ФГ^-$ (фенилглиоксинат) в молекуле $HФГ$ при 298,2°К равна $k = 10^{11,59} \text{ сек} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{м}^3$ ($\text{сек} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$). Если концентрация ионов $H^+ = ФГ^- = 0,001 \text{ кмоль/м}^3$ (моль/л), то сколько времени потребуется, чтобы реакция прошла на 99,999%?

5. 0,01н. раствор уксусноэтилового эфира омыляется 0,002 н. раствором $NaOH$ за 23 мин на 10% при определенной температуре. Через сколько минут он будет омылен до такой же степени 0,005 н. раствором KOH , если считать, что реакция омыления эфира – второго порядка, а щелочи диссоциированы полностью?

6. Окисление $FeCl_2$ при помощи $KClO_3$ в присутствии HCl является реакцией третьего порядка. Если время выразить в минутах, а

концентрации в кмоль/м³ (моль/л), то константа скорости этой реакции равна приблизительно единице. Вычислить, какова будет концентрация $FeCl_2$ через 1,5 часа после начала реакции, если начальные концентрации всех реагирующих веществ равны 0,2 кмоль/м³ (моль/л)?

7. В результате реакции формальдегида с перекисью водорода образуется муравьиная кислота

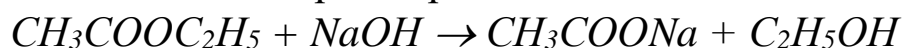


Если смешать равные объемы 1-молярных растворов перекиси и муравьиной кислоты, то через 2 часа при $T=333,2^{\circ}K$ концентрация муравьиной кислоты становится равной 0,215 моль/л. Если же указанную начальную смесь разбавить дистиллированной водой вдвое, то такая степень превращения достигается за 4 часа. Определить порядок и константу скорости реакции. Через сколько времени прореагирует 90% исходных веществ в первом и во втором случаях? Сколько времени потребуется, чтобы реакция дошла до той же глубины, если исходные растворы $HCHO$ и H_2O_2 разбавить в 10 раз, а затем смешать?

8. Бимолекулярная реакция $A + B \rightarrow D_1 + \dots$ протекает таким образом, что за 10 мин концентрация реагента A уменьшилась в 2 раза. $[A]_0 = 1,5$ моль/л; $[B]_0 = 3$ моль/л. Определить время, когда концентрация $[B]$ окажется равной 2,1 моль/л.

9. Реакция второго порядка при начальной концентрации веществ 0,24 моль/л за 92 мин проходит на 75%. За какое время концентрация исходных веществ станет равной 0,16 моль/л?

10. Константа скорости реакции



равна $5,4 \text{ кмоль}^{-1}/\text{мин}^{-1} \cdot \text{м}^3$. Сколько процентов эфира прореагирует за 10 мин, если исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны $0,02 \text{ кмоль}/\text{м}^3$?

Задание для самостоятельной работы

Многовариантная задача №1.

Для процесса, протекающего согласно стехиометрическому уравнению



получена зависимость концентрации от времени $[A]=f(\tau)$. Используя данные в таблице 1, с помощью дифференциального метода определить численное значение константы скорости.

Таблица 1 - Данные для расчета

№	Экспериментальные данные							
	1	[A],моль/л	0,1	0,099	0,09	0,082	0,065	0,048
	τ, с	0	11	100	200	430	740	2000
2	[A],моль/л	1,0	0,905	0,82	0,67	0,55	0,37	0,135
	τ, МИН	0	10	20	40	60	100	200
3	[A],моль/л	1,0	0,95	0,86	0,78	0,58	0,43	0,22
	τ, МИН	0	10	30	50	110	170	300
4	[A],г/л	1,0	0,80	0,71	0,52	0,39	0,23	0,08
	τ, ч	0	40	70	130	190	300	500
5	[A],моль/л	0,1	0,09	0,08	0,07	0,06	0,04	0,01
	τ, с	0	100	200	300	600	960	2000
6	[A],моль/л	0	0,08	0,17	0,24	0,28	0,33	0,46
	τ, с	0	100	250	500	700	1000	5000
7	[A],г/л	0,01	0,007	0,005	0,003	0,002	0,001	0,0009
	τ, МИН	0	1	2	6	10	15	20
8	[A],моль/л	0,01	0,008	0,007	0,005	0,004	0,003	0,001
	τ, МИН	0	2,5	5	10	15	20	70
9	[A],моль/л	1,0	0,8	0,7	0,5	0,3	0,2	0,1
	τ, МИН	0	2,5	5	10	15	30	70
10	[A],моль/л	0,013	0,011	0,009	0,006	0,004	0,003	0,002
	τ, МИН	0	5	10	30	50	80	140
11	[A],моль/л	1,0	0,95	0,91	0,63	0,44	0,19	0,12
	τ, МИН	0	100	200	1000	2000	5000	7500
12	[A],моль/л	0,25	0,23	0,21	0,14	0,09	0,04	0,02
	τ, МИН	0	10	20	70	150	300	500
13	[A],моль/л	1,56	1,40	1,26	0,81	0,64	0,345	0,11
	τ, МИН	0	10	20	70	100	200	500
14	[A],моль/л	0,96	0,76	0,62	0,51	0,31	0,24	0,17
	τ, МИН	400	500	600	700	1000	1200	1500
15	[A],моль/л	1,25	1,05	0,91	0,59	0,43	0,26	0,20
	τ, ч	0	5	10	30	50	100	140
16	[A],моль/л	0,010	0,006	0,005	0,003	0,002	0,001	0,001
	τ, с	0	100	200	400	800	1000	2000
17	[A],моль/л	1,25	1,01	0,71	0,51	0,39	0,31	0,23
	τ, с	0	5	20	40	60	80	120
18	[A],моль/л	0,111	0,095	0,090	0,079	0,063	0,032	0,012
	τ, с	0	100	200	500	1000	3000	7500
19	[A],ммоль/л	0,25	0,23	0,21	0,18	0,12	0,07	0,02
	τ,МИН	0	10	20	40	100	200	500

Многовариантная задача №2.

По представленным в таблице 2 данным определить порядок реакции и константу скорости.

Таблица 2 – Данные для определения константы скорости

№	Условие для определения константы скорости
1	2
1	Для некоторой реакции 55%-ное превращение исходного реагента достигалось за 3000 мин при начальной концентрации реагента 0,01 моль/л и за 30 мин при начальной концентрации 0,1 моль/л.
2	При сверхвысоком давлении бензол превращается в полимер. Установлено, что 1/3 часть исходного количества бензола превращается за 15 минут при начальной концентрации 2,4 моль/л и за 120 мин при начальной концентрации 0,3 моль/л
3	При термическом разложении этана на этилен и водород в выбранных условиях за 60 мин превращается 20%, а за 500 мин -83,8% исходного реагента
4	Реакция превращения гидрокарбоната кальция в карбонат характеризовалось временем достижения 50% и 75% степеней превращения. Оказалось, что их соотношение равно 0,33.
5	Реакция полимеризации протекает в гомофазной системе при постоянной температуре, причем 20% мономера исчезает в течение 34 минут при концентрации исходного мономера 0,04 или 0,8 моль/л.
6	Для некоторой реакции 68%-ное превращение исходного реагента достигалось за 100 мин при начальной концентрации реагента 0,015 моль/л и за 1 мин при начальной концентрации 1,5 моль/л. Порядок реакции равен:
7	При распаде перекиси бензоила при 80С в уксусной кислоте через 3000 с осталось 32%, через 10000 с- 8%. При начальной концентрации 1,06 моль/л.
8	Для некоторой реакции 75%-ное превращение исходного реагента достигалось за 500 мин при начальной концентрации реагента 0,15 моль/л и за 5 мин при начальной концентрации 1,5 моль/л. Порядок реакции равен:
9	Реакция изомеризации циклопропана в пропилен характеризуется соотношением времени достижения степеней превращения на $\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{4}$ равным 0,25
10	Реакция распада перекиси бензоила в растворе толуола характеризуется соотношением периодов превращения на $\frac{1}{2}$ и $\frac{3}{4}$ равным 0,33.
11	Реакция превращения гидрокарбоната кальция в карбонат характеризовалось временем достижения 50% и 0,33 % степеней превращения. Оказалось, что их соотношение равно 1,7.
12	Для некоторой реакции 50%-ное превращение исходного реагента достигалось за 300 мин при начальной концентрации реагента 0,08 моль/л и за 3 мин при начальной концентрации 8,0 моль/л.

Продолжение таблицы 2

1	2
13	Реакция полимеризации протекает в гомофазной системе при постоянной температуре на 58% за 40 мин при начальной концентрации 0,8 моль/л за 80 мин при начальной концентрации 0,4 моль/л.
14	При исследовании реакции установлено, что 95%-ная степень превращения достигается за 50 мин при начальной концентрации 0,5 моль/л за 100 мин при начальной концентрации 0,25 моль/л
15	При исследовании реакции установлено, что за 58 мин концентрация реагента уменьшилась на 0,04 моль/л при начальной концентрации 0,4 моль/л и на 0,001 моль/л при начальной концентрации 0,01 моль/л
16	Перекись водорода, начальная концентрация которой равна 1,2 моль/л, разлагается в присутствии катализатора. Через 15 мин концентрация перекиси равна 0,168, через 30 мин 0,02 моль/л.
17	Скорость разложения чистого этана составляет 7,7 % в секунду, если в смеси присутствуют 85, 26% инертных веществ, то величина скорости снижается до 2,9% в секунду.
18	Реакция полимеризации протекает в гомофазной системе при постоянной температуре, причем 45% мономера исчезает в течение 160 минут при концентрации исходного мономера 0,5 или 1,5 моль/л.
19	При сверхвысоком давлении бензол превращается в полимер. Установлено, что 1/4 часть исходного количества бензола превращается за 5 минут при начальной концентрации 0,8 моль/л и за 40 мин при начальной концентрации 0,1 моль/л.
20	Перекись водорода, начальная концентрация которой равна 2,54 моль/л, разлагается в присутствии катализатора. Через 15 мин концентрация перекиси равна 0,983, через 30 мин 0,381 моль/л.

Практическая работа №3. Определение энергии активации каталитических реакций, подчиняющихся уравнению Аррениуса

Уравнение Аррениуса представляет собой закон, связывающий константу скорости химической реакции k с абсолютной температурой T . Величину энергии активации можно оценить, если известна константа скорости реакции, хотя бы при двух различных температурах.

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (7)$$

Обычно для нахождения энергии активации принято проводить измерение константы скорости не менее чем при 4-х–6-ти температурах. Найденные значения k от T представить в координатах $\ln k - 1/T$,

которые часто называют Аррениусовскими, все точки должны уложиться на одной прямой. По наклону этой прямой к оси абсцисс (рисунок 2) определяется энергия активации:

$$E = R\varepsilon \operatorname{tg} \alpha, \quad (8)$$

где ε - масштабный коэффициент, т.е. отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат.

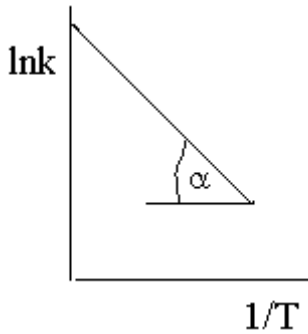


Рисунок 2 - Температурный ход константы скорости химической реакции в Аррениусовских координатах

Пример решения задач по определению энергии активации.

1. Определить энергию активации образования метилэтилового эфира в растворе этилового спирта, воспользовавшись данными, представленными в таблице 3.

Таблица 3 - Значения констант скоростей при разных температурах

Температура, °С	0	6	12	18	24	30
$k \cdot 10^5$ л/моль·с	5,6	11,8	24,5	48,8	100	208

Решение: приведенные в условии задачи данные представим в виде, позволяющем построить зависимость температурного хода в координатах Аррениуса (таблица 4):

Таблица 4- Обработка данных для построения графика

T, К	273	279	285	291	297	303
$1/T, \cdot 10^{-3}$	3,663	3,585	3,509	3,436	3,367	3,300
lgk	-4,5218	-3,9281	-3,6108	-3,3116	-3,000	-2,6819

В Аррениусовых координатах эти данные ложатся на прямую линию (рисунок 3),

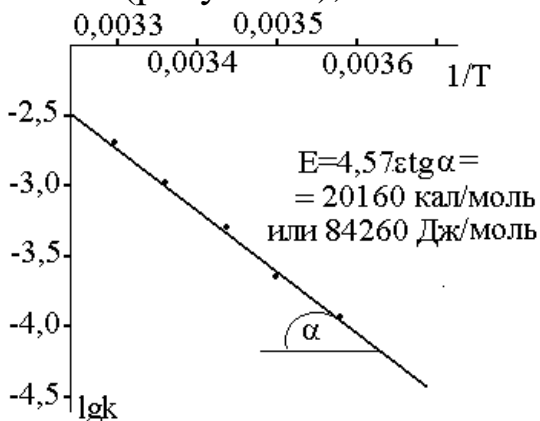


Рисунок 3 – График, позволяющий определить энергию активации

Наклон полученной прямой позволяет рассчитать величину E . Последняя оказалась равной 20160 кал/моль или 84260 Дж/моль.

2. Реакция первого порядка при температуре 70°C завершается на 40% за 60 мин. При какой температуре реакция завершится на 80% за 120 мин, если энергия активации равна 60 кДж/моль?

Решение. Для реакции первого порядка константа скорости выражается через степень превращения следующим образом:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha}{\alpha - x} = -\frac{1}{\tau} \ln(1 - \alpha)$$

Запишем это уравнение при двух температурах с учетом уравнения Аррениуса:

$$A e^{\left[-\frac{E_A}{RT_1}\right]} = -\frac{1}{\tau_1} \ln(1 - \alpha_1); \quad A e^{\left[-\frac{E_A}{RT_2}\right]} = -\frac{1}{\tau_2} \ln(1 - \alpha_2)$$

где $E_A = 60$ кДж/моль, $T_1 = 343$ К, $\tau_1 = 60$ мин, $\alpha_1 = 0.4$, $\tau_2 = 120$ мин, $\alpha_2 = 0.8$. Поделим одно уравнение на другое и прологарифмируем:

$$\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln \left[\frac{\tau_2 \ln(1 - \alpha_1)}{\tau_1 \ln(1 - \alpha_2)} \right]$$

Подставляя в это выражение приведенные выше величины, находим $T_2 = 333$ К = 60°C.

Задачи для решения под контролем преподавателя

1. Скорость некоторой реакции при одинаковых концентрациях реагентов при 30°C вдвое больше, чем при 20°C. Вычислите энергию активации данной реакции.

2. Некоторая реакция прошла на 30% при 25°C за 30 мин, а при 40°C за 5 мин. Оцените энергию активации.

3. Энергия активации некоторой реакции равна 20 ккал/моль. Рассчитайте отношение констант скоростей при а) 20 и 30°; б) 40 и 50°.

4. Определите константу скорости реакции при 298К, если предэкспоненциальный множитель равен $1,7 \cdot 10^{13}$ см³/(моль·с) и энергия активации равна 76,6 кДж/моль.

5. Определите константу скорости реакции при 298К в метаноле, если предэкспоненциальный множитель равен $2,3 \cdot 10^{13}$ см³/(моль·с) и энергия активации равна 76,2 кДж/моль. Сопоставьте с константой скорости реакции, протекающей в воде (условия предыдущей реакции).

6. Реакция прошла на 30% при 125° за 30 мин, а при 140° за 5

мин. Оцените ее энергию активации.

7. В необратимой реакции 1-го порядка за 20 мин при 125°C степень превращения исходного вещества составила 60%, а при 145°C такая же степень превращения была достигнута за 5.5 мин. Найдите константы скорости и энергию активации данной реакции.

8 Реакция 1-го порядка при температуре 25°C завершается на 30% за 30 мин. При какой температуре реакция завершится на 60% за 40 мин, если энергия активации равна 30 кДж/моль?

9. В двух реакциях одинакового порядка разница энергий активации составляет $E_2 - E_1 = 40$ кДж/моль. При температуре 293 К отношение констант скорости равно $k_1/k_2 = 2$. При какой температуре константы скорости сравниваются?

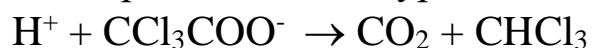
10. Реакция 1-го порядка при температуре 25°C завершается на 70% за 15 мин. При какой температуре реакция завершится на 50% за 15 мин, если энергия активации равна 50 кДж/моль?

11. Константа скорости реакции первого порядка равна $4.02 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ при 393 К и $1.98 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ при 413 К. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель для этой реакции.

12. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ константа скорости при температуре 683 К равна 0,0659 л/(моль·мин), а при температуре 716 К - 0,375 л/(моль·мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 700 К.

13. Для реакции $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ константа скорости при температуре 986 К равна 6,72 л/(моль·мин), а при температуре 1165 К - 977,0 л/(моль·мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053,0 К.

14. Трихлорацетат-ион в ионизирующих растворителях, содержащих H^+ , разлагается по уравнению



Реакция протекает по первому порядку, и константы скорости имеют следующие значения: $k = 3.11 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ при 90°C, $k = 7.62 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ при 80 °С. Рассчитайте а) энергию активации, б) константу скорости при 60 °С

15. Для реакции $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH}_{\text{тв}} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ константа скорости при температуре 282,6 К равна 2,307 л/(моль·мин), а при температуре 318,1 К - 21,65 л/(моль·мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 343 К.

16. Для реакции $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ константа скорости при температуре 298,2 К равна 0,765 л/(моль·мин), а при температуре 328,2 К - 35,5 л/(моль·мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 313,2 К.

17. Вещество разлагается двумя параллельными путями с константами скорости k_1 и k_2 . Какова разность энергий активации этих двух реакций, если при 10°C $k_1/k_2 = 10$, а при 40°C $k_1/k_2 = 0.1$?

Задание для самостоятельной работы

Многовариантная задача №3.

По представленным в таблице 5 данным определить энергию активации.

Таблица 5 – Данные для определения энергии активации

№	Условия					
1	T, °C	30	40	50	60	70
	k, л/моль·мин	0,05	0,11	0,22	0,40	0,60
2	T, °C	550	580	600	620	630
	$10^5 k$, 1/с	2,5	8,20	23,1	92,4	141,5
3	T, °C	560	590	610	630	640
	$10^3 k$, 1/с	4,70	12,3	57,6	92,4	141,5
4	T, °C	0	12	18	24	30
	$10^5 k$, м ³ ·кмоль ⁻¹ с ⁻¹	5,6	24,5	48,8	100	208
5	T, °C	30	40	50	60	70
	k, л·моль ⁻¹ с ⁻¹	0,5	1,1	2,2	4	6
6	T, °K	273	293	298		
	k, л/моль·мин	1,17	5,08	6,56		
7	T, °C	6	12	18	25	32
	$10^5 k$, 1/с	11,8	22	50	105	205
8	T, °K	273,2	293,2	313,2	333,2	
	$k \cdot 10^5$	2,46	47,5	576	5480	
9	T, °K	823	853	873	893	903
	$k \cdot 10^5$, с ⁻¹	2,5	12,3	35,3	92,4	141,5
10	T, °K	833	843	863	883	903
	k, л/моль·мин	4,7	8,2	23,1	57,6	143

Практическая работа №4. Определение энергии активации каталитических реакций, не подчиняющихся уравнению Аррениуса

В этом случае для определения энергии активации нужно получить кинетические кривые по какому-либо компоненту при нескольких температурах (лучше 4-х - 5-ти). Поскольку скорость реакции помимо температуры зависит также от концентраций реагирующих

веществ и других компонентов системы, то эти кинетические кривые должны быть получены для смеси одного и того же состава.

Если получена серия кинетических кривых, то, приняв одну из них за стандартную, можно найти \aleph для любой кривой серии:

$$\aleph_i = \tau_{cm} / \tau_i. \quad (9)$$

Определяют коэффициенты трансформации остальных кривых на стандартную (рисунок 4):

$$\aleph_1 = \frac{\tau_{cm}}{\tau_1}; \quad \aleph_2 = \frac{\tau_{cm}}{\tau_2}; \quad \aleph_3 = \frac{\tau_{cm}}{\tau_{cm}} = 1; \quad \aleph_4 = \frac{\tau_{cm}}{\tau_4} \text{ и } \aleph_5 = \frac{\tau_{cm}}{\tau_5}.$$

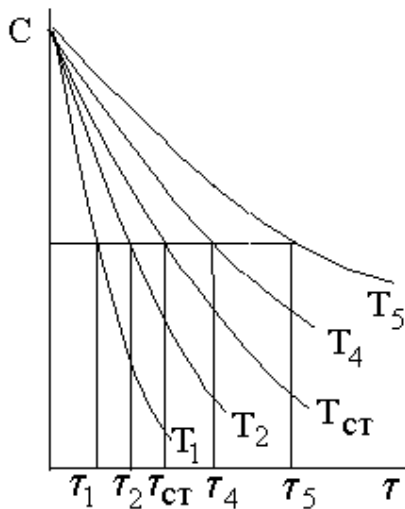


Рисунок 4 - Нахождения трансформационных коэффициентов из кинетических кривых расхода реагента, полученных для одной и той же начальной реакционной смеси, но при разных температурах T_i

И далее строят зависимость \aleph_i от температуры в Аррениусовских координатах (рисунок 5), по наклону которой определяют энергию активации E :

$$E = R \varepsilon \operatorname{tg} \alpha. \quad (10)$$

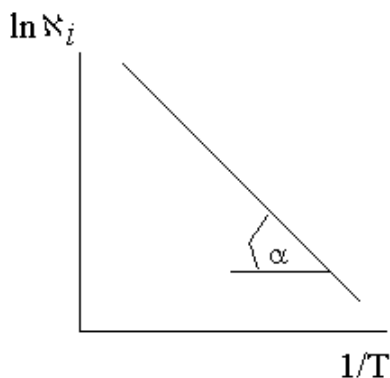


Рисунок 5 - Зависимость \aleph_i от температуры в Аррениусовских координатах

Задача для решения под контролем преподавателя

При исследовании температурной зависимости окисления *n*-метоксифенола пербензойной кислотой были получены следующие данные (таблицы 6-9). Используя метод трансформационных коэф-

фициентов, определите энергию активации данной реакции.

Таблица 6 – Данные по окислению при $T = 30^{\circ}\text{C}$

Время, мин	5	10	15	20	25	30	40	50
$[C]$, моль/л	0,118	0,106	0,096	0,087	0,079	0,072	0,061	0,054

Таблица 7 – Данные по окислению при $T = 35^{\circ}\text{C}$

Время, мин	5	10	15	20	25	30
$[C]$, моль/л	0,1125	0,0975	0,0865	0,0760	0,066	0,061

Таблица 8 – Данные по окислению при $T = 40^{\circ}\text{C}$

Время, мин	2,5	5,0	7,5	10	12,5	15	20
$[C]$, моль/л	0,117	0,106	0,098	0,090	0,083	0,076	0,066

Таблица 9 – Данные по окислению при $T = 45^{\circ}\text{C}$

Время, мин	2,5	5,0	7,5	10	12,5	15	20
$[C]$, моль/л	0,112	0,096	0,087	0,078	0,070	0,064	0,053

Таблица 9 – Данные по окислению при $T = 50^{\circ}\text{C}$

Время, мин	2,5	5,0	7,5	10	12,5	15	20
$[C]$, моль/л	0,102	0,085	0,075	0,066	0,059	0,054	0,043

Задание для самостоятельной работы

Многовариантная задача №4.

По представленным на рисунке 6 и в таблице 10 данным определить энергию активации методом трансформационных коэффициентов.

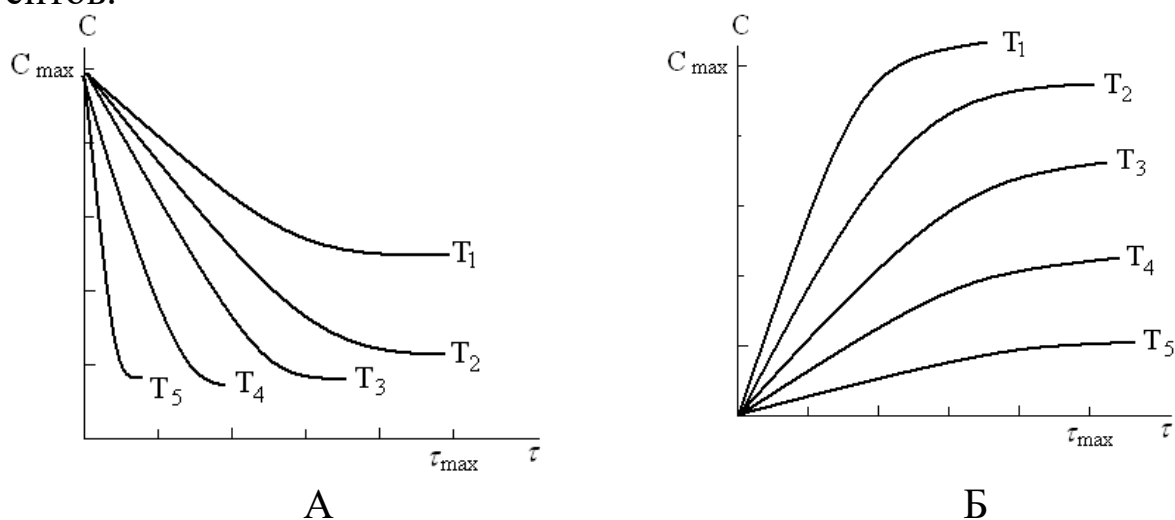


Рисунок 6 – Тип кривых на определение энергии активации методом трансформационных коэффициентов

Задание дается из комбинации типа кривой, масштаба по осям и единицам измерения.

Таблица 10 – Варианты параметров на задачу

Варьируемый параметр		1	2	3	4	5	6	7	8	
А	Тип кривой	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	
Б	C_{\max}	1,0	0,2	0,40	0,10	0,15	2,0	10,0	0,5	
В	Единицы	C_{\max}	моль/л	г/л	г/см ³	кг/л	г/м ³	г/мл	кг/м ³	г/л
Г	измерения	τ_{\max}	с	мин	час	сут	с	мин	час	сут
Д	τ_{\max}	100	200	10	50	1000	400	80	60	
Е	Т, °С	T ₁	20	100	35	0	15	200	78	5
		T ₂	30	150	45	20	30	225	84	15
		T ₃	45	175	55	40	50	250	90	25
		T ₄	65	190	65	60	55	275	95	30
		T ₅	80	200	75	80	60	300	100	45

Практическая работа №5. Использование метода стационарных концентраций для описания гомогенно-каталитических реакций

Математические модели сложных химических реакций представляют собой системы дифференциальных либо дифференциальных и алгебраических уравнений, число которых определяется количеством компонентов реакционной системы, т.е. исходных реагентов, всех промежуточных и конечных продуктов. При количестве уравнений 5-10 без использования ЭВМ уже не обойтись. Либо такую систему нужно упростить, причем без потери физического смысла. Прямой эксперимент показывает, что это возможно в ряде случаев сделать.

Для ряда сложных химических реакций на опыте определяются кинетические уравнения, по своей структуре аналогичные уравнениям скорости для реакций простых типов (для последних отсутствуют кинетические уравнения для накопления промежуточных продуктов). А поскольку исходные реагенты и продукты реакции связаны между собой стехиометрическими уравнениями, то, относя скорость накопления продукта или расходования реагента к стехиометрическому коэффициенту при нем, можно вообще придти к единому уравнению, представляющему скорость как функцию произведения концентраций реагентов и продуктов в некоторых степенях.

Одним из широко распространенных приемов в указанном плане является метод стационарных концентраций, который является приближенным методом решения систем кинетических уравнений, т.е. математических моделей, описывающих сложные многостадийные химические превращения, протекающие с участием активных

промежуточных продуктов.

Использование метода стационарных концентраций предусматривает выполнение следующих операций:

а) исходя из схемы механизма процесса, записать систему кинетических уравнений;

б) выявить кинетические уравнения накопления высокорекционных промежуточных продуктов и приравнять скорости накопления этих продуктов к нулю;

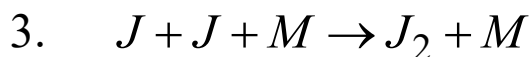
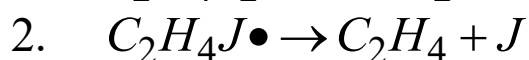
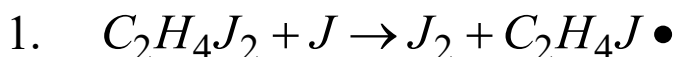
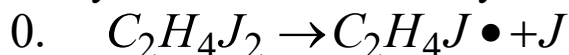
в) решая полученные алгебраические уравнения, найти функциональные зависимости концентраций активных (высокореакционноспособных) промежуточных продуктов от концентраций исходных реагентов и других стабильных компонентов системы (промежуточных и конечных продуктов);

г) используя полученные в п."в" функциональные зависимости, найти кинетическое уравнение, не содержащее в правой части концентраций активных промежуточных продуктов;

д) установить, соответствует ли полученное при таком приближенном решении системы дифференциальных уравнений кинетическое уравнение требованиям к кинетическим уравнениям для реакций простых типов.

Примеры решения задач

1. Определить энергию активации образования метилэтилового. Механизм термического распада дийодэтана протекает по цепному механизму и описывается следующей схемой:



(M - любая частица в данной реакционной смеси, т.е. молекула реагента, продукта реакции, примеси и т.д.).

Считая $C_2H_4J\bullet$, J высокорекционноспособными промежуточными продуктами и используя метод стационарных концентраций, определите кинетические уравнения для накопления продукта реакции и для расходования исходного реагента. Какова структура полученной эффективной константы скорости?

Решение: принимая во внимание, что все записанные в схеме механизма промежуточные стадии являются элементарными химическими реакциями, а также используя принцип независимости про-

текания элементарных реакций и закон действующих масс, составляем систему кинетических уравнений и дополняем ее уравнениями материального баланса.

Находим кинетические уравнения для накопления J и $C_2H_4J\bullet$ в соответствии с методом стационарных концентраций, приравниваем скорости накопления этих промежуточных продуктов нулю:

$$\frac{d[J]}{d\tau} = 0, \quad \frac{d[C_2H_4J\bullet]}{d\tau} = 0.$$

В итоге получаем следующие алгебраические уравнения:

$$0 = k_0[C_2H_4J_2] - k_1[J] \cdot [C_2H_4J_2] + k_2[C_2H_4J\bullet] - 2k_3[J]^2[M] \quad \text{и}$$

$$0 = k_0[C_2H_4J_2] + k_1[J] \cdot [C_2H_4J_2] - k_2[C_2H_4J\bullet]$$

Складывая, соответственно левые и правые части записанных выше алгебраических уравнений, получаем

$$2k_0[C_2H_4J_2] = 2k_3[J]^2[M],$$

откуда $[J] = \left(\frac{k_0[C_2H_4J_2]}{k_3[M]}\right)^{0,5}$

Найденное значение для $[J]$ подставляем во второе из записанных алгебраических уравнений

$$k_0[C_2H_4J_2] + k_1[C_2H_4J_2] \cdot \left(k_0 \frac{[C_2H_4J_2]}{k_3[M]}\right)^{0,5} - k_2[C_2H_4J\bullet] = 0,$$

откуда

$$[C_2H_4J\bullet] = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)[C_2H_4J_2] \cdot \left(\frac{k_0[C_2H_4J_2]}{k_3[M]}\right)^{0,5} + \left(\frac{k_0}{k_2}\right)[C_2H_4J_2].$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{d[C_2H_4]}{d\tau} &= \frac{k_1 k_2}{k_2} [C_2H_4J_2] \sqrt{\frac{k_0[C_2H_4J_2]}{k_3[M]}} + \frac{k_0 k_2}{k_2} [C_2H_4J_2] = \\ &= k_1 [C_2H_4J_2] \cdot \left(\frac{k_0}{k_1} + \sqrt{\frac{k_0[C_2H_4J_2]}{k_3[M]}}\right) \end{aligned}$$

Для цепных реакций рассматриваемого типа характерно, что скорость зарождения цепей значительно меньше скорости продолжения цепей. Это позволяет в последнем уравнении для скорости накопления этана вторым членом пренебречь. К тому же частица M в

химических превращениях не участвует, а является лишь переносчиком избыточной энергии в акте рекомбинации атомов. Поэтому $[M]$ из кинетического уравнения можно опустить. С учетом указанных допущений получаем:

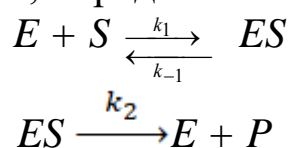
$$\frac{d[C_2H_4]}{d\tau} = k_{\text{эф}} [C_2H_4 J_2]^{1,5} \quad \text{где } k_{\text{эф}} = k_1 \left(\frac{k_0}{k_3} \right)^{0,5}$$

Таким образом, можно получить и кинетическое уравнение для расходования исходного реагента:

$$\begin{aligned} -\frac{d[C_2H_4 J_2]}{d\tau} &= k_0 [C_2H_4 J_2] + k_1 [C_2H_4 J_2] \cdot [J] \approx k_1 [C_2H_4 J_2] \cdot [J] = \\ &= k_1 [C_2H_4 J_2] \cdot \left(\frac{k_0 [C_2H_4 J_2]}{k_3 [M]} \right)^{0,5} = k_1 \left(\frac{k_0}{k_3} \right)^{0,5} [C_2H_4 J_2]^{1,5} \end{aligned}$$

По своему характеру полученные уравнения отвечают кинетическим уравнениям для реакций простых типов.

2. Для реакции, катализируемой ферментом E, протекающей по схеме, определить период индукции ($[E]_{t=0} = [E]_0$; $[S] = S$)



Решение.

Поскольку концентрация субстрата значительно превышает концентрацию фермента, индукционный период можно считать временем выхода на стационарный режим. С учётом $[S] \gg [E]_0$, концентрацию субстрата можно считать постоянной, а к промежуточному соединению применить метод стационарных концентраций

$$\frac{d[ES]}{d\tau} = k_1 [E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$$

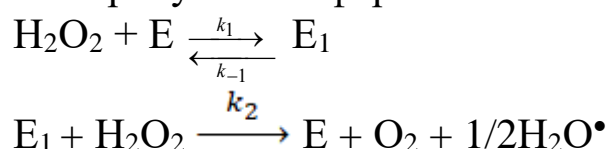
Пользуясь уравнением баланса $[E] + [ES] = [E]_0$, сводим кинетическое уравнение к уравнению с одной переменной

$$\frac{d[ES]}{d\tau} = k_1 [E]_0 [S] - (k_1 [S] + k_{-1} + k_2) [ES] = a - b[ES]$$

Откуда

$$\tau_{\text{хар}} = \frac{1}{b} = \frac{1}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2}$$

3. Каталитическое разложение перекиси водорода в водных растворах в присутствии фермента каталазы (E) происходит по схеме



Символом E_1 обозначен нестабильный интермедиат. Найти порядок реакции по концентрации перекиси водорода и фермента. Найти скорость реакции при $[H_2O_2] = 0,01 \text{ М}$, $k_1 = k_2 = 100 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$; $k_{-1} = 10^{-1} \text{ с}^{-1}$. Концентрация фермента 10^{-7} М .

Решение.

Поскольку $[H_2O_2]_0 \gg [E]_0$, к промежуточному соединению применить метод стационарных концентраций

$$\frac{d[E_1]}{dt} = k_1[H_2O_2]_0[E]_{\text{ст}} - k_{-1}[E_1]_{\text{ст}} - k_2[H_2O_2]_0[E_1]_{\text{ст}}$$

Пользуясь уравнением баланса $[E] + [E_1] = [E]_0$, преобразуем уравнение к виду

$$k_1[H_2O_2]_0([E]_0 - [E_1]_{\text{ст}}) - k_{-1}[E_1]_{\text{ст}} - k_2[H_2O_2]_0[E_1]_{\text{ст}} = 0$$

Откуда находим стационарную концентрацию интермедиата

$$[E_1]_{\text{ст}} = \frac{k_1[H_2O_2]_0[E]_0}{k_1[H_2O_2]_0 + k_{-1} + k_2[H_2O_2]_0}$$

Подставляем исходные данные, получаем

$$[E_1]_{\text{ст}} = \frac{k_1[H_2O_2]_0[E]_0}{k_1[H_2O_2]_0 + k_{-1} + k_2[H_2O_2]_0} = 4,76 \cdot 10^{-8} \text{ М}$$

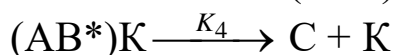
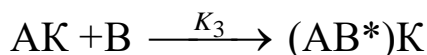
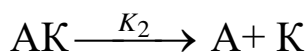
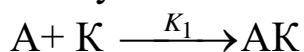
Скорость разложения в стационарном режиме определяется необратимой второй стадией

$$W = k_2[H_2O_2]_0[E_1]_{\text{ст}} = 100 \cdot 0,01 \cdot 4,76 \cdot 10^{-8} = 4,76 \cdot 10^{-8} \frac{\text{М}}{\text{с}}$$

Задача для решения под контролем преподавателя

Используя метод стационарных концентраций, проверить, соответствует ли уравнение $\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_2 + k_3 [B]} [K]$ уравнению, определяющему

скорость гомогенно-каталитической реакции, протекающей по механизму:



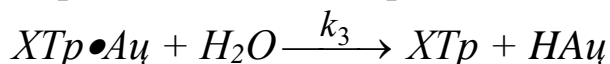
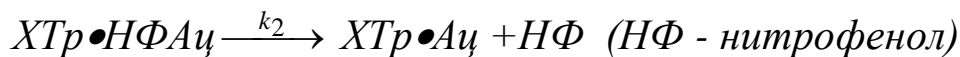
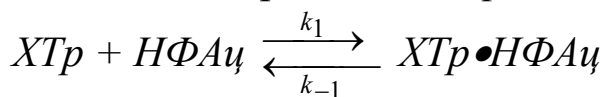
Задание для самостоятельной работы

Многовариантная задача №5.

Используя метод стационарных концентраций, упростите кинетическое описание химического превращения, протекающего с уча-

ствием активных промежуточных продуктов.

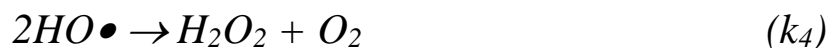
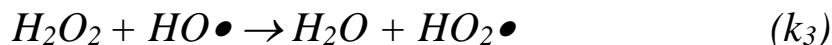
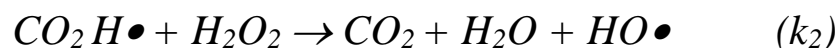
1. Ферментативный гидролиз п-нитрофенилацетата под действием химотрипсина (XTr).



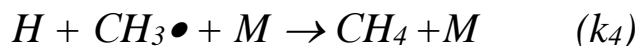
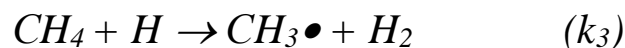
2. Ферментативная реакция, схема механизма которой описана ниже.



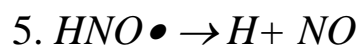
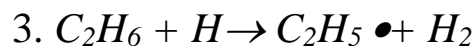
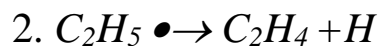
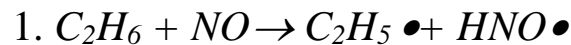
3. Фотохимический распад перекиси водорода в присутствии окиси углерода:



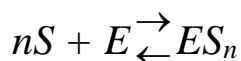
4. Гомогенный гомофазный пиролиз метана



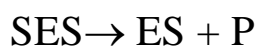
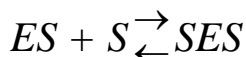
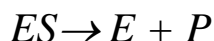
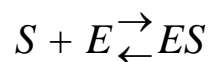
5. Разложение этана в присутствии окиси азота.



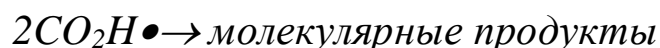
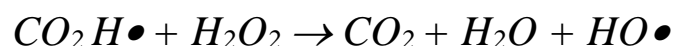
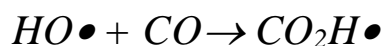
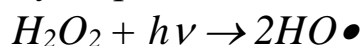
6. Сложная ферментативная реакция:



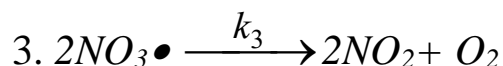
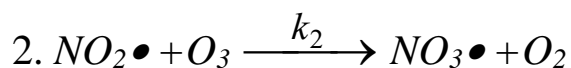
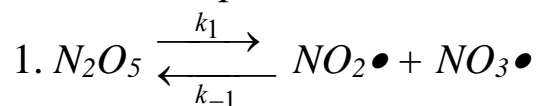
7. Сложная ферментативная реакция:



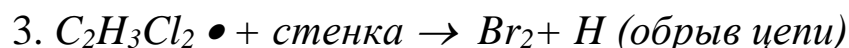
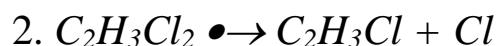
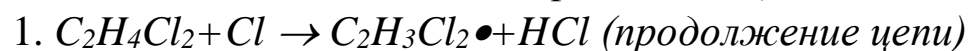
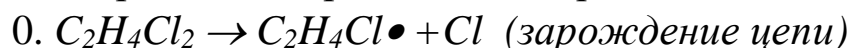
8. Фотолитический распад перекиси водорода в присутствии окиси углерода:



9. Катализированный N_2O_5 цепной распад озона в газовой фазе:



10. Термический распад дихлорэтана в газовой фазе.



Практическая работа №6. Зависимость константы скорости в разбавленном растворе от ионной силы раствора.

Зависимость константы скорости реакции в разбавленном растворе от ионной силы раствора выражается уравнением

$$\ln k = \ln k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{I} \quad (11)$$

$$\text{где } A = 1/D^{3/2} T^{3/2} \quad (12)$$

при 298К для водных растворов $A=0,509$, z_A и z_B – числа зарядов реагирующих ионов, k_0 – константа скорости при бесконечном разведении, I – ионная сила раствора, D – диэлектрическая постоянная.

Зависимость константы скорости реакции от электростатической составляющей энергии Гиббса активизированного комплекса выражается уравнением

$$\ln k = \ln k_0' - \frac{z_A z_B e^2}{Dd_{AB} kT} \quad (13)$$

где $\ln k_0'$ - константа скорости в среде, в которой $D=\infty$.

$$\frac{z_A e z_B e}{D d_{AB} k T} = \Delta G^* \quad (14)$$

- электростатическая составляющая энергия Гиббса активированного комплекса, d_{AB} – расстояние между центрами ионов сферической формы, составляющих активированный комплекс, $z_A e$ и $z_B e$ – заряды ионов.

Пример решения задач

1 При изучении кинетики реакции получена следующая зависимость константы скорости от ионной силы, представленная в таблице 11. Вычислите константу скорости при ионной силе, равной нулю.

Таблица 11- Данные для решения задачи

I	2.35	5.61	8.10	11.22	11.73	16.90
5+ lgk	1.764	1.713	1.680	1.647	1.641	1.59

Решение.

Для построения зависимости $\lg k = f(\sqrt{I})$ дозаполним таблицу расчетными данными (таблица 12).

Таблица 12 – Расчетные данные

I	2.35	5.61	8.10	11.22	11.73	16.90
5+ lgk	1.764	1.713	1.680	1.647	1.641	1.59
\sqrt{I}	1,53	2,37	2,85	3,35	3,42	4,11

По полученным данным построим график зависимости $\lg k = f(\sqrt{I})$ и проведем экстраполяцию к $\sqrt{I} = 0$ (рисунок 7)

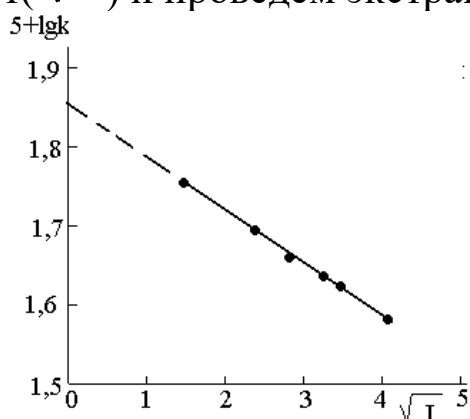


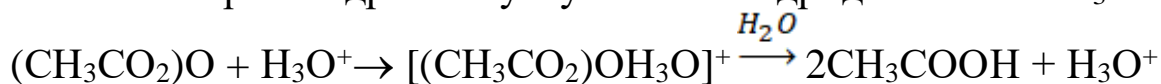
Рисунок 7 - Зависимость $\lg k = f(\sqrt{I})$ для реакции

Значение, полученное экстраполяцией $5 + \lg k = 1,858$, откуда $k_0 = 7,21 \cdot 10^{-4}$.

2. Гидролиз уксусного ангидрида $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{O}$ происходит при взаимодействии с OH^- :



Катализатором гидролиза уксусного ангидрида является H_3O^+



Эффективная константа скорости кислотного гидролиза $k_2 = 7 \cdot 10^{-3} M^{-1} s^{-1}$. При каком pH водного раствора уксусный ангидрид будет наиболее устойчив?

Решение.

Скорость гидролиза является суммой скоростей двух реакций. Выражение для скорости второй реакции

$$W = -k_2 [(CH_3CO_2)O] \cdot [H_3O^+] = -k_2 [(CH_3CO_2)O],$$

где $k_2 = k_2' [H_2O]$.

Концентрация уксусного ангидрида изменяется по уравнению

$$\begin{aligned} \frac{d[(CH_3CO_2)O]}{dt} &= -k_1 [(CH_3CO_2)O] \cdot [OH^-] - k_2 [(CH_3CO_2)O] \cdot [H_3^+O] \\ &= -[(CH_3CO_2)O] \cdot (k_1 \cdot [OH^-] + k_2 \cdot [H_3^+O]) \end{aligned}$$

Минимум скорости гидролиза соответствует выражению

$$(k_1 \cdot [OH^-] + k_2 \cdot [H_3^+O])$$

Продифференцируем его по $[H_3O^+]$, учитывая, что

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} M^2$$

$$\frac{\partial (k_1 \cdot [OH^-] + k_2 \cdot [H_3^+O])}{\partial \tau} = k_1 \frac{\partial [OH^-]}{\partial [H_3^+O]} + k_2$$

$$= -10 \frac{10^{-14}}{[H_3^+O]^2} + 7 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$[H_3^+O] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-10}}{7}} = 3,78 \cdot 10^{-6}$$

$$pH = 5,58$$

Задача для решения под контролем преподавателя

1. Константа скорости реакции зависит от ионной силы следующим образом (таблица 13).

Таблица 13- Данные для решения задачи

I	0,00245	0,00365	0,00445	0,00645	0,00845	0,11245
k	1,05	1,12	1,16	1,18	1,26	1,39

Представьте эти данные графически и рассчитайте величину Z_{AZB} .

2. При изучении кинетики реакции получено, что при ионной силе раствора 5,61 константа скорости этой реакции равна $5,61 \cdot 10^{-4}$. Вычислите константу скорости при ионной силе, равной нулю.

Задание для самостоятельной работы

Многовариантная задача №6. По имеющимся данным, представленным в таблице 14, определите величину Z_{AZB} .

Таблица 14 - - Данные для решения задачи

1	I	0,000081	0,000256	0,001024	0,001849	0,002401
	k	2,82	2,51	2,00	1,70	1,26
2	I	$0,32 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$
	k	1,36	1,32	1,23	1,17	1,07
3	I	0,051	0,160	0,640	1,156	1,501
	k	1,23	1,20	1,15	1,11	1,05
4	I	0,023	0,074	0,296	0,534	0,694
	k	12,02	9,12	5,25	3,56	1,74
5	I	0,105	0,332	1,327	2,396	3,112
	k	9,77	7,59	4,57	3,21	1,66
6	I	0,002	0,007	0,028	0,050	0,065
	k	1,17	1,15	1,11	1,08	1,04
7	I	0,010	0,032	0,128	0,232	0,301
	k	1,11	1,10	1,08	1,06	1,02
8	I	0,111	0,350	1,402	2,531	3,287
	k	7,78	6,19	3,93	2,85	1,58
9	I	0,10	0,31	1,25	2,27	2,94
	k	1,79	1,67	1,47	1,35	1,14
10	I	0,34	1,08	4,33	7,81	10,14
	k	1,040	1,036	1,027	1,020	1,009
11	I	0,00009	0,00027	0,00108	0,00194	0,00252
	k	1,007	1,006	1,004	1,003	1,001
12	I	0,00253	0,00798	0,03192	0,05764	0,07485
	k	1,2823	1,2474	1,1803	1,1355	1,0568

Практическая работа №7. Определение коэффициентов в уравнении Фроста-Баландина

Для мономолекулярных реакций в потоке при постоянном давлении уравнение Фроста-Баландина имеет вид

$$\bar{g} \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta \bar{g} y, \quad (15)$$

где \bar{g} - скорость подачи исходного вещества в молях на единицу времени, отнесенная к единице объема катализатора, y - степень пре-

вращения, α - постоянная, прямо пропорциональная общей площади поверхности катализатора и константе скорости поверхностной реакции, β - постоянная, характеризующая адсорбционные коэффициенты.

Уравнение Фроста-Баландина можно представить графически. Откладывая на оси абсцисс $\bar{g}y$, а на оси ординат $\bar{g} \ln \frac{1}{1-y}$, получаем прямую линию, тангенс угла наклона которой позволяет определить β , а отрезок на оси ординат - величину α .

Задача для решения под контролем преподавателя

Разложение этилового спирта на этилен и воду происходит при 653 К на 10 см³ оксида алюминия как катализатора. Расход 64%-ного раствора спирта на объем газа, образовавшегося за 3 мин в результате реакции, представлен в таблице 15

Таблица 15 – Расход 64%-ного раствора спирта на объем газа, образовавшегося за 3 мин в результате реакции

n, см ³	0,144	0,65	0,937	1,15	2,37
V _{оп} , см ³	30,3	85,7	119	131,5	217

Барометрическое давление равно 1,01 · 10⁵ Па, комнатная температура 300. Вычислите коэффициенты в уравнении Фроста-Баландина и запишите эмпирическое уравнение.

Решение : коэффициенты в уравнении Фроста-Баландина получаем графически. Для этого находим скорость

$$\bar{g} = \frac{m_{C_2H_5OH}}{\tau V_{kat}}$$

$$\text{где } m_{C_2H_5OH} = \frac{ndb}{100M} = \frac{0.144 \cdot 0.9 \cdot 64}{100 \cdot 46} = 0.0018 \text{ моль}$$

(n – расход спирта, d – плотность спирта, г/см³, b- содержание спирта).

$$\text{Тогда } \bar{g} = \frac{0.0018}{3 \cdot 10} = 0.006 \text{ моль/ см}^3 \cdot \text{мин.}$$

Приводим объем выделившегося газа к н.у.

$$V = \frac{V_{оп}(P_{бар} - P_{H_2O}) \cdot T_0}{P_0(T_0 + t_{комн})} = \frac{30,3 \cdot 730 \cdot 133,3 \cdot 273}{760 \cdot 296 \cdot 133,3} = 27,7 \text{ см}^3.$$

Число молей этилена будет:

$$m_{C_2H_4} = \frac{V}{22.4} = \frac{27.7 \cdot 10^{-3}}{22.4} = 0.0012.$$

Тогда

$$y = \frac{m_{C_2H_4}}{m_{C_2H_5OH}} = \frac{0.0012}{0.0018} = 0.667$$

$$\bar{g}y = 0.006 \cdot 0.667 = 0.004$$

$$\bar{g} \ln \frac{1}{1-y} = 0.006 \ln \frac{1}{1-0.667} = 0.006 \ln \frac{1}{0.333} = 0.006 \ln 3 = 0.0066$$

Остальные данные заносим в таблицу 16.

Таблица 16 – Расчетные данные

\bar{g}	0,006	0,0272	0,0392	0,0482	0,0995
$y \cdot 10^{-2}$	66,7	41,7	40,2	36,5	26,6
$\bar{g}y$	0,004	0,0114	0,0157	0,0176	0,0264
$\bar{g} \ln \frac{1}{1-y}$	0,0066	0,0146	0,0200	0,0218	0,0306

По полученным данным строим график, из которого находим $\beta = 1$, а $\alpha = 0,012$.

$$\text{Уравнение будет иметь вид } \bar{g} \ln \frac{1}{1-y} = \bar{g}y + 0.012.$$

1. Выведите уравнение для дегидратации этилового спирта над оксидом алюминия по данным, приведенным в таблице 17

Таблица 17 – Данные для расчета

\bar{g}	0,060	0,152	0,272	0,331	0,392	0,423	0,482	0,995	1,464
$y \cdot 10^2$	66,7	55,0	41,7	40,8	40,2	40,1	36,5	26,6	22,1

2. При разложении этилового спирта на этилен и воду происходит при 653 К через каждые 3 мин измеряли расход 75%-ного водно-спиртового раствора n и объем образовавшегося газа $V_{оп}$ (таблица 18). Вычислите коэффициенты в уравнении Фроста-Баландина и запишите эмпирическое уравнение для данной реакции, если объем катализатора 15 см³, температура 293 К, барометрическое давление 747,5 мм.рт.ст.

Таблица 18 – Данные для расчета

$n \cdot 10^{-6}, \text{ см}^3$	0,2	0,31	0,41	0,62	0,82	1,06	1,66	1,95
$V_{оп} \cdot 10^{-6}, \text{ см}^3$	61	84,2	107,5	143	177	218	283	302

Задание для самостоятельной работы

Многовариантная задача №7.

По представленным в таблице данным определите коэффициенты в уравнении Фроста-Баландина и запишите эмпирическое уравнение для данной реакции. Расход спирта и объем выделившегося газа брать в таблице 18.

Таблица 19 - - Данные для расчета

№	концентрация спирта	Объем катализатора	T, К	барометрическое давление, мм рт.ст.
1	50	10	293	760
2	55	12	300	750
3	60	15	298	745
4	65	8	302	755
5	70	16	299	765
6	75	20	304	760
7	80	22	300	745
8	85	6	302	750
9	75	30	299	745
10	45	5	293	750

Практическая работа №8. Определение активности катализатора

Активность катализатора, свойство катализатора ускорять химическую реакцию. Количественно активность определяют как скорость реакции в данных условиях за вычетом скорости той же реакции в отсутствие катализатора. Значение активности используют в технологических расчетах, для сравнительной оценки катализаторов при их подборе, для характеристики качества катализатора. В технологических расчетах активность обычно выражают через скорость реакции, отнесенную к единице объема или массы катализатора. Для сравнительной характеристики катализаторов в гомогенном катализе используют также скорость реакции, отнесенную к единице концентрации катализатора, в гетерогенном - к единице поверхности катализатора (так называемой удельную активность катализатора). Часто с этой же целью скорость реакции относят к одному активному центру катализатора; в гетерогенном катализе эта величина – число оборотов реакции.

Задачи для решения под контролем преподавателя

1. Промышленная установка, работающая на ванадиевом катализаторе (V_2O_5), производит в сутки 30000 кг моногидрата H_2SO_4 . Объем ка-

тализатора в установке $0,7 \text{ м}^3$. Рассчитать активность катализатора.

Решение. Мерой активности катализатора является изменение скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора. Количественно активность катализатора оценивается производительностью катализатора (A_k). Под производительностью катализатора подразумевают количество вещества, получающееся в единицу времени с единицы площади поверхности (S_k), массы (m_k) или объема (V_k) катализатора. Производительность катализатора равна

$$A_k = \frac{m}{\tau V_k}, \quad (16)$$

где m – масса получаемого вещества; τ – время протекания процесса. Для определения производительности катализатора выразим время в часах:

$$A_k = \frac{30000}{24 \cdot 0.7} = 1785,7 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{час}).$$

Таким образом, активность ванадиевого катализатора при получении моногидрата H_2SO_4 равна $1785,7 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{час})$.

1. При окислении NH_3 на платиновом катализаторе было получено в течение суток 1440 кг HNO_3 . Для окисления было использовано $0,064 \text{ кг}$ катализатора. Рассчитать активность катализатора.

2. За 12 ч было синтезировано $45\,000 \text{ кг NH}_3$. Объем использованного катализатора $1,2 \text{ м}^3$. Определить производительность катализатора.

3. Найти объем катализатора для синтеза NH_3 , если производительность установки 5000 м^3 аммиака в час. Производительность используемого катализатора $2000 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{час})$.

Задание для самостоятельной работы

Многовариантная задача №8.

Рассчитать активность катализатора по данным, представленным в таблице 20.

Таблица 20 – Данные для многовариантной задачи

№	Масса вещества, кг	время процесса, час	Масса катализатора, г
1	2	3	4
1	35000	18	45
2	30000	24	58
3	45000	20	56
4	54000	14	44

Продолжение табл. 20

1	2	3	4
5	50000	10	68
6	52000	14	34
7	68000	16	62
8	31000	18	47
9	30500	22	32
10	42000	8	26
11	48000	9	78

Практическая работа №9. Определение удельной поверхности катализатора

Экспериментально установлено, что порошкообразные катализаторы чаще всего имеют поверхность от нескольких м²/г до нескольких десятков м²/г (таблица 21)

Таблица 21- Экспериментально установленные значения величин рабочей поверхности

№	Тип катализатора	Величина удельной поверхности, м ² /г
1	γ-Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂ (силикагель), Fe ₂ O ₃ , скелетный Ni	100-400
2	α-Al ₂ O ₃	1-3
	Pt-Rh-сетка	близка к геометрической

Для измерения радиуса пор в широком интервале используют два метода: низкотемпературную адсорбцию и ртутную порозометрию. Ртутная порозометрия – прямой метод определения распределения пор с помощью в ртутного порозиметра. Метод основан на измерении объема несмачивающей жидкости (ртути), заполняющей поры. Метод используют для измерения распределения пор радиусом 10⁻² – 10⁻³ см. Для измерения объема более мелких пор используют с помощью низкотемпературной адсорбции.

Согласно теории БЭТ

$$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{C-1}{A_\infty C} \cdot p/p_\infty \quad (17)$$

По наклону этой линии и отсекаемому ею отрезку на оси ординат можно найти значения констант A_∞ и C . По значению предельной адсорбции находят удельную поверхность. При малых p/p_∞ изотерма БЭТ совпадает с изотермой Лэнгмюра

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot b} + \frac{c}{\Gamma_{\max}}. \quad (18)$$

Это уравнение прямой, которая в осях C/Γ и C отсекает на оси ординат отрезок, равный $1/(\Gamma_{\max} \cdot b)$, а Γ_{\max} находят как котангенс угла наклона прямой, проведенной через экспериментальные точки, к оси абсцисс.

Задачи для решения под контролем преподавателя

1. Площадь поверхности 1 см^3 активированного угля равна 1000 м^2 . Какой объем при н.у. может адсорбировать 125 мм^3 активированного угля, если вся поверхность полностью покрыта мономолекулярным слоем аммиака? Условно можно считать, что поперечное сечение молекулы NH_3 представляет собой квадрат с длиной стороны $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, и что при полном заполнении поверхности соседние молекулы касаются друг друга.

Решение: По условию 1 см^3 занимает площадь 1000 м^2 , тогда $125 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ займут площадь $x \text{ м}^2$. Тогда $x = 125 \text{ м}^2$ площадь поверхности будет соответствовать объему 125 мм^3 активированного угля.

Площадь одной молекулы аммиака, исходя из условий задачи, находим как площадь квадрата, т.е. $(2 \cdot 10^{-10} \text{ м})^2 = 4 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$

Разделив площадь поверхности активированного угля на площадь одной молекулы аммиака, можно определить число молекул аммиака, адсорбированных углем $\frac{125}{4 \cdot 10^{-20}} = 3,125 \cdot 10^{21}$ молекул NH_3 на

угле. Объем газа, поглощенного активированным углем, находим как $\frac{3,125 \cdot 10^{21}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 22,4 = 0,116 \text{ л} = 116,28 \text{ см}^3$.

2. При адсорбции газа активированным углем при температуре T (К) получены следующие результаты (таблица 22).

Таблица 22 - Результаты адсорбции газа активированным углем

Давление P , 10^3 Па	31,9	130,5	290
Адсорбция Γ , мг/г	5	15,4	24

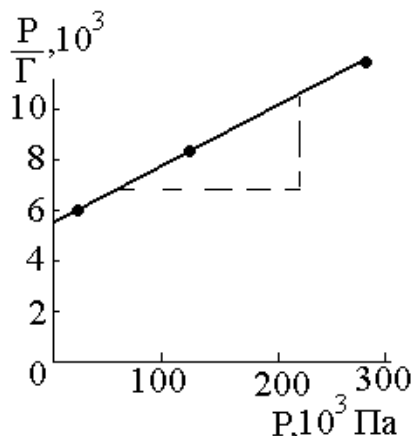
Рассчитайте постоянные величины в уравнении Ленгмюра.

Решение: согласно уравнению Ленгмюра $1/\Gamma_{\infty}$ является угловым коэффициентом прямой зависимости между P/Γ и P , а $1/k\Gamma_{\infty}$ - отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат. Результаты вычисления величины P/Γ представлены в таблице 23.

Таблица 23 - Результаты вычисления величины P/Γ

Давление P , 10^3 Па	31,9	130,5	290
P/Γ , 10^3	6,4	8,7	12,1

По полученным данным строим график, отложив на оси абсцисс P , а на оси ординат - P/Γ (рисунок 8). Как видно из графика $1/\Gamma_\infty = (11-7)/(240-60) = 0,0222$. Отсюда $\Gamma_\infty = 45$. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат равен $1/k\Gamma_\infty = 5,7 \cdot 10^3$. Следовательно, $k = 0,004$.

Рисунок 8 - Зависимость P/Γ от P

3. При температуре T (К) на катализаторе была снята изотерма адсорбции криптона, которая характеризуется следующими данными (таблица 24). Рассчитайте постоянные в уравнении БЭТ, удельную поверхность катализатора, приняв площадь одной молекулы криптона $q_{Kr} = 19,5 \cdot 10^{-20}$ м², плотность криптона 3,739 г/л, давление насыщенного пара криптона $P_s = 2,57$ мм рт. Ст.

Решение: обработаем экспериментальные данные и сведем их в
Таблица 24 - Результаты адсорбции криптона катализатором

Давление P , мм рт. ст.	0,0992	0,1800	0,3686	0,5680	0,6843
Объем адсорбированного газа 1 кг катализатора, см ³ /г	0,0127	0,0150	0,0176	0,0190	0,0198

таблицу 25. На основании полученных данных строим график в координатах $\frac{P}{V(P_s - P)} = f\left(\frac{P}{P_s}\right)$ (рисунок 9).

Из графика находим тангенс угла наклона $tg\alpha = (C-1)/(V_m - C) = 68$.

Отрезок, отсекаемый на оси ординат равен $1/(V_m - C) = 0,5$. Решая совместно два полученных уравнения, получаем, $C = 136$, $V_m = 0,0146$

см³/г.

Таблица 25 - Результаты обработки экспериментальных данных

P , мм рт. ст.	V , см ³ /г	P/P_S	$(P_S - P)$
0,0992	0,0127	0,0385	2,4708
0,1800	0,0150	0,0700	2,3900
0,3686	0,0176	0,1430	2,2014
0,5680	0,0190	0,2200	2,0020
0,6843	0,0198	0,2660	1,8857

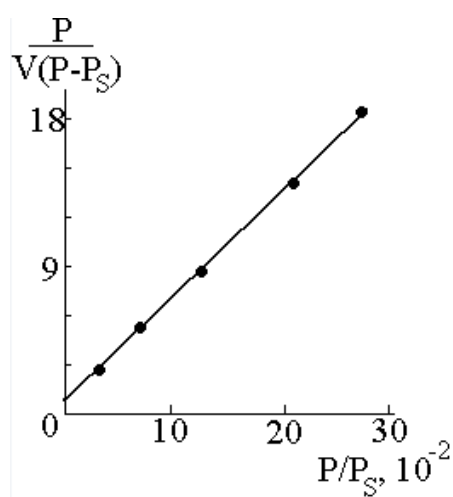


Рисунок 9 - Зависимость $\frac{P}{V(P_S - P)}$ от $\frac{P}{P_S}$.

Чтобы вычислить удельную поверхность, отнесем V_m к 1 моль:
 $V_m = 0,0146 = 0,0146 \cdot 3,739 \cdot 10^{-3} / 83,6 = 6,5 \cdot 10^{-7}$ моль/г.

$$S_{уд} = 6,5 \cdot 10^{-7} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 19,5 \cdot 10^{-16} = 763,05 \text{ см}^2/\text{г}.$$

4. Адсорбция азота на слюде при 90 К хорошо описывается изотермой Ленгмюра. При давлениях 5 и 20 бар величина адсорбции (в мм³ при стандартных условиях составляет 18 и 30 соответственно). Найти максимальное количество азота, которое может адсорбироваться при этой температуре.

Решение.

Изотерма адсорбции позволяет определить степень заполнения поверхности как функцию давления газа

$$\theta = \frac{K_P P_{N_2}}{1 + K_P P_{N_2}}$$

В свою очередь степень заполнения определяется как отношение заполненных адсорбционных мест n к полному числу адсорбционных мест n_m , т.е. является величиной максимальной адсорбции

$$n = n_m \frac{K_P P_{N_2}}{1 + K_P P_{N_2}}$$

Получаем два уравнения

$$18 = n_m \frac{5P_{N_2}}{1 + 5P_{N_2}} \qquad 30 = n_m \frac{20P_{N_2}}{1 + 20P_{N_2}}$$

решение которых $K_p \approx 0,175$, а $n_m \approx 38,57 \text{ мм}^3$.

5. Энергия активации для прыжка из одной элементарной ячейки поверхности в другую элементарную ячейку $E_a = 20 \text{ ккал/ моль}$. Оценить, на какое расстояние в среднем сместится адсорбированная частица за 10 с при $T = 400 \text{ К}$.

Решение.

Расстояние, пройденное частицей, можно определить по уравнению Эйнштейна

$$R^2 = 4D\tau,$$

где $D = v \cdot l^2$ – коэффициент диффузии частицы, определяемый произведением частоты прыжков v на квадрат длины прыжка (длина прыжка принимается длине, равной межатомному расстоянию).

Частота определяется по уравнению

$$v = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}$$

$$v = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 400}{6,63 \cdot 10^{-34}} \cdot e^{-\frac{20 \cdot 10^3}{1,987 \cdot 400}} = 79 \text{ с}^{-1}$$

$$r = \sqrt{4D\tau} = \sqrt{4l^2v\tau} = \sqrt{4 \cdot (2 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 79 \cdot 10} = 1.12410^{-8} \text{ м}$$

6. Оценить теплоту адсорбции криптона на древесном угле, используя следующие количества адсорбированного газа (таблица 26)

Таблица 26 - Данные об адсорбции криптона

Температура, К	Количество адсорбированного газа (10^{13} мол/см ²) при давлении, торр	
	5	15
273,2	0,7	2,0
193,5	3,	7,6

При оценке воспользоваться изотермой адсорбции Ленгмюра.

Решение.

Энтальпию можно рассчитать, воспользовавшись уравнением

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Для расчёта константы воспользуемся уравнением Ленгмюра

$$n = n_m \frac{KP}{1 + KP}$$

Составим 4 уравнения

$$0,7 \cdot 10^{13} = n_m \frac{K_1 \cdot 5}{1 + K_1 \cdot 5}$$

$$2 \cdot 10^{13} = n_m \frac{K_1 \cdot 15}{1 + K_1 \cdot 15}$$

$$3,9 \cdot 10^{13} = n_m \frac{K_2 \cdot 5}{1 + K_2 \cdot 5}$$

$$7,6 \cdot 10^{13} = n_m \frac{K_1 \cdot 15}{1 + K_1 \cdot 15}$$

Откуда $K_1 = 0,012 \text{ торр}^{-1}$, $K_1 = 0,092 \text{ торр}^{-1}$

Подставляем полученные значения

$$\ln \frac{0,012}{0,092} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{193,5} - \frac{1}{273,2} \right) = -11,2 \cdot 10^3 = -11,2 \text{ кДж}$$

Задание для самостоятельной работы

1. При температуре 298 К на активированном угле была снята изотерма адсорбции бензола. Плотность бензола при 20°C равна 0,878 г/л, площадь, занимаемая одной молекулой бензола в монослое $30,3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Рассчитайте удельную поверхность активированного угля по данным таблице 27.

2. Объем газообразного азота V_m при $1,04 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и 273 К, Таблица 27 - Данные об адсорбции бензола на активированном угле

P/P_s	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$\frac{P}{V(P_s - P)}$	0,19	0,23	0,35	0,42	0,5	0,6

необходимый для покрытия образца силикагеля мономолекулярным слоем, 129 мл/г. Вычислите площадь поверхности 1 г силикагеля, если молекула азота занимает площадь $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Многовариантная задача №9.

Количество вещества V (отнесенное к 273 К и давлению 1 атм), адсорбированное 1 г адсорбента при 273 К и различном давлении, приведено в таблице 28.

Для каждого варианта выполнить следующие задания:

1. Построить изотерму адсорбции $V = f(P)$ и $P/V = f(P)$;
2. Опишите изотерму адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра;
3. Определите величину адсорбции ($\text{м}^3/\text{г}$) при максимальном заполнении адсорбента;

4. Определите степень заполнения адсорбента при давлении Р.

Таблица 28 Условия многовариантной задачи

№	Т, К	Адсорбент	Адсорбат	Р ₁ ·10 ⁻⁴ , Па	Экспериментальные данные					
					Р·10 ⁻³ , Па	1,62	5,30	17,3	30,7	44,5
1	273	уголь	N ₂	2,0	V·10 ⁶ , м ³ /Г	0,31	0,99	3,04	5,10	6,90
					Р·10 ⁻³ , Па	4,20	8,10	11,7	16,5	24,0
2	273	уголь	СО ₂	2,0	V·10 ⁶ , м ³ /Г	12,7	21,2	26,4	32,2	38,6
					Р·10 ⁻³ , Па	9,80	24,2	41,3	60,0	72,5
3	278	уголь	СО	5,0	V·10 ⁶ , м ³ /Г	2,5	5,6	8,4	11,2	12,9
					Р·10 ⁻³ , Па	10,5	21,6	42,7	65,6	85,2
4	293	уголь	NH ₃	5,0	V·10 ⁶ , м ³ /Г	60,4	90,3	115,7	127,0	132,4
					Р·10 ⁻³ , Па	11,3	24,4	44,5	61,0	82,5
5	278	ВаF ₂	СО	5,0	V·10 ⁶ , м ³ /Г	2,0	3,7	5,3	6,3	7,3
					Р·10 ⁻³ , Па	27,6	43,4	57,4	72,2	86,1
6	373	уголь	Н ₂	2,0	V·10 ⁶ , м ³ /Г	0,45	0,70	0,92	1,14	1,35
					Р·10 ⁻³ , Па	1,67	8,83	20,0	36,3	52,0
7	195	уголь	N ₂	2,7	V·10 ⁶ , м ³ /Г	3,5	13,8	23,0	27,9	33,4
					Р·10 ⁻³ , Па	25,6	36,7	47,8	60,5	77,0
8	273	уголь	СН ₄	5,0	V·10 ⁶ , м ³ /Г	15,2	19,1	22,3	25,3	28,4
					Р·10 ⁻³ , Па	4,00	5,34	9,65	16,65	19,8
9	195	уголь	СО	5,0	V·10 ⁶ , м ³ /Г	15,8	19,1	27,7	34,1	38,9
					Р·10 ⁻³ , Па	3,22	7,25	13,2	17,3	39,5
10	174	уголь	Ar	0,5	V·10 ⁶ , м ³ /Г	5,09	10,0	15,6	18,8	29,1
					Р·10 ⁻³ , Па	9,35	1245	22,5	42,6	82,5
11	273	уголь	С ₂ Н ₄	5,0	V·10 ⁶ , м ³ /Г	39,5	42,8	49,9	56,5	64,5
					Р·10 ⁻³ , Па	2,0	4,3	10,6	29,5	91,5
12	293	уголь	С ₂ Н ₄	2,0	V·10 ⁶ , м ³ /Г	10,4	20,8	30,5	42,4	55,2

Практическая работа №10. Определение кислотной каталитической константы в уравнении Бренстеда

Уравнение, в котором кислотная каталитическая константа k_a связана с константой диссоциации K_a

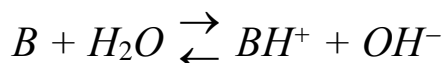
$$k_a = G_a \cdot K_a^\alpha, \quad (19)$$

где G_a и α являются константами, значения которых обычно меньше единицы, носят название уравнения Бренстеда.

Для основного катализа уравнение Бренстеда имеет вид

$$k_B = G_B \cdot K_B^\beta, \quad (20)$$

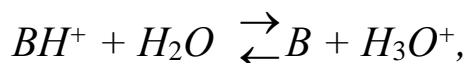
где K_B - константа диссоциации основания, которая для реакции



выразится следующим образом:

$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}. \quad (21)$$

С точки зрения кислотной диссоциации сопряженной кислоты BH^+



константа равновесия, которой имеет вид

$$K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}. \quad (22)$$

Перемножив константы равновесия, получаем

$$K_a \cdot K_B = K_W. \quad (23)$$

И, следовательно,

$$k_B = G_B \left(\frac{K_W}{K_a} \right)^\beta = G'_B K_a^{-\beta}, \quad (24)$$

где G'_B - новая константа. Уравнение (24) также называется уравнением Бренстеда.

Применительно к кислоте, которая при ионизации дает более чем один протон (например, $HOOCCH_2COOH$), или к основанию, которое акцептирует более чем один протон (например, PO_4^{3-}), уравнения Бренстеда преобразуются следующим образом:

$$\frac{k_a}{P} = G_a \left(\frac{qK_a}{P} \right)^\alpha; \quad (25)$$

Здесь P - число диссоциирующих протонов, одинаково сильно связанных с кислотой; q - эквивалентное число положений в сопряженном основании, которые могут присоединять протон.

$$\frac{k_B}{P} = G_B \left(\frac{P}{qK_a} \right)^\beta. \quad (26)$$

Здесь q - число положений в катализирующем основании, способных присоединять протон, а P - эквивалентное число протонов, способных диссоциировать в сопряженной кислоте. Например, в случае иона гидроксила $q=1$, $P=2$. Необходимость в этих множителях отпадает, если рассматриваемые протоны и основные центры связывает один и

тот же атом. Так, нет необходимости вносить поправки в случае NH_4^+ .

Уравнения Бренстеда особенно хорошо применимы к катализу гомологическими сериями кислот и оснований. К кислотам и основаниям, не относящимся к гомологическим сериям, их также можно применять, хотя получаемые результаты оказываются не столь точными.

Задачи для решения под контролем преподавателя

1. Константа скорости реакции гидролиза эфира изменяется с концентрацией ионов следующим образом (таблица 29)

Таблица 29 – Данные для задачи

$[H^+]$, моль/л	0,00046	0,00087	0,00158	0,00323
k , (л/моль·с)	0,0168	0,0320	0,0578	0,1218

Определите кислотную каталитическую константу k_a

2. Реакция мутаротации глюкозы имеет первый порядок по концентрации глюкозы и катализируется кислотами (А) и основаниями (В). Константа скорости реакции можно определить как

$$k = k_0 + k_H [H^+] + k_A [A] + k_B [B] \quad (27)$$

Для этой реакции при 291 К в среде, содержащей 0,02 моль/л ацетата антрия и различные концентрации уксусной кислоты получены данные (таблица 30)

Таблица 30 – Данные для задачи

$[H^+]$, моль/л	0,020	0,105	0,199
k , (л/моль·с)	1,36	1,40	1,46

Рассчитайте k_0 и k_A . В этих условиях k_H пренебрежимо мала.

Задачи для решения под контролем преподавателя

1. Реакция мутаротации глюкозы имеет первый порядок по концентрации глюкозы и катализируется кислотами (А) и основаниями (В). Если в качестве катализатора используется хлорная кислота, то концентрацию ионов H^+ можно считать равной концентрации хлорной кислоты, а влиянием перхлорат-иона можно пренебречь, т.к. он является очень слабым основанием. Были получены следующие данные (таблица 31).

Таблица 31 – Данные для задачи

$[H^+]$, моль/л	0,001	0,005	0,0099	0,0192	0,0300	0,0400
k , (л/моль·с)	1,25	1,38	1,53	1,90	2,15	2,59

Рассчитайте k_0 и k_H .

2. Приготовлен раствор, содержащий 0,5 моль/л уксусной кислоты и 0,3 моль/л ацетата натрия. Константа диссоциации уксусной кислоты $1,8 \cdot 10^{-5}$, а показатель степени α в уравнении Бренстеда для реакции кислотного катализа равен 0,9. Рассчитайте глубину реакции в процентах по ионам водорода, уксусной кислоте и воде.

3. Ниже приведены значения констант диссоциации кислот и каталитических констант для реакции разложения нитроамида некоторыми основными ионами (таблица 32)

Таблица 32 – Данные для задачи

Ион	K_A	k	Ион	K_A	k
гидроксил	$1,1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^6$	бензоат	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,189
триметилацетат	$9,4 \cdot 10^{-6}$	0,822	формиат	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,082
пропионат	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,649	монохлорацетат	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,016
ацетат	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,504	о-нитробензоат	$7,3 \cdot 10^{-3}$	0,0042
фенилацетат	$5,3 \cdot 10^{-5}$	0,232	дихлорацета	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,0007

Представьте данные графически таким образом, чтобы показать применимость соотношения Бренстеда и определите константы уравнения.

Вопросы для индивидуальной и самостоятельной работы

1. Катализ и каталитические реакции. Понятия и определения.
2. Классификация каталитических реакций.
3. Основные схемы механизмов гомогенного катализа.
4. Катализатор и индуктор. Понятия и определения.
5. Основные причины повышения скорости каталитических реакций.
6. Кислотно-основной катализ и его разновидности.
7. Эффективная константа скорости и ее структура для специфического и общего кислотно-основного катализа.
8. Зависимость эффективной константы скорости от pH и их интерпретация.
- 9 Кинетика реакций с кислотным катализом в рамках схемы протолитического механизма.
10. Варианты катализа и их характеристика.
11. Кинетика реакций с кислотным катализом в рамках схемы прототропного механизма.
12. Кислотно-основной катализ как функция силы кислоты или основания.
- 13 Уравнения Бренстеда и их смысл.

- 14 Кислотно-основный катализ в концентрированных растворах.
- 15 Кислотные функции как фактор корреляции кислотно-основного катализа.
- 16 Ферментативный катализ.
- 17 Константа Михаэлиса и ее смысл.
- 18 Простейшая схема механизма ферментативного катализа и ее кинетическое описание.
19. Смысл и структура кислотных функций.
- 20 Смысл и структура кислотных функций.
21. Уравнения Бренстеда как частный случай корреляционных уравнений Гаммета.
- 22 Нахождение кинетических параметров реакций с ферментативным катализом.
- 23 Автокаталитические реакции. Определение и кинетическое описание.
- 24 Нахождение кинетических параметров автокаталитических реакций и характеристик точки перегиба на кинетической кривой.
- 25 Корреляционные уравнения Гаммета и Тафта и их смысл.
- 26 Методы и приемы нахождения параметров заместителя и реакции.
- 27 Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций
- 28 Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы.
- 29 Энергия активации гетерогенных каталитических реакций
- 30 Адсорбционная и промежуточная области гетерогенного катализа
- 31 Внешнедиффузионная и промежуточная области гетерогенного катализа
- 32 Внутридиффузионная и внутрикинетическая области гетерогенного катализа
- 33 Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов.
- 34 Мультиплетная теория гетерогенного катализа.
- 35 Электронная теория катализа.
36. Основные промышленные каталитические процессы.
37. Понятие о лимитирующей стадии сложной химической реакции.
38. Кинетическое обоснование лимитирующей стадии сложной химической реакции.
- 39 Механизмы каталитических реакций, стадийный и слитный механизмы.
40. Катализ комплексами переходных металлов. Модель Басоло-

Пирсона. Правило Чатта.

41. Ионные, радикальные и молекулярные механизмы.
- 42 Гетерогенный катализ.
43. Классификация и структура пористых тел.
44. Адсорбционные методы исследования структуры пористых тел.
45. Требования, предъявляемые к промышленным катализаторам и к пористой структуре катализаторов.
- 46 Типы гетерогенных катализаторов и основные методы их получения.
- 47 Получение гетерогенных катализаторов методом соосаждения.
- 48 Получение гетерогенных катализаторов механическим смешиванием
- 49 Получение плавленных гетерогенных катализаторов
- 50 Получение гетерогенных катализаторов методом выщелачивания
- 51 Получение гетерогенных катализаторов методом нанесения активного компонента на носитель.
- 52 Основные стадии гетерогенно-каталитических реакций
- 53 Физическая адсорбция и хемосорбция как стадии гетерогенно-каталитических процессов.
- 54 Ленгмюровская кинетика каталитических реакций: модели Ленгмюра –Хиншельвуда и Ридила-Или.
- 55 Вид кинетических уравнений в зависимости от природы лимитирующей стадии.
56. Кинетическая и диффузионная области катализа.
- 57 Современное состояние теории предвидения каталитического действия.
58. Теория активных центров Тейлора и теория промежуточных соединений и состояний. Их достоинства и недостатки
- 59 Мультиплетная теория катализа Баландина.
- 60 Принципы геометрического и энергетического соответствия реактантов и активных центров.
- 61 Теория активных ансамблей Кобозева.
- 62 Принципы приготовления адсорбционных катализаторов.
- 63 Основные типы распределения активных центров на носителе
- 64 Активность регулярных ансамблей активных центров.
- 65 Ингибиторы и активаторы ферментативных реакций.
- 66 Классификация ингибиторов.
- 67 Обратимые ингибиторы.
- 68 Конкурентный тип торможения ферментативных реакций.

- 69 Неконкурентное ингибирование.
- 70 Смешанное ингибирование.
- 71 Бесконкурентное ингибирование
- 72 Графическое представление результатов ингибирования. Метод Диксона.
- 73 Определение констант ингибирования.
- 74 Субстратное ингибирование ферментов
- 75 Необратимые ингибиторы.
- 76 Способы анализа необратимого торможения.
- 77 Необратимые ингибиторы-аналоги субстрата.
- 78 Защита фермента субстратом и конкурентным ингибитором.
- 79 Каталитические процессы в первичной переработке нефти, гидроочистке, каталитическом крекинге, гидрокрекинге, реформинге
- 80 Каталитические процессы при получении бензинов
- 81 Каталитические процессы в биотехнологии.
- 82 Экологический катализ.
- 83 Природоохранные каталитические циклы.
- 84 Металлокомплексный катализ.
- 85 Элементарные стадии металлокомплексного катализа.
- 86 Механизмы гомогенного катализа под действием комплексов переходных металлов.
- 87 Требования к промышленным катализаторам.
- 88 Нанесенные металлические катализаторы.
- 89 Характеристика методов пропитки и осаждения – соосаждения. Их достоинства и недостатки.
- 90 Распределение активного компонента по грануле.
91. Специальные методы приготовления катализаторов.
- 92 Характеристика пористой структуры и методы ее создания.
- 93 Микро-, мезо- и макропоры.
- 94 Определение удельной поверхности катализатора.
- 95 Анализ изотермы адсорбции пористого тела.
- 96 Адсорбционные методы определения удельной поверхности катализатора
- 97 Ртутная порометрия
- 98 Газохроматографические методы и рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ при определении удельной поверхности катализатора

Библиографический список

1. Заиков Г. Е. , Стоянов О. В. , Кочнев А. М. , Ахтямова С. С. Химическая кинетика : Теория и практика: учебное пособие/ Казань: Издательство КНИТУ, 2013. - 80 с.
2. Ахмедьянова Р.А., Рахматуллина А. П., Романова Н. В. Технология нефтехимического синтеза: учебное пособие /Издательство КНИТУ, 2013. - 100 с.
3. Харитонов, Ю. Я. Физическая химия: учебник / Ю. Я. Харитонов. - Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2013. - 608 с.
4. Физическая химия . - Казань : Издательство КНИТУ, 2012. - 396 с.
5. Зуев, А. Ю. Физическая химия. Практикум Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2012. - 124 с.
6. Глаголева М. А. , Звончевская М. Ф. , Петров В. И. Физическая химия: лабораторный практикум МИФИ, 2008.: - 208 с
7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия.- М.: Высшая школа, 2006. - 496 с.
8. Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория и задачи/ Учебное пособие/ В.В. Еремин и [др]. М.: Экзамен. 2005. – 480 с.
9. Новый справочник химика и технолога. в 2 томах. Том I. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: Проффессионал. 2004. -998 с
- 10 Практикум по физической химии/ Под ред. С.В. Горбачева. М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.
11. Киселева, Е.В. Сборник примеров и задач по физической химии/ Е.В. Киселева, Г.С. Каретников, И.В. Кудряшов.-М.:Высшая школа,1983. - 456 с.
- 12 [Задачи по Катализу \(studmed.ru\)](https://www.studmed.ru/view/zadachi-po-katalizu_ef39aa334f4.html?ysclid=15y4tmvoj8181953683)
https://www.studmed.ru/view/zadachi-po-katalizu_ef39aa334f4.html?ysclid=15y4tmvoj8181953683