

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна  
Должность: проректор по учебной работе  
Дата подписания: 17.06.2025 18:45:05  
Уникальный программный ключ:  
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df44811f110d31

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ 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. Локтионова  
« 28 » 05 2025



**ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**

методические указания к выполнению лабораторных работ по  
курсу «Избранные главы химической кинетики»  
для обучающихся, осваивающих ОПОП ВО – программы  
магистратуры, реализуемые по модели «перевернутого обучения»

Курск – 2025

УДК 66(075.8)541.124/128 (071.8)

Составитель: С.Д. Пожидаева

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *Г.В. Бурых*

**Избранные главы химической кинетики:** методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Избранные главы химической кинетики» для обучающихся, осваивающих ОПОП ВО – программы магистратуры, реализуемые по модели «перевернутого обучения» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: С.Д. Пожидаева. – Курск, 2025. – 38 с.:– Библиогр.: с. 30.

Методические указания структурированы по темам дисциплины при реализации ОПОП ВО по модели «перевернутого обучения»; содержат рекомендации по обработке и оформлению результатов экспериментов, перечень контрольных вопросов, подготовка которых позволит приобрести теоретические знания в данной области химической практики

Предназначены для обучающихся по очной форме обучения по ОПОП ВО – программе магистратуры, реализуемой по модели «перевернутого обучения» 18.04.01 - «Химическая технология», осваивающих дисциплину «Избранные главы химической кинетики».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 28.05.25 . Формат 60x84 1/16.

Усл. печ. л. 2,14 Уч.-изд.л. 2 Тираж 35 экз. Заказ № 83 Бесплатно

Юго-Западный государственный университет.

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

## Содержание

	стр
Введение	3
Лабораторная работа №1. Использование методов и приемов для нахождения кинетических параметров химических реакций	4
Лабораторная работа №2. Особенности обработки результатов сложных химических реакций с участием твёрдой фазы.	5
Лабораторная работа №3. Использование методов и приемов кинетики для изучения нехимических стадий химических процессов	16
Лабораторная работа №4. Оценка влияния различных факторов на скорость реакции	20
Вопросы для защиты лабораторных работ	20
Библиографический список	30
Приложение	31

## ВВЕДЕНИЕ

Методические указания предназначены для формирования у студентов представлений о протекании химических реакций во времени и математическом описании закономерностей такого протекания, о прямой, обратной и исследовательской задачах, решаемых на основе данных представлений; для формирования необходимой базы для постановки и решения вопросов рационального управления и оптимизации химических взаимодействий различного типа, а также для расширения границ теоретических основ химической технологии за счёт включения в них большого числа важных в практическом отношении сложных химических превращений.

Выполнение лабораторных работ и обработка результатов помогут в планировании и проведении прикладных и экспериментальных работ определения тех или иных кинетических характеристик с формулировкой обоснованных исходных данных для управления, оптимизации химических превращений. Их выполнение поможет освоить наиболее распространенные методы и приемы изучения сложных химических превращений; приобрести практические навыки работы на экспериментальных установках, учебном и научном лабораторном оборудовании, а также обрабатывать, полученные результаты, представлять их в информационном виде, давать рекомендации на основании проведенных исследований.

## Лабораторная работа №1

### Использование методов и приемов для нахождения кинетических параметров химических реакций

Цель:

- 1) провести химический процесс по указанию преподавателя из Приложения с получением кинетической кривой изменения концентрации во времени для продукта или исходного реагента;
- 2) обработать кинетическую кривую дифференциальным методом с целью определения порядка реакции;
- 3) определить константу скорости выполненного процесса интегральным или иным методом;
- 4) интерпретировать полученные результаты с целью поиска путей рационального управления процессом.

#### Рекомендации по обработке результатов

1. Дифференциальный метод определения временного порядка основан на переводе кинетического уравнения

$$W = k[A]^n$$

в логарифмическую форму

$$\ln W = \ln k + n \ln [A]$$

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

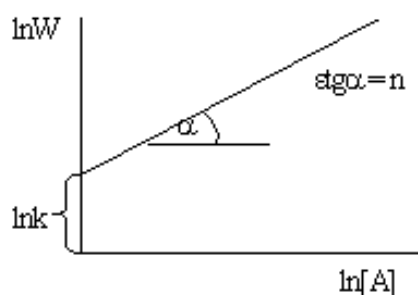


Рисунок 1 - Нахождение константы скорости с помощью дифференциального метода

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

Если степень превращения  $\alpha_1$  достигается за время  $\tau_1$ , а степень превращения  $\alpha_2$  за время  $\tau_2$ , то для каждого из этих случаев записы-

вается в виде порядок реакции можно определить, исходя из уравнений:

При этом для любых  $n=n$

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

Для  $n=1$  имеем

$$\frac{\ln \frac{1}{1-\alpha_1}}{\ln \frac{1}{1-\alpha_2}} = \frac{\tau_1}{\tau_2} .$$

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

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

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

## Лабораторная работа №2

Особенности обработки результатов сложных химических реакций с участием твёрдой фазы

Цель:

- 1) провести окисление металлов в присутствии кислот и стимулирующей добавки йода;
- 2) обосновать использование активации твердой поверхности для его проведения;
- 3) выявить отличительные особенности обработки результатов сложных химических реакций с участием твёрдой фазы использовать их для проведения эксперимента;
- 4) на основе полученных результатов определить в разные моменты по ходу процесса его технологические характеристики (степени

превращения реагентов, выход продукта, селективность по продукту и т.д.).

Рекомендуемым реактором является бисерная мельница. Схема бисерной мельницы вертикального типа приведена на рисунке 2.

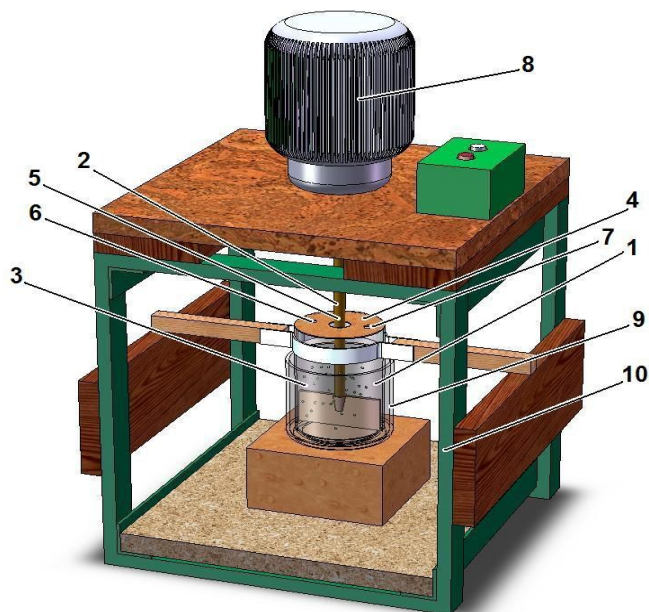


Рисунок 2 – Принципиальное устройство бисерной мельницы вертикального типа:

1 – реактор; 2 – лопастная мешалка; 3 – бисер; 4 – крышка бисерной мельницы; 5 – направляющая вала лопастной мешалки; 6 – гнездо для пробоотборника; 7 – гнездо для измерителя температуры / для подачи воздуха; 8 – электродвигатель; 9 – защитный кожух; 10 – каркасная рама с жестко фиксированным расположением всех элементов установки

Реактор (1) может быть выполнен из стекла, керамики, фаянса или пластика. Объем его может колебаться от 250 мл до 1000 мл на загрузку от 50-70 г до 500-600 г. Дно плоское. Диаметр входного отверстия 45-70 мм. Ширина лопасти мешалки 42-67 мм, высота 20-35 мм, толщина 1-3 мм. Материал – прочный пластик, включая текстолит. Прочие детали уточняются при индивидуализации эксперимента по составу загрузки и природе основных реагентов.

### Методика проведения процесса

Проведение процесса предложенным способом следующее. В корпус бисерной мельницы вводят расчетные количества растворителя и перетирающего агента (\*), кислоты (\*\*), окислителя (\*\*\*) стимулирующей добавки (молекулярного йода) и металла. Корпус реактора соединяют с крышкой, на которой расположены ряд гнезд различного назначения и направляющая (в отдельных случаях сальниковая коробка) для мешалки (крышка находится на валу мешалки), которая помещается в рабочую зону при соединении крышки с корпусом. Далее собранная указанным образом бисерная мельница вертикального типа помещается в предназначенное для нее гнездо каркасной рамы и надежно крепится в нем. Вал мешалки

проворачивают вручную и, если нет излишнего сопротивления, включают электродвигатель и наблюдают насколько устойчиво происходит перемешивание в бисерной мельнице. В большинстве случаев этот момент принимают за начало опыта (\*\*\*\*). Процесс ведут при текущем контроле за расходом кислоты, окислителя или(и) накоплением продукта и прекращают по причине самопрекращения расходования реагента в недостатке либо полного выполнения программы по заданию.

При прекращении процесса перемешивание останавливают, отсоединяют корпус реактора от его крышки и опускают таким образом, чтобы была возможность остаткам реакционной смеси стечь с вала и лопасти механической мешалки в корпус. Далее корпус реактора вынимают из гнезда каркасной рамы, а его содержимое выливают в воронку с сеткой с ячейками  $0,3 \times 0,3$  мм. Оставшийся на сетке перетирающий агент и непрореагировавший металл аккуратно снимают и возвращают в корпус реактора. Проводят снова сборку бисерной мельницы и ее крепление в каркасной раме. Далее вводят некоторое количество растворителя жидкой фазы, включают механическое перемешивание и проводят отмывку корпуса, мешалки, непрореагировавшего металла и перетирающего агента от остатков реакционной смеси (РС). После завершения этой операции перемешивание прекращают и проводят повторное отделение непрореагировавшего металла и перетирающего агента от промывного растворителя, собирая последний в специально предусмотренную емкость. Перетирающий агент и металл сушат, разделяют, взвешивают и направляют на загрузку повторных процессов.

Параллельно отделенную от перетирающего агента суспензию реакционной смеси фильтруют, осадок на фильтре промывают промывным растворителем, тщательно отжимают и отправляют на сушку или очистку путем перекристаллизации. А фильтрат и промывной растворитель взвешивают, анализируют и сохраняют для загрузки в одну из следующих лабораторных работ.

*Примечание:*

(\*) – если металл представлен кусками больших размеров или вышедшей из использования деталью, применение бисера в указанном реакторе исключается.

(\*\*) – если кислота представляет собой водный раствор (плавиковая, соляная и азотная кислоты, например), а вода в растворителе растворима плохо или очень плохо, в целях снижения возможности оказаться водной фазы

*преимущественно в мертвых зонах реактора ввод ее следует выполнять позднее, в частности, после запуска механического перемешивания и вывода его на устойчивый режим.*

*(\*\*\*) – подобно описанному в (\*\*\*) следует действовать при использовании водорастворимого окислителя в виде его концентрированных растворов, например пероксида водорода.*

*(\*\*\*\*) – при необходимости выполнения требований (\*\*\*) или (\*\*\*), или и (\*\*\*) и (\*\*\*) за начало опыта принимают ввод последнего компонента.*

#### Методика подготовки и проведения эксперимента, контроля хода протекания, контроля и обработки результатов

1. Получить исходное задание на эксперимент (левая часть табл. 1) и на его основе провести расчет загрузки, заполнив правую часть таблицы 1. Расчет загрузки выполнять на основе согласованного с преподавателем стехиометрического уравнения.

2. Провести загрузку в требуемой последовательности всех компонентов в корпус реактора, собрать установку на каркасной раме, подготовить все необходимое для текущего контроля и запустить процесс, отметив это время в табл. 2.

3. Вывести процесс на стабильный режим протекания и вести текущий контроль за его ходом, заносая результаты в табл. 2. Сразу же по получении результатов контроля рассчитывать концентрации (содержание) контролируемого компонента. Текущий контроль вести методом отбора проб и их анализа на обозначенные в задании компоненты.

Частота отбора проб рекомендуется преподавателем и уточняется исполнителем по результатам анализа первой пробы. В противном случае ход процесса можно просто прозевать (быстрый процесс) или для отбора слишком большого числа проб может просто не хватить реакционной смеси (отбор на пробы более 20% РС нежелателен, а во многих случаях и просто недопустим). Нормально число проб 5-7. Меньше 3-х – недопустимо.

4. Используя рекомендованные критерии, определить момент прекращения процесса, выполнить эту операцию, а время ее выполнения занести в табл. 2.

5. Приступить к разгрузке реактора и работе с реакционной смесью в соответствии с обозначенными выше рекомендациями, заносая получаемые результаты в табл. №3.

Таблица 1 – Рекомендуемая форма записи задания на предполагаемый эксперимент и рассчитанный покомпонентный состав загрузки

№ п/п	Задание	Расчет загрузки и проверка рабочего места в целом и его элементов
	Компонент (параметр), природа (специфика), количество в моль; моль/кг и т.д.	
1	2	3
1	Основные реагенты: 1 – металл или сплав (природа, степень измельченности, количество ... % от остальной загрузки)	(расчет) ... г
	2 – окислитель (природа, количество ... моль/кг; обычно реагент в недостатке)	(расчет) ... г
	3 – кислота (природа, форма для дозирования, количество ... моль/кг)	(расчет) ... г
	4 – избыток кислоты в % от дозирования	(расчет) ... г
	5 – стимулирующая добавка, например молекулярный йод ... моль/кг	(расчет) ... г
2	Добавки разного назначения (указываются какие и в каком количестве)	(расчет по каждой добавке ... г)
3	Величина загрузки ... г	$m_3 = \dots$ г
4	Растворитель жидкой фазы (какой)	Расчет: $m_4 = m_3 - m_{1,1} - m_{1,2} - m_{1,3} - m_{1,4} - m_{1,5} - m_2$
5	Перетирающий агент (какой) в массовом соотношении с загрузкой $m_5$ : $m_3 = \dots/\dots$	(указывается в г)
6	Реактор (тип, объем, материал корпуса, размеры и материал мешалки, скорость вращения мешалки, положение и крепление на каркасной раме, прочие специфические особенности)	Проверяется по заданию на наличие и соответствие в обозначенных требованиях
7	Температурный режим проведения процесса (естественно складывающаяся температура или иной режим с использованием подвода внешнего тепла или отвода из зоны реакции избыточного тепла)	Отмечается какой нужен и какой выполнен, что не выполнено и почему (с указанием численных значений температуры в привязке по времени)
8	Порядок загрузки компонентов $m_4 + m_5 + m_{1,i} + m_2$ (перечисляются все подлежащие загрузке компоненты)	Отмечается как выполнено, что изменено и почему
9	Дробная загрузка компонента (какой, в каком количестве на прием, число приемов, временные характеристики)	Отмечается, что выполнено, что нет и почему

Продолжение таблицы 1

1	2	3
10	Характеристика момента запуска (начала) процесса (ввод какого-то компонента, включение механического перемешивания и т.д.)	Отмечается, что изменено и почему
11	Специфические особенности подготовки	Отмечается, что выполнено, что нет и почему
12	Характеристика текущего контроля за ходом протекания процесса (что контролируется, каким способом, где найти методику(и), какова частота и т.д.)	Отмечается, что выполнено, что нет, что изменено и почему
13	Момент прекращения процесса (указывается длительность, практически полное расходование реагента в недостатке, самопрекращение и т.д.)	Отмечается мотив принятого решения и время от начала процесса
14	Выгрузка реактора (порядок и очередность) и работа с реакционной смесью (отделение перетирающего агента, непрореагировавшего металла, разделение фаз, анализ фаз сразу после разделения и после высыхания твердой фазы до постоянной массы и т.д.)	Отмечается, что изменено, что не выполнено и почему
15	Различные нештатные ситуации (отключение электроэнергии, воды и т.д.), вынужденные остановки процесса, что делать дальше (разделить РС, продолжить процесс после остановки и т.д.)	Отмечается, что произошло, какое решение принято, что выполнено, что нет и почему

6. Приступить к обработке результатов выполненного эксперимента:

6.1. На основе данных табл. 2 построить кинетические кривые для подвергнувшихся текущему контролю компонентов и проверить их соответствие используемому для расчета загрузки стехиометрическому уравнению на разных этапах развития проведенного процесса. Сделать соответствующее обоснованное заключение по поставленному вопросу.

6.2. Описать особенности каждой кинетической кривой по п. 6.1. Выбрать несколько моментов времени по ходу процесса и на основе полученных кинетических кривых рассчитать степени превращения реагента(ов), выход(ы) продукта(ов) и избирательность(и) по продукту(ам).

6.3. Для простых кинетических кривых (или их участков) попытаться найти их математическое описание и численные значения

входящих в него параметров.

Таблица 2 – Запись и обработка показаний текущего контроля за ходом процесса

дата и время по часам		Текущий анализ компонентов реакционной смеси										
		Компонент №1			Компонент №2			...		Компонент №«i»		
Время отбора	Время от	Масса пробы	Определяемый по методике	$\frac{X_1, \text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$	Масса пробы	Определяемый по методике	$\frac{X_2, \text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$			Масса пробы	Определяемый по методике	$\frac{X_i, \text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$
	0	(...)		$\begin{pmatrix} \dots \\ \dots \end{pmatrix}$ по анализу (расчет по загрузке для совпадение! (+; -)*)	(...)		$\begin{pmatrix} \dots \\ \dots \end{pmatrix}$ по анализу (расчет по загрузке для ре- совпадение! (+; -)*)	(...)	(...)			$\begin{pmatrix} \dots \\ \dots \end{pmatrix}$ по анализу (расчет по за- грузке для ре- совпаде- ние! (+; -)*)
	10			...			...	...				...
	25			...			...	...				...
	...			...			...	...				...
	120			...			...	...				...
	...			...			...	...				...
Прекращение процесса	...			...			...	...				...

\* - выяснить почему.

**Внимание!** При наличии большого дефицита времени работа по п. 5 может выполняться на следующий день (на следующем учебном занятии). Она вполне может рассматриваться как самостоятельная лабораторная работа. Особенно если ее выполнение по тем или иным причинам поручено иному лицу.

Таблица 3 – Результаты переработки реакционной смеси

Отделение перетирающего агента и непрореагировавшего металла						Разделение РС на твердую и жидкую фазы			
Масса реакционной смеси (РС), г		Масса перетирающего агента, г	Масса непрореагировавшего металла, г		Твердая фаза		Жидкая фаза		
					Масса, г	Содержание компонентов, моль/кг	Масса, г	Содержание компонента, моль/кг	
Вместе с перетирающим агентом и непрореагировавшим металлом	После отделения перетирающего агента и непрореагировавшего металла	Загружено	Выгружено, промыто и высушено	Загружено, г	Выгружено, промыто и высушено, г	Отфильтрованного осадка (мокрого)	Высушенного осадка до постоянной массы	$X_1 = \dots$ $X_2 = \dots$ $\dots$ $X_i = \dots$	$X_1 \quad (X_1 = \dots)$ $X_2 \quad (X_2 = \dots)$ $\dots$ $X_i = \quad (X_i = \dots)$ $\dots$
$m_{PC} = m_{загр} - \sum m_{проб} - m_{потери}$		потери $\Delta m = m_{загр} - m_{выгр}$	$\Delta m_{Me} = m_{загр} - m_{выгр}$	Сушка проводится на воздухе до постоянной массы	Нумерация начинается с реагентов	Заполняется после высушивания и выполнения анализов	Обозначения компонентов в твердой и жидкой фазах должны совпадать		
								Заполняется после получения анализов фильтрата + промывного растворителя	

6.4. На основе данных табл. 3 составить материальный баланс проведенного опыта, предварительно обратив внимание на то, какие из анализируемых компонентов относятся к реагенту(ам), какие к конечным, а какие к промежуточным продуктам. Затем работать по схеме, заложенной в табл. 4.

Таблица 4 – Схема развернутого материального баланса опыта

ЗАГРУЖЕНО		ПОЛУЧЕНО	
Наименование	Количество, г	Наименование	Количество, г
1	2	3	4
Проведение процесса			
1. Исходная реакционная смесь	...	1. Отобранные пробы на текущий контроль в сумме	$\Sigma \dots$
2. Перетирающий агент	...	2. Конечная реакционная смесь вместе с перетирающим агентом и оставшимся металлом	$m_k = \dots$
3. Металл (сплав)	...		
4. Дробные вводы по ходу отдельных компонентов и сколько их (указывается)	...		
Итого:	$\Sigma m_i$	(Отобранные пробы + потери: $\Sigma m_i - \Sigma m_j$ )	$\Sigma m_j$
отделение перетирающего агента			
1. Конечная реакционная смесь вместе с перетирающим агентом и непрореагировавшим металлом	$m_k$	1. Непрореагировавший металл, перетирающий агент (до и после промывки и высушивания)	...
2. Промывной растворитель	$m_{пр}$	2. Реакционная смесь после первичного отделения перетирающего агента и непрореагировавшего металла	...
		3. Промывной растворитель с остатками РС	...
Итого:	...	Итого:	...
		Потери при проведении	...
разделение РС на твердую и жидкую фазы			
1. Взято РС на фильтрование	...	1. Фильтрат (с промывным растворителем или отдельно)	...
2. Промывной растворитель для промывки осадка на фильтре	...	2. Промывной растворитель (если фильтрат собирали отдельно)	...

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
		3. Отделенная и промытая твердая фаза (мокрая)	$m_{тф м}$
Итого:	...	Итого:	...
		Потери при фильтровании и промывке	...
		Твердая фаза после высыхания	...
		Захват жидкой фазы твердой	...
по отдельным компонентам (считается в молях) реагент «i»			
1. Загружено вначале	...	1. Наличие: - в фильтрате - в твердой фазе после высыхания (с учетом захваченной жидкой фазы)	...
2. Дозагрузка по ходу	...		...
Итого:	$\Sigma \dots$ , моль	2. Потери (берутся пропорционально суммарным): - при отборах проб и проведении процесса в целом - при отделении перетирающего агента и непрореагировавшего металла - при разделении РС на фазы	...
		Итого:	$\Sigma \dots$ , МОЛЬ
		Дисбаланс (неучтенные потери или что-то иное)	...
продукт «Е»			
1. Расчетное значение, исходя из определенных степеней превращения реагентов и величины исходной загрузки	...	1. Наличие: - в твердой фазе после высыхания до постоянной массы, взвешивания и анализа - в фильтрате (+ промывной растворитель) после взвешивания и анализа или в фильтрате и в промывном растворителе отдельно	...
	$\Sigma \dots$ , моль		...
Итого:	$\Sigma \dots$ , моль	2. Учет потерь по принципу и в количестве предыдущего (реагента «i») варианта	...
		Итого:	$\Sigma \dots$ , МОЛЬ
		Дисбаланс (неучтенные потери или что-то иное)	...

Составленные в соответствии с табл. 4 балансовые соотношения следует соотнести с макрокинетическими характеристиками на разных этапах протекания процесса и сделать соответствующие выводы. В частности, соответствует ли полученный результат принятому в качестве рабочего стехиометрическому уравнению или же нет и насколько?

Индивидуализация выполняемой работы достигается за счет варьирования:

1. Природой используемого металла (как постоянной, так и переменной валентности), а также его количества.

2. Использования в качестве восстановителя сплава(ов) металлов в разном количестве.

3. Использования разной степени измельченности металла (сплава), т.е. от порошка до конкретной вышедшей из использования детали.

4. Природой и количеством используемого окислителя, а также его агрегатного состояния (твердые оксиды, гидроксиды и соли металлов в состоянии более высокой степени окисления, пероксиды металлов, органические пероксиды и гидропероксиды, водный раствор пероксида водорода и т.д.), а также контакта с воздухом.

5. Природой и количеством используемой кислоты (минеральной, карбоновой, одноосновной, двух- и более основанной и т.д.), а также ее агрегатного состояния, раствора и его концентрации и т.д.

6. Природой растворителей объемной фазы (органические и в различной степени обводненные системы и т.д.).

7. Дозировкой молекулярного йода или иной стимулирующей добавки.

8. Природой и дозировкой иных добавок разного назначения.

9. Наличием дробных вводов и программами таких вводов.

10. Последовательностью загрузки компонентов исходной РС.

11. Локальными (на отдельных стадиях) и общим температурными режимами проведения процесса.

12. Типом и размерами используемого реактора, перемешивания в зоне реакции и интенсивности такого перемешивания.

13. Величиной начальной загрузки РС.

14. Природой и количеством перетирающего агента.

15. Вариантами разделения РС и отделения ее от перетирающего агента и непрореагировавшего металла.

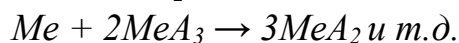
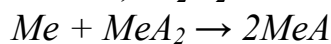
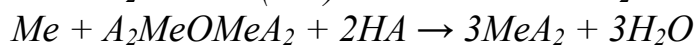
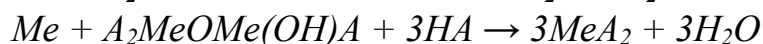
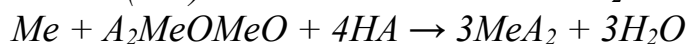
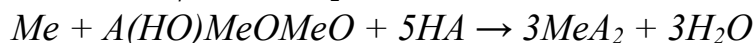
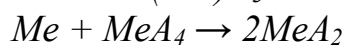
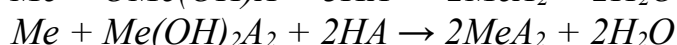
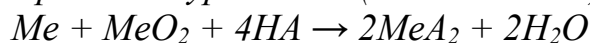
16. Постановкой опытов с избирательным, частичным и максимально возможным использованием возвратного сырья без какой-либо предварительной подготовки.

17. Следующими определенному кинетическому уравнению вариантами протекания процесса и вариантами с различной степенью выраженности самоторможений, самопрекращений и самовозобновлений в целях поиска приближающихся к оптимальным условий протекания конкретного окислительно-восстановительного процесса.

18. Вариантами на целевое получение продукта для использования в иных лабораторных работах и прочих целях.

*Примечания:*

*1. При расчете исходных загрузок использовать одно из следующих стехиометрических уравнений (НА – кислота)*



### **Лабораторная работа №3**

Использование методов и приемов кинетики для изучения нехимических стадий химических процессов

1) оценить количественные границы совместимости водных растворов минеральных кислот и других соединений с органическими средами в целях образования более гомофазной системы и

оценки происходящей при этом экстракции растворенных в воде веществ;

2) на основании полученных кинетических характеристик определить технологические характеристики процесса.

Принципиальная схема лабораторной установки представлена на рисунке 3.

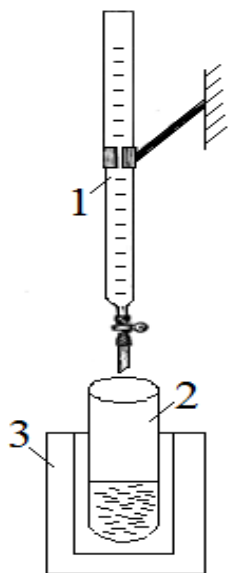


Рисунок 3 – Принципиальная схема установки:

1 – закрепленная должным образом бюретка с краном или бусинкой; 2 – пробирка объемом 10-30 мл или мерный цилиндр; 3 – подставка для пробирки или цилиндра или стабилизирующая температурный режим воздушная (жидкостная) баня

Она состоит из бюретки, закрепленной на штативе или каркасной раме обычным способом, и пробирки (мерного цилиндра) в обеспечивающей невозможность опрокидывания подставке. Если предполагается эксперимент выполнять при разных температурах, вместо подставки используют соответствующей конструкции стабилизирующую баню, как и средство, удерживающее цилиндр (пробирку) от опрокидывания.

#### Порядок выполнения работы

В цилиндр (пробирку), в дальнейшем именуемый как реактор, вносят определенное количество водного раствора кислоты, пероксида водорода или иного соединения определенной концентрации, а в бюретку помещают органическую фазу, с которой предстоит совмещать (экстрагировать) водный раствор (из водного раствора). Далее из бюретки вливают определенное количество жидкой фазы, которое перемешивают с содержимым путем умеренно продолжительного ручного встряхивания. Реактор при этом аккуратно вынимают из своего гнезда, а после встряхивания ставят на место и дают некоторое время для отстаивания содержимого. Наблюдают наличие

двух слоев: нижнего на основе водной фазы и верхнего на основе органической фазы (при более высокой плотности органической фазы в сравнении с плотностью водного раствора кислоты положение слоев будет обратное). Замеряют линейкой толщины верхнего и нижнего слоев, отбирают пробу верхнего слоя и проводят ее анализ. Далее приливают из бюретки очередную порцию органической фазы, перемешивают содержимое реактора, дают возможность ему отстояться, замеряют толщину верхнего и нижнего слоя и выполняют другие указанные выше действия. Эту операцию продолжают до тех пор, пока нижний слой не исчезнет полностью или перестанет меняться в объеме, заносая результаты в табл. №1.

Таблица 1 – Запись результатов выполненного эксперимента и их первичная обработка

Исходные данные для обработки результатов балансировыми расчетами (находятся студентом до выполнения работы)	Кол-во введенной из бюретки органической (или водной) фазы, мл	Высота органической (или водной) фазы в реакторе, мм	Объем органической (или водной) фазы в реакторе, мл	* Анализ водно-органической (или водной) фазы на кислоту				Содержание воды и кислоты (иного соединения) в полностью гомофазной системе
				$\tau$ , с	проба, г	Определяемый параметр	X, моль/кг	
<u>Плотности:</u>	0	0			0	0	0,00 0	
- водного раствора НА	5	...		...		...	...	Подлежит определению и расчету с X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ... моль/кг X <sub>НА</sub> ... моль/кг
- выбранной органической фазы;	...	...	подлежит расчету	...		...	...	
<u>Характеристики реактора:</u>								
- внутренний диаметр реактора;	...	...		...		...	...	
- объем слоя высотой 1 мм	...	...		...		...	...	

*\* Для подготовленных студентов и магистрантов из каждого промежуточного и конечного слоев водной и органической фаз предполагается дополнительный отбор проб органической (или водной) фаз(ы) и проведение соответствующих анализов (согласуется с преподавателем). Масса отобранной пробы не более 0,2-0,3 г. Подлежит учету и суммарная масса отобранных проб.*

Надежно убедившись в последнем, ввод органической фазы в реактор прекращают и приступают к приведению рабочего места в порядок.

Возможен и обратный порядок ввода органической фазы в реактор (пробирку, цилиндр) и подачи водного раствора из бюретки с оценкой соотношения объемов (масс) слоев органического и водного раствора при расслоении, а также соответствующего изменения содержаний экстрагируемого вещества в слоях.

Полученный по завершении эксперимента водно-органический раствор кислоты или другого соединения помещают в специальную емкость для хранения до использования в соответствующем эксперименте, тщательно ее закрыв и должным образом подписав.

Индивидуализация предлагаемой работы достигается за счет варьирования:

1. Природы кислоты (муравьиной, хлороводородной, бромоводородной, азотной и т.д.) и ее концентрации в водном растворе.
2. Природы других соединений, товарная форма которых представляет водный раствор (например пероксид водорода и т.д.), а также концентраций этих соединений.
3. Природы органических соединений и композиций, в которых вода растворима относительно хорошо.
4. Природы органических соединений композиций, в которых вода растворима плохо или очень плохо.
5. Поиска добавок как способствующих, так и препятствующих рассматриваемому совмещению и растворению (экстракции).
6. Использование повышенных и пониженных температур, а также разных температурных режимов.

Текущий контроль титриметрический и определяется природой растворимого в воде соединения. Целесообразно использовать методики, применяемые в иных лабораторных работах, при выполнении УИРС, НИРС, квалификационных и аспирантских НИР, т.е. для которых имеются соответствующие растворы, организованы и должным образом оборудованы и оснащены места выполнения анализов.

Примеры заданий на выполнение:

1. *Определить максимальное количество растворенного в воде компонента (кислоты,  $H_2O_2$  и т.д.), которое может быть получено в органической фазе при неполном совмещении фаз.*

2. *Оценить кинетические характеристики процесса*

2. *Оценить количество перемещаемого компонента из водной фазы в органическую при определенном количественном соотношении фаз в зависимости от ..., ..., ..., и т.д.*

3. *Определить, как меняются результаты по п. 1 или 2 в зависимости от добавки конкретного соединения и его количества.*

4 и т.д. ... *(по конкретной ситуации, когда такое совмещение является лишь начальной операцией более сложного химического процесса).*

### **Лабораторная работа №4**

Оценка влияния различных факторов на скорость реакции

Цель:

1) провести химический процесс по указанию преподавателя из Приложения с получением кинетической кривой изменения концентрации во времени для продукта или исходного реагента;

2) обработать кинетическую кривую дифференциальным методом с целью определения порядка реакции;

3) определить константу скорости выполненного процесса интегральным или иным методом;

4) интерпретировать полученные результаты с целью поиска путей рационального управления процессом.

### **Вопросы для защиты лабораторных работ**

1. Размерность константы скорости в зависимости от порядков реакции.

2. Размерность константы скорости в зависимости от порядков реакции. Зависимость физического смысла от этого фактора.

3. Понятие истинной и эффективной константы скорости.

4. Молекулярность и порядки реакции. Общность и различия указанных понятий. Физический смысл.

5. Частные и общий порядки реакции. Порядок истинный (концентрационный) и временной.

6. Причины изменения временных порядков и их классификация.
7. Молекулярность и порядки реакции. В чем общность и различия указанных понятий.
8. Кинетическое уравнение реакции простого типа с глубиной превращения в качестве базовой переменной.
9. Учет стехиометрических коэффициентов и порядков реакций в таком уравнении.
10. Глубина протекания химической реакции и степень превращения реагента. Общность и различие понятий.
11. Кинетическое описание сложного химического превращения с частично известным механизмом и принципы его получения.
12. Кинетическое описание сложной химической реакции с известным детальным механизмом и принципы его составления.
13. Кинетическое уравнение для конкретного компонента системы сложной химической реакции с известным детальным механизмом и принципы его получения.
14. Скорость и кинетическое уравнение любой стадии сложной химической реакции. Учет обратимости стадий.
15. Унифицированная математическая запись химической реакции любой сложности.
16. Матрица стехиометрических коэффициентов в унифицированной математической записи химической реакции, принципы ее составления и использования.
17. Запись кинетического уравнения для реакций простого типа через глубину превращения в качестве базовой переменной.
18. Глубина превращения и ее связь с концентрациями исходных реагентов и продуктов реакции. Отличие этого понятия от степени превращения исходного реагента.
19. Кинетические уравнения для реакций простых типов и их происхождение.
20. Стехиометрические коэффициенты и частные порядки реакций в кинетических уравнениях.
21. Запись кинетического уравнения химической реакции, протекающей в одну элементарную стадию.
22. Учет стехиометрического уравнения элементарной реакции в такой записи.
23. Исходные вещества, продукты, промежуточные вещества.
24. Кинетические кривые для каждого вида веществ, запись кинетических уравнений.

25. Константа скорости химической реакции и ее смысл.
26. Истинная и эффективная константы скорости.
27. Химическая реакция и ее механизм. Промежуточные продукты и промежуточные стадии.
28. Маршрут, химизм и схемы механизма химической реакции.
29. Скорость химической реакции и способы ее выражения.
30. Учет стехиометрических коэффициентов в выражении для скоростей накопления отдельных компонентов системы.
31. Классификация химических реакций по месту протекания и по фазовому составу компонентов реакционных смесей.
32. Отражение этих аспектов в записях скорости накопления отдельных компонентов системы.
33. Понятие о замкнутых и открытых системах с химической реакцией. Роль материального обмена системы с окружающей средой.
34. Основной закон химической кинетики и его современная интерпретация.
35. Скорость химических реакций, протекающих в системах с постоянным объемом.
36. Скорость образования, расходования и накопления промежуточного продукта и связь между ними.
37. Кинетические уравнения, системы кинетических уравнений и уравнения кинетических кривых. Записать общий вид уравнения, указать их число.
38. Связь между кинетическими уравнениями и уравнениями кинетических кривых
39. Молекулярность химических реакций. Укажите причины ограничений численной величины.
40. Классификация порядков реакции.
41. Причины существования реакций с неопределенным порядком.
42. Порядки реакции при автокатализе и автоингибировании.
43. Сущность, достоинства недостатки и границы применимости дифференциального и интегрального способа обработки экспериментальных данных.
44. Кинетическое описание и уравнения кинетических кривых для реакций нулевого порядка с одним исходным реагентом.
45. Кинетическое описание и уравнения кинетических кривых для необратимой реакции первого порядка с одним исходным реагентом.

46. Кинетика необратимой реакции первого порядка с одним исходным реагентом в безразмерных переменных. Основные принципы выбора последних для подобных систем.

47. Кинетическое описание необратимой реакции второго порядка с одним исходным реагентом.

48. Кинетическое описание необратимой реакции второго порядка (частные порядки первые) при одинаковой концентрации исходных реагентов и стехиометрических коэффициентах при реагентах равных единице.

49. Кинетическое описание необратимой реакции второго порядка (частные порядки первые) при различных значениях начальных концентрации исходных реагентов и стехиометрических коэффициентах при реагентах равных единице.

50. Кинетика реакции "п"-порядка при равенстве исходных концентрации реагентов и стехиометрических коэффициентах при реагентах равных единице.

51. Перевод кинетического описания в безразмерные переменные.

52. Интегральный способ обработки экспериментальных данных для реакций с одним исходным реагентом.

53. Достоинства и недостатки интегрального метода. Границы применимости.

54. Дифференциальный способ обработки экспериментальных данных для реакций с одним исходным реагентом.

55. Достоинства и недостатки дифференциального метода. Границы применимости.

56. Дифференциальный способ обработки экспериментальных данных с использованием начальных скоростей. Какой порядок реакции определяется таким путем.

57. Определение порядка реакций, исходя из сравнения времени достижения определенных, наперед заданных степеней превращения при различных начальных концентрациях реагента. Границы применимости метода.

58. Определение частных порядков реакции с несколькими исходными реагентами путем сведения их к реакциям с одним исходным реагентом. Варианты сведения. Границы применимости метода.

59. Определение частных порядков реакции дифференциальным способом при наличии кинетических кривых накопления продукта,

полученные при переменной величине  $[A_1]_0$  и одной и той же величине  $[A_2]_0$  и наоборот. Границы применимости метода.

60. Определение общего порядка реакции, исходя из связи времени достижения определенной степени превращения и начальной концентрации исходных веществ.

61. Преимущества, недостатки, границы применимости метода.

62. Определение общего порядка реакции методом трансформационных коэффициентов.

63. Достоинства, недостатки, границы применимости метода.

63. Обратимые реакции первого порядка.

64. Кинетические закономерности, характеристика конечного состояния, методы определения константы равновесия и констант скоростей

65. Системы кинетических уравнений и уравнений кинетических кривых для двух последовательных реакций первого порядка.

66. Положение и величина максимума на кинетической кривой двух последовательных реакций первого порядка.

67. Методы раздельного определения скоростей образования и расходования промежуточного продукта последовательных реакций.

68. Кинетический изотопный и другие методы.

69. Сопоставление скоростей накопления отдельных продуктов и изотопный кинетический метод в определения последовательных и параллельных стадий в сложных химических реакциях.

70. Кинетика параллельных реакций: вещество А само по себе устойчиво и реагирует с двумя другими исходными веществами  $C_1$  и  $C_2$ .

71. Использование уравнений материального баланса в решении поставленного вопроса.

72. Кинетика параллельных реакций: вещество А неустойчиво и, реагируя с другим исходным веществом, одновременно расходуетса само по себе.

73. Использование уравнений материального баланса в решении поставленного вопроса.

74. Кинетика параллельных реакций с тремя и более направлениями расходования стабильного по своей природе исходного реагента А.

75. Общий вид математического описания кинетических кривых для такого случая.

76. Общие и специфические подходы в определении констант скоростей параллельных реакций и их соотношений.
77. Реакции, протекающие с участием активных промежуточных продуктов.
78. Обоснование (вывод) и применение метода стационарных концентраций для подобных систем.
79. Время установления стационарного состояния и его смысл.
80. Сопряженные реакции как специфический класс химических превращений.
81. Химическая индукция и ее происхождение. Кинетическое описание, фактор индукции, специфические особенности.
82. Фотохимические реакции и их специфические особенности. Квантовый выход и его величина.
83. Кинетическое описание и решение с использованием метода стационарных концентраций
84. Цепные реакции как специфический класс. Основные стадии и их характеристика.
85. Длина цепи и ее математическое выражение.
86. Кинетическое описание цепных неразветвленных реакций и его решение с использованием метода стационарных концентраций.
87. Специфические особенности реакций данного типа.
88. Цепные разветвленные реакции.
89. Метод квазистационарных концентраций.
90. Режим и кинетика процесса при превышении фактора обрыва цепей над фактором разветвления.
91. Цепные разветвленные реакции. Кинетика процесса в режиме цепного воспламенения.
92. Метод квазистационарных концентраций и его сущность.
93. Кинетика цепных разветвленных реакций при переходе разности факторов обрыва и разветвления цепей через нуль.
94. Критические явления и их сущность.
95. Специфика кинетики цепных вырожденно-разветвленных реакций.
96. Кинетика накопления обеспечивающего вырожденное разветвление продукта при линейном обрыве цепей.
97. Кинетика накопления, обеспечивающего вырожденное разветвление цепей промежуточного продукта, при квадратичном обрыве цепей.

98. Предельные явления в вырожденно-разветвленных цепных реакциях.
99. Учет расходования промежуточного продукта, обеспечивающего вырожденное разветвление цепей.
100. Стехиометрическое уравнение и скорость цепных реакций.
101. Катализ и каталитические реакции. Понятия и определения.
102. Классификация каталитических реакций.
103. Основные схемы механизмов гомогенного катализа.
104. Катализатор и индуктор. Понятия и определения.
105. Основные причины повышения скорости каталитических реакций.
106. Кислотно-основный катализ и его разновидности.
107. Эффективная константа скорости и ее структура для специфического и общего кислотно-основного катализа.
108. Зависимость эффективной константы скорости от pH и их интерпретация.
109. Кинетика реакций с кислотным катализом в рамках схемы протолитического механизма.
110. Варианты катализа и их характеристика.
111. Кинетика реакций с кислотным катализом в рамках схемы прототропного механизма.
112. Кислотно-основной катализ как функция силы кислоты или основания.
113. Уравнения Бренстеда и их смысл.
114. Кислотно-основной катализ в концентрированных растворах.
115. Кислотные функции как фактор корреляции кислотно-основного катализа.
116. Ферментативный катализ.
117. Константа Михаэлиса и ее смысл.
118. Простейшая схема механизма ферментативного катализа и ее кинетическое описание.
119. Смысл и структура кислотных функций.
120. Смысл и структура кислотных функций.
121. Уравнения Бренстеда как частный случай корреляционных уравнений Гаммета.
122. Нахождение кинетических параметров реакций с ферментативным катализом.

- 123 Автокаталитические реакции. Определение и кинетическое описание.
- 124 Нахождение кинетических параметров автокаталитических реакций и характеристик точки перегиба на кинетической кривой.
- 125 Корреляционные уравнения Гаммета и Тафта и их смысл.
- 126 Методы и приемы нахождения параметров заместителя и реакции.
- 127 Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций
- 128 Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы.
- 129 Энергия активации гетерогенных каталитических реакций
- 130 Адсорбционная и промежуточная области гетерогенного катализа
- 131 Внешнедиффузионная и промежуточная области гетерогенного катализа
- 132 Внутридиффузионная и внутрикинетическая области гетерогенного катализа
- 133 Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов.
- 134 Мультиплетная теория гетерогенного катализа.
- 135 Электронная теория катализа.
136. Основные промышленные каталитические процессы.
137. Понятие о лимитирующей стадии сложной химической реакции.
138. Кинетическое обоснование лимитирующей стадии сложной химической реакции.
- 139 Механизмы каталитических реакций, стадийный и слитный механизмы.
140. Катализ комплексами переходных металлов. Модель Басоло-Пирсона. Правило Чатта.
141. Ионные, радикальные и молекулярные механизмы.
- 142 Гетерогенный катализ.
143. Классификация и структура пористых тел.
144. Адсорбционные методы исследования структуры пористых тел.
145. Требования, предъявляемые к промышленным катализаторам и к пористой структуре катализаторов.

- 146 Типы гетерогенных катализаторов и основные методы их получения.
- 147 Получение гетерогенных катализаторов методом соосаждения.
- 148 Получение гетерогенных катализаторов механическим смешиванием
- 149 Получение плавленных гетерогенных катализаторов
- 150 Получение гетерогенных катализаторов методом выщелачивания
- 151 Получение гетерогенных катализаторов методом нанесения активного компонента на носитель.
- 152 Основные стадии гетерогенно-каталитических реакций
- 153 Физическая адсорбция и хемосорбция как стадии гетерогенно-каталитических процессов.
- 154 Ленгмюровская кинетика каталитических реакций: модели Ленгмюра –Хиншельвуда и Ридила-Или.
- 155 Вид кинетических уравнений в зависимости от природы лимитирующей стадии.
156. Кинетическая и диффузионная области катализа.
- 157 Современное состояние теории предвидения каталитического действия.
158. Теория активных центров Тейлора и теория промежуточных соединений и состояний. Их достоинства и недостатки
- 159 Мультиплетная теория катализа Баландина.
- 160 Принципы геометрического и энергетического соответствия реагентов и активных центров.
- 161 Теория активных ансамблей Кобозева.
- 162 Принципы приготовления адсорбционных катализаторов.
- 163 Основные типы распределения активных центров на носителе
- 164 Активность регулярных ансамблей активных центров.
- 165 Ингибиторы и активаторы ферментативных реакций.
- 166 Классификация ингибиторов.
- 167 Обратимые ингибиторы.
- 168 Конкурентный тип торможения ферментативных реакций.
- 169 Неконкурентное ингибирование.
- 170 Смешанное ингибирование.
- 171 Бесконкурентное ингибирование

- 172 Графическое представление результатов ингибирования.  
Метод Диксона.
- 173 Определение констант ингибирования.
- 174 Субстратное ингибирование ферментов
- 175 Необратимые ингибиторы.
- 176 Способы анализа необратимого торможения.
- 177 Необратимые ингибиторы-аналоги субстрата.
- 178 Защита фермента субстратом и конкурентным ингибитором.
- 179 Каталитические процессы в первичной переработке нефти, гидроочистке, каталитическом крекинге, гидрокрекинге, реформинге
- 180 Каталитические процессы при получении бензинов
- 181 Каталитические процессы в биотехнологии.
- 182 Экологический катализ.
- 183 Природоохранные каталитические циклы.
- 184 Металлокомплексный катализ.
- 185 Элементарные стадии металлокомплексного катализа.
- 186 Механизмы гомогенного катализа под действием комплексов переходных металлов.
- 187 Требования к промышленным катализаторам.
- 188 Нанесенные металлические катализаторы.
- 189 Характеристика методов пропитки и осаждения – соосаждения. Их достоинства и недостатки.
- 190 Распределение активного компонента по грануле.
191. Специальные методы приготовления катализаторов.
- 192 Характеристика пористой структуры и методы ее создания.
- 193 Микро-, мезо- и макропоры.
- 194 Определение удельной поверхности катализатора.
- 195 Анализ изотермы адсорбции пористого тела.
- 196 Адсорбционные методы определения удельной поверхности катализатора
- 197 Ртутная порометрия
- 198 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. Техно-логия 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 Новый справочник химика и технолога. в 2 томах. Том I. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: Профессионал. 2004. -998 с.
7. Исследование макрокинетических закономерностей прямого и с промежуточной циклической стадией взаимодействия металлов с органическими кислотными реагентами : методические указания по выполнению лабораторных работ по УИРС и НИРС для студентов специальности 240202 / Курский государственный технический университет; сост.: А. М. Иванов, С. Д. Пожидаева. - Курск : КурскГТУ, 2010. - 28 с. : ил.табл. - Б. ц. - Текст : электронный.
8. НИР студентов : методические указания к выполнению НИР при подготовке бакалавров и магистров направлений 18.03.01 и 18.04.01 - Химическая технология / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: А. М. Иванов, С. Д. Пожидаева. - Курск : ЮЗГУ. - Текст : электронный.  
Ч. 1 : Планирование, подготовка, проведение опытов и переработка реакционных смесей при изучении низкотемпературного разрушения металлов и сплавов в присутствии содержащих окислители объемных фаз. - 2016. - 39 с. : табл., ил. - Б. ц.
9. НИР студентов : методические указания к выполнению НИР при подготовке бакалавров и магистров направлений 18.03.01 и 18.04.01 - Химическая технология / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: А. М. Иванов, С. Д. Пожидаева. - Курск : ЮЗГУ. - Текст : электронный.  
Ч. 2 : Запись и первичная систематизация результатов при изучении низкотемпературного разрушения металлов и сплавов в присутствии содержащих окислители объемных фаз. - 2016. - 14 с. : табл.

## Приложение

(варианты методик изучаемых процессов; описание использованных установок и методики проведения эксперимента на них)

### Вариант 1

#### Окисление металлов молекулярным йодом

Процесс окисления металлов молекулярным йодом и изучение влияния на их кинетику типа и интенсивности механического перемешивания проводят с использованием установки, принципиальная схема которой приводится ниже (рис.4) и бисерной мельницы (рис.2).

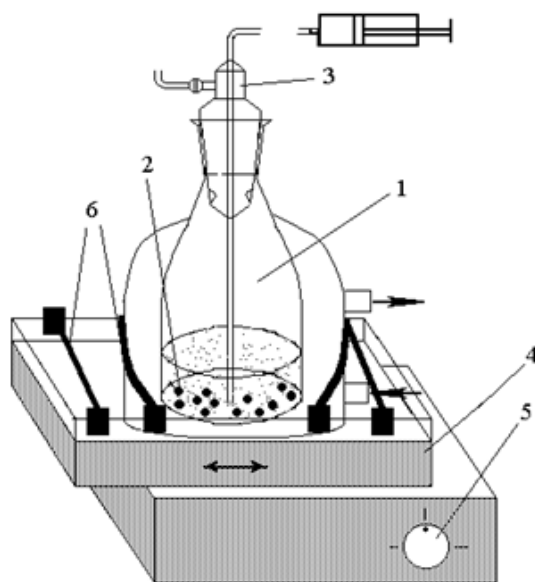


Рисунок 4 - Принципиальная схема установки с перемешиванием с помощью аппарата для встряхивания с возвратно-поступательным движением рабочего столика

1 – реактор с термостатирующей рубашкой, 2 – частицы окисляемого металла, 3 – пробка с гнездом для ввода пробоотборника и отводом на волюмометрические измерения, 4 – рабочий столик, 5 – регулятор частоты встряхивания, 6 – крепление реактора

Основным элементом всех установок является относительно толстостенный стеклянный реактор емкостью ~ 100 мл. Он снабжен термостатирующей рубашкой либо помещен в термостатирующую жидкостную баню, в него помещается раствор йода, необходимая добавка и металл. При использовании аппарата для встряхивания металл берется в виде гранул или порошка; в случае бисерной мельницы – лопасти мешалки выполнялись из алюминия, титана, сплава или инертного материала. А если предусмотрено перемешивание магнитной мешалкой – предварительно готовилось покрытие тела вращения из окисляемого металла.

Интенсивность перемешивания устанавливается с помощью регулятора числа циклов движений рабочего столика механического встряхивателя (чаще всего 280 циклов/мин) или числа оборотов ме-

ханической мешалки (чаще всего 1560 об/мин). Отбор проб производится с помощью пробоотборника, вводимого через специальное отверстие в пробке реактора. Оптимальная длина и гибкость всасывающей части пробоотборника позволяет проводить операции по отбору проб без остановки перемешивания реакционной массы. Это очень важно, поскольку многие системы многофазные и равномерность распределения их компонентов по объему при прекращении перемешивания быстро нарушается. Последнее, как подтверждено на опыте негативно влияет на проводимый процесс и вносит серьезные ошибки в результате контроля методом отбора и анализа проб.

Используемые методики проведения эксперимента включает в себя следующие общие операции:

1. В реактор загружается определенное количество раствора йода и все необходимые добавки, после чего реакционная смесь термостатируется. По заданию добавки могут вводиться и по ходу окислительно-восстановительного процесса как едино разово, так и дробным путем. Поскольку их масса невелика, а используемые температуры не сильно отличаются от температур окружающей среды, нарушение температурного режима от таких вводов не наблюдалось.

2. По достижении и стабилизации заданной температуры металл аккуратно вводится в систему. В случае механического перемешивания лопастью мешалкой меняется лопасть из инертного пластика на лопасть из окисляемого металла или сплава. Иногда последние выполнены в виде накладок на обе (или одну) стороны лопасти из инертного пластика. При использовании перемешивания магнитной мешалкой остеклованное тело вращения заменялось на тело вращения с покрытием окисляемым металлом.

3. После ввода в систему металла включается встряхиватель, механическая или магнитная мешалка. Этот момент принимается за начало эксперимента.

4. По ходу процесса в фиксируемые моменты времени без остановки перемешивания производится отбор проб, которые сразу же анализируются на содержание  $J_2$  и йодидов. Интервалы между отборами проб коррелируются со скоростью протекания реакции.

5. Опыт считался законченным, когда концентрация окислителя становилась практически равной нулю, либо, в некоторых случаях, когда ее величина достигала определенного значения и не изменялась в течение промежутка времени, соизмеримого с длитель-

ностью проведенного до этого момента опыта. После этого перемешивание выключалось, разбиралась вся установка, проводился полный анализ конечной жидкой реакционной смеси и оценивалась величина поверхностных отложений соли. На основе полученных данных составлялся материальный баланс опыта.

6. Оставшаяся реакционная смесь переносится в специальную емкость для накапливания и последующего разделения с регенерацией (утилизацией) отдельных компонентов.

## Вариант 2

### Исследование кинетики растворения йодидов

Знание растворимости продуктов в дисперсионной среде позволяет быстро понять многие особенности протекания окислительно-восстановительного процесса, а также как рационально управлять им. В литературе также сведения очень малочисленны. Поэтому приходится получить их самостоятельно. При этом важно знать не только саму растворимость, но и характеристики процесса растворения в конкретных условиях.

Кинетику растворения йодидов в различных органических средах проводят на установке, представленной на рисунке 5.

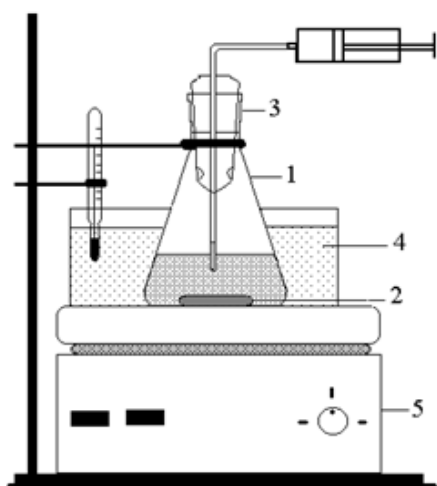


Рисунок 5 - Принципиальная схема установки перемешивания с помощью магнитной мешалки

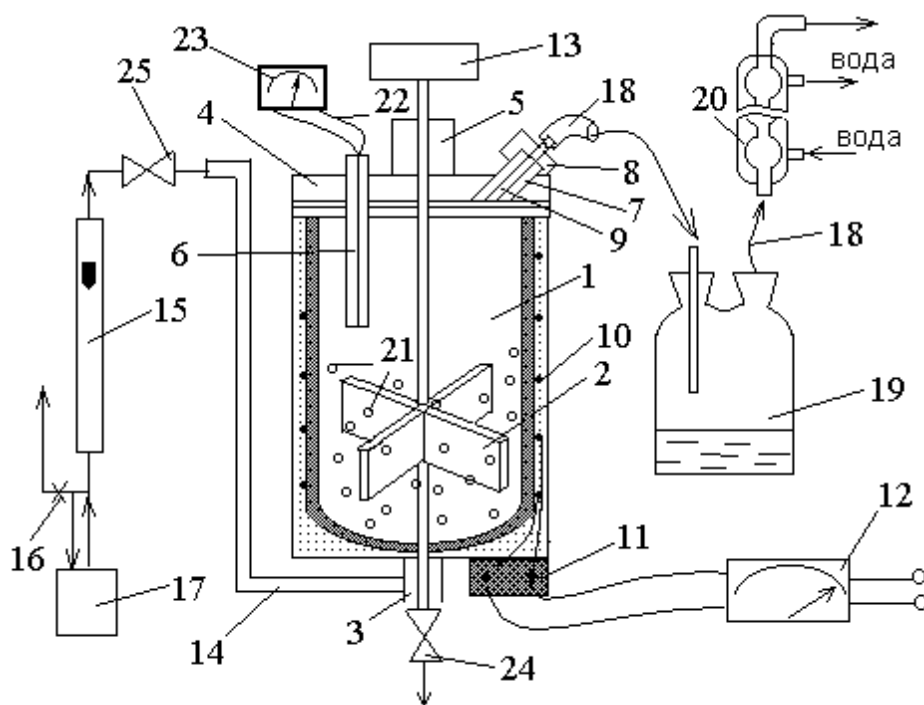
1 – реактор, 2 – тело вращения, 3 – крышка с отверстием для ввода пробирки, 4 – жидкостная баня, 5 – магнитная мешалка с регулируемым числом оборотов и подогревом

Растворимый йодид вводился после достижения заданной температуры. По ходу растворения отбираются пробы смеси, которые осветляются путем центрифугирования в течение 5 минут (4000 об/мин). После этого из осветленной фазы отбирают повторную пробу, которую анализируют на содержание в ней йодида соответствующим методом.

## Вариант 3

## Трибохимическое взаимодействие оксидов, гидроксидов и карбонатов поливалентных металлов с продуктами глубокого кислотного гидролиза жиров и масел для получения карбоксилатов металлов

Полученные в результате гидролиза жиров и растительных масел жирные кислоты, можно превратить в соли путем трибохимического взаимодействия последних с оксидами, гидроксидами и карбонатами поливалентных металлов. Так как интенсивное механическое перемешивание является необходимым условием такого процесса, в качестве базового реактора для осуществления требуемого превращения используется бисерная мельница, схема которой представлена на рис. 6.



- 1 – реактор; 2 – механическая мешалка; 3 – сливной патрубок; 4 – крышка реактора; 5 – сальниковая коробка; 6 – карман для термопары; 7 – загрузочный люк; 8 – крышка люка; 9 – газовый штуцер; 10 – нагревательный элемент; 11 – внешний кожух; 12 – ЛАТР; 13 – электродвигатель; 14 – подвод газа; 15 – ротаметр; 16 – запорный вентиль; 17 – воздуходувка; 18 – силиконовый шланг; 19 – сборник конденсата; 20 – обратный холодильник; 21 – стеклянный бисер; 22 – термопара; 23 – регистратор термопары; 24 – запорный кран; 25 – игольчатый вентиль

Рисунок 6 – Принципиальная схема установки для трибохимического превращения жирных кислот в соли поливалентных металлов

Методика проведения эксперимента: в реактор загружают бисер и расчетные количества кислот гидролиза, растительного масла или жира, растворителя и воды. Закручивают крышку загрузочного

люка и включают перемешивание. Через 20 минут перемешивание отключают. В систему вводят строго рассчитанные количества трибохимического катализатора и металлсодержащего реагента. Вновь включают перемешивание, а через 30-40 минут, т.е. по завершении превращения карбоновых кислот в соли металлов, – обогрев. Температурный режим процесса строго регламентирован и не допускает никаких отклонений.

Одновременно с температурой в реактор начинают подавать воздух, для отгонки летучих. Постепенно температуру в зоне реакции доводят до 120-155 °С и в таком режиме процесс ведут в течение ~2-х часов. За это время происходит восстановление ионов некоторых металлов, в частности  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{Co}^{2+}$ , а также  $\text{Mn}^{4+}$  в  $\text{Mn}^{2+}$  и параллельно завершается отгонка летучих.

Степень превращения исходных реагентов контролируется посредством отбора и анализа проб реакционной смеси через определенные промежутки времени.

#### Вариант 4

##### Поиск катализатора воздушной сушки олиф

Методика приготовления олиф, содержащих сиккативы на основе солей одного металла, предполагает, что в предварительно взвешенные на аналитических весах емкости для приготовления олиф вносятся расчетные количества пленкообразующего, после чего взвешивание повторяется. После определения массы пленкообразующего в емкость вводится строго рассчитанное в соответствии с заданием количество сиккатива и определяется его содержание. Параллельно готовятся все входящие в серию образцы олифы.

Последняя термостатируется в течение одного часа на водяной бане при температуре 95 °С, а затем ставится на естественное охлаждение и отстой на время не менее 12 часов. Далее, уже готовая олифа подвергается предусмотренным планом исследований испытаниям.

Для изучения влияния соотношения солей двух, трех и более металлов на скорость воздушной сушки и качество исследуемого покрытия, образцы готовятся путем смешения в определенных пропорциях олиф с растворенными солями одного металла. Так проводится получение олиф, с различными составами сиккативов при одинако-

вом общем содержании последних. Все операции проводятся на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой.

Работа над проверкой зависимости технологических характеристик лакокрасочных материалов от общей концентрации в них двойных и тройных сиккативов начинается с приготовления каталитической системы необходимого состава. Для этого после проведения необходимых расчетов в емкости на аналитических весах смешиваются базовый и модифицирующий сиккативы. После завершения взвешивания, для гомогенизации получаемого катализатора, емкость со смесью сиккативов термостатируется при температуре 100-120<sup>0</sup>С. Далее все операции по приготовлению олиф осуществляются, как и для сиккатива на основе одного металла.

Методика изучения изменения массы пленки олифы в процессе ее воздушной сушки предполагает, что на предварительно подготовленные, замаркированные механическим способом и взвешенные на аналитических весах подложки из очень тонкого и легкого материала (фольга, полимерная пленка и др.) равномерно наносятся пленки исследуемых образцов олиф, масса которых сразу же определяется путем начального взвешивания. Через определенные промежутки времени подложки с пленками взвешиваются на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Масса пленки находится как разница масс подложки с пленкой и собственно подложки.

Учет возможных погрешностей в работе весов осуществлялся с помощью эталонной подложки (без нанесенной на нее пленки олифы), которая взвешивалась каждый раз перед определением текущей массы покрытия. Незначительные расхождения показаний весов начального и текущего измерений массы эталонной подложки, учитывается в виде корректирующей поправки значений массы пленки. Если же разница была велика, то проводится поиск и устранение причины неправильной работы весов. В период между взвешиваниями пленки висят на крючках, закрепленных на натянутой струне.

Частота взвешиваний подложки с пленкой такая, чтобы каждый период воздушной сушки был надежно охарактеризован достаточным числом точек. Обычно, первые несколько суток масса пленки определяется не менее 3-х – 4-х раз ежедневно. Затем – один раз в день, далее – раз в неделю и наконец – раз в месяц.

Для исследования кинетики поглощения кислорода воздуха

пленкой покрытия в процессе ее воздушной сушки используется установка, схема которой приведена на рис. 7.

Пленка покрытия (11) помещается в эксикатор (1), куда во время работы циркуляционного насоса Патрикеева (2) подается воздух. Заданный расход газа контролируется по показаниям реометра (3) и регулируется степенью открытия запорного крана (10).

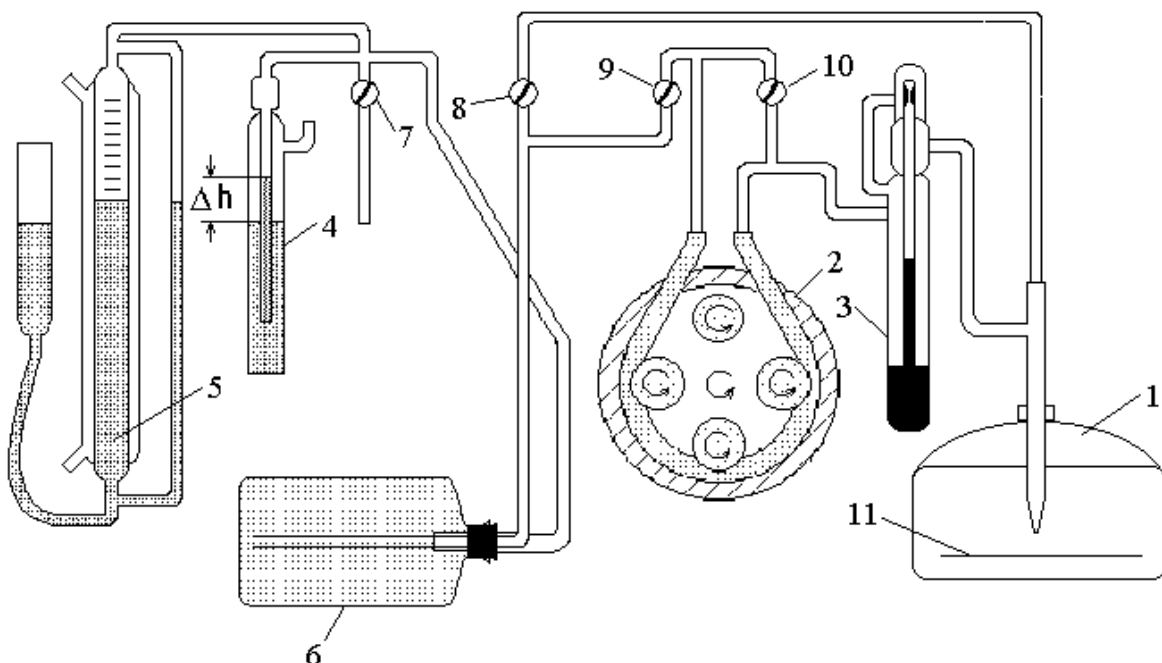


Рисунок 7 – Принципиальная схема установки для изучения кинетики поглощения кислорода в процессе воздушной сушки пленок покрытий

1 – герметичная емкость (эксикатор); 2 – циркуляционный насос Патрикеева; 3 – реометр; 4 – дифференциальный манометр; 5 – измерительная газовая бюретка; 6 – газовая емкость системы; 7 – запорный кран на выходе к источнику газа; 8 – 10 – регулировочные запорные краны; 11 – пленка исследуемого покрытия

Давление в газовом пространстве системы измеряется с помощью дифференциального манометра (4), имеющего свободный выход в атмосферу. Компенсация этого давления производится путем уменьшения газового объема бюретки (5) в результате соответствующего перемещения уравнительной склянки бюретки до совмещения уровней жидкости в подвижной и неподвижной частях, при этом добиваются  $\Delta h \rightarrow 0$  и в этот момент производят измерение  $\Delta V_i$ . При заполнении всего объема измерительной бюретки жидкостью выключить насос Патрикеева (2), открыть запорный кран (7) на источник газа и опустить уровень жидкости в бюретке (5) до нижней отметки, после

чего запустить работу установки вновь. Тем не менее, частого выполнения последней операции нужно избегать, выполняя предварительно соответствующие расчеты, а при невозможности последних путем постановки пробного эксперимента.

Основной запас газа в системе сосредоточен в емкости (6), одновременно выполняющей и роль буферной емкости.

Перед началом каждого эксперимента необходимо проверить герметичность системы, а также надежность работы насоса Патрикеева. Для получения кинетических кривых поглощения кислорода пленкой олифы в эксикатор помещают подложку с нанесенным на нее тонким слоем покрытия известной массы. Плотнo закрывают эксикатор, включают насос Патрикеева и этот момент принимают за начало воздушной сушки. Через определенные моменты времени снимают показания газовой бюретки (5), следя при этом за тем, чтобы уровень жидкостей в дифференциальном манометре был одинаковым.