

Министерство образования и науки Российской Федерации
Нижекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»)



УТВЕРЖДАЮ
Зам.директора по УР

Н.И.Никифорова

« 14 » 04 2021г

ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

по дисциплине:

Б1.В.03 «Общая химическая технология»

направление подготовки:

20.03.01 «Техносферная безопасность»

профиль подготовки:

«Безопасность технологических процессов и производств»

квалификация:

бакалавр

форма обучения:

очно-заочная, заочная

Нижнекамск, 2021г.

Составитель ФОС:
доцент кафедры НХС



Э.Н.Нуриева

ФОС рассмотрен и одобрен на заседании кафедры НХС
«24» марта 2021г., протокол № 8

Зав. кафедрой



Т.Б.Минигалиев

СОГЛАСОВАНО

Протокол № 6 заседания кафедры ПАХТ, реализующей подготовку основной образовательной программы от 29.03.2021г.

Зав. кафедрой



Д.Н.Латыпов

Эксперт:
Руководитель ООП, зав.каф.ПАХТ
НХТИ ФГБОУ «КНИТУ»



Д.Н.Латыпов

Перечень компетенций и индикаторов достижения компетенций с указанием этапов формирования в процессе освоения дисциплины

Компетенция: ПК 2 способен оценивать состояние условий труда на рабочих местах и оценивать основные техногенные опасности.

Индикаторы достижения компетенции:

ПК 2.1 знает факторы производственной среды и трудового процесса, основные вопросы гигиенической оценки и классификации условий труда, порядок проведения производственного контроля и специальной оценки условий труда, основные техногенные опасности, их свойства и характеристики, методы защиты человека и природной среды от опасностей; оценку риска реализации опасностей.

ПК 2.2 умеет применять методы сбора информации о состоянии условий труда, обосновывать необходимые мероприятия, делать заключения и выводы выбирать методы защиты от опасностей применительно к сфере своей профессиональной деятельности; определять зоны повышенного техногенного риска и зоны повышенного загрязнения; идентифицировать основные опасности; предвидеть возникновение техногенных рисков; применять на практике методы защиты человека и природной среды от опасностей.

ПК 2.3 владеет навыками обработки и анализа информации в области охраны труда, определения и прогнозирования зон повышенного техногенного риска и зон повышенного загрязнения.

Индикаторы достижения компетенции	Этапы формирования компетенции (указать все темы из РПД)				Наименование оценочного средства
	Лекции	Практические занятия, лабораторный практикум	Лабораторные занятия	Курсовой проект (работа)	
ПК 2.1	Тема 1, тема 2, тема 3, тема 4, тема 5.	Не предусмотрены	Тема 3.	Не предусмотрена	<i>Лабораторная работа. Коллоквиум, зачет с оценкой.</i>
ПК 2.2	Тема 1, тема 2, тема 3, тема 4, тема 5	Не предусмотрены	Тема 3.	Не предусмотрена	<i>Лабораторная работа. Коллоквиум, зачет с оценкой.</i>
ПК 2.3	Тема 1, тема 2, тема 3, тема 4, тема 5	Не предусмотрены	Тема 3.	Не предусмотрена	<i>Лабораторная работа. Коллоквиум, зачет с оценкой.</i>

4 – семестр – очно-заочная формы:

<i>Оценочные средства</i>	<i>Кол-во</i>	<i>Min-36 баллов</i>	<i>Max-60 баллов</i>
<i>Лабораторная работа</i>	<i>2</i>	<i>2*5=10</i>	<i>2*10=20</i>
<i>Коллоквиум</i>	<i>4</i>	<i>4*10=40</i>	<i>4*15=60</i>
<i>Конспект по СР</i>	<i>5</i>	<i>5*2=10</i>	<i>5*4=20</i>
<i>Итого</i>		<i>60</i>	<i>100</i>
<i>Зачет с оценкой</i>		<i>60</i>	<i>100</i>

Рейтинг по дисциплине

Итоговая сумма баллов с учетом успешной промежуточной аттестации	Оценка
от 87 до 100	Отлично (зачтено)
от 74 до 86	Хорошо (зачтено)
от 60 до 73	Удовлетворительно (зачтено)
ниже 60	Неудовлетворительно (не зачтено)

КРИТЕРИИ

оценки знаний студентов на зачете с оценкой (4 семестр)

Оценка	Критерии оценки индикаторов достижения при форме контроля: Зачет
Отлично (зачтено) (87-100 баллов)	Оценка «зачтено» выставляется студенту, если ответы на вопросы по темам дисциплины последовательны, логически изложены, допускаются незначительные недочеты в ответе студента, такие как отсутствие самостоятельного вывода, речевые ошибки и пр.
Хорошо (зачтено) (74-86 баллов)	Оценка «зачтено» выставляется студенту, если ответы на вопросы по темам дисциплины последовательны, логически изложены, допускаются незначительные недочеты в ответе студента, такие как отсутствие самостоятельного вывода, речевые ошибки и пр.
Удовлетворительно (зачтено) (60-73 баллов)	Оценка «зачтено» выставляется студенту, если ответы на вопросы по темам дисциплины последовательны, логически изложены, допускаются незначительные недочеты в ответе студента, такие как отсутствие самостоятельного вывода, речевые ошибки и пр.
Не удовлетворительно (не зачтено) (ниже 60)	Оценка «не зачтено» выставляется студенту, если студент не знает основных понятий темы дисциплины, не отвечает на дополнительные и наводящие вопросы преподавателя.

Комплект заданий для лабораторной работы
по дисциплине Б1.В.03 «Общая химическая технология»

4 семестр

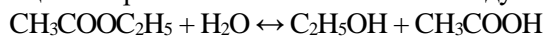
Лабораторная работа №1

**Определение константы скорости и энергии активации
реакции гидролиза этилацетата**

Цель работы:

1. Измерить константы скорости гидролиза этилацетата при различных температурах.
2. Рассчитать энергию активации реакции омыления этилацетата.
3. Рассчитать температурный коэффициент этой реакции.

Гидролиз (омыление) этилацетата протекает в соответствии со следующим уравнением:



Скорость этой реакции можно значительно увеличить за счет добавления к раствору соляной кислоты в качестве катализатора. Так как количество воды по сравнению с количеством этилацетата во много раз больше, эту реакцию рассматривают как реакцию, протекающую по уравнению первого порядка.

Концентрация этилацетата «а» в момент взятия первой пробы равна увеличению концентрации уксусной кислоты за время от первой до последней пробы, т. е. пропорциональна разности между количеством миллилитров едкого натра, пошедшего на титрование этих проб. Если на титрование первой пробы пошло b_1 мл NaOH , а на титрование последней пробы - b_∞ мл NaOH , то

$$a = m(b_\infty - b_1)$$

где m — коэффициент пропорциональности. Так же для концентрации этилацетата ($a - x$) ко времени t получим:

$$a - x = m(b_\infty - b_t)$$

где b_t - число миллилитров NaOH , пошедшее на титрование пробы, взятой через t мин после первой пробы.

Подставляя значения a и $(a - x)$ в уравнение (2), находим:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{m(b_\infty - b_1)}{m(b_\infty - b_t)} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{b_\infty - b_1}{b_\infty - b_t}$$

Множитель m в уравнении (16) сокращается. Для определения константы скорости реакции k нет необходимости вычислять значение концентрации этилацетата, а достаточно лишь знать количество NaOH в миллилитрах, пошедшее на титрование проб.

Оборудование и реактивы: термостаты с установленными температурами на 20, 30 и 40 град., три плоскодонные колбочки на 100 мл; шесть конических колбочек на 200 мл; кристаллизатор со льдом; пипетки на 2 мл; пипетка на 5 мл; бюретки на 50 мл; мерные цилиндры на 5 мл. Фенолфталеин; этилацетат; 1/20 н. раствор NaOH ; 0,2 н. раствор HCl .

Выполнение работы

В чистую сухую колбу (желательно с притертой пробкой) емкостью на 100 мл наливают 50 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты и помещают ее в термостат ($t = 20^\circ\text{C}$). Чтобы колба не всплывала, ее закрепляют в штативе. Когда раствор примет температуру термостата (через 10-15 мин), к нему приливают 5 мл этилацетата и, перемешав раствор, тотчас отбирают пипеткой 2 мл реакционной смеси; момент приливания этилацетата считают началом реакции. Колбу с оставшейся смесью плотно закрывают пробкой, чтобы эфир во время опыта не испарялся, и не вынимают из термостата в течение всего опыта.

Взятую пробу выливают из пипетки в другую колбу с 40—50 мл холодной воды (с температурой от 0 до 2°C) для торможения реакции омыления этилацетата. Холодная вода должна быть приготовлена заранее. Для этого в колбу Эрленмейера наливают 40—50 мл дистиллированной воды и ставят ее в сосуд со льдом за 15—20 мин до взятия пробы. Затем пробу титруют раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 10—15 сек. Если по каким-либо причинам титрование нельзя провести сразу же после приливания пробы в холодную воду, то колбу с пробой оставляют в сосуде со льдом. По количеству миллилитров раствора $NaOH$, пошедшего на титрование первой пробы, может быть определена точная концентрация соляной кислоты в растворе (C_1).

Следующие пробы отбирают пипеткой, не вынимая колбы из термостата, примерно через 15, 30, 50, 80 и 120 мин после начала реакции, т. е. после приливания эфира в колбу с соляной кислотой, и титруют, как указано выше. Время вливания проб в холодную воду точно фиксируют и принимают его за время взятия проб, так как можно считать, что реакция в пробе при охлаждении практически останавливается и, следовательно, концентрации вещества, найденные при анализе, будут соответствовать концентрациям их в реакционном сосуде в момент взятия пробы. Так как по мере течения реакции концентрация уксусной кислоты, образующейся при омылении эфира, увеличивается, то при титровании нужно быстро прилить такое количество раствора едкого натра, какое пошло на предыдущее титрование, а затем уже осторожно дотитровывать раствор.

Чтобы определить начальную концентрацию этил ацетата, необходимо оттитровать уксусную кислоту в пробе, взятой в конце реакции, когда весь эфир гидролизуеться, учитывая, что при большом избытке воды равновесие сильно сдвигается вправо и реакция омыления идет практически до конца. При комнатной температуре реакция практически заканчивается через 24 ч. Следовательно, для взятия последней пробы колбу с реакционной смесью надо вынуть из термостата и на следующий день оттитровать 2 мл раствора.

Однако реакцию омыления этилацетата можно ускорить. Для этого колбу закрывают пробкой с обратным холодильником и нагревают на водяной бане при температуре 70 - 80 °C в течение 30 мин. Нужно следить за тем, чтобы конденсация паров жидкости шла по возможности в нижней части холодильника и эфир не улетучивался из реакционной смеси. После охлаждения раствора проводят титрование 2 мл пробы и определяют C_0 .

Точно так же проводится опыт и при других температурах: 30°C и 40°C. Опыт при температуре 30 °C можно начать приблизительно через 30 - 50 мин, а опыт при 40 °C через 80 - 100 мин после начала опыта при температуре 20 °C. Промежутки времени между отбором отдельных проб нужно уменьшить, так как скорость реакции увеличивается с повышением температуры.

Полученные результаты анализов каждой пробы записывают в таблицу 1:

Таблица 1

Экспериментальные данные процесса гидролиза

№ проб	Время взятия пробы	Время от начала реакции, мин	Объем $NaOH$, затраченный на титрование, мл	Константа скорости реакции k

Обработка результатов эксперимента

Константы скорости реакции для различных моментов времени вычисляют по формуле:

$$k = 2,303 \frac{1}{t} \lg \frac{C_0}{C_t}$$

где C_0 - начальная концентрация этилацетата; C_t – концентрация этилацетата в момент времени t .

Затем находят среднее значение k . Аналогичные вычисления k проводят для каждого значения температур.

Таблица 2

Результаты экспериментальных данных

Температура опыта	Константа скорости реакции, $k_{\text{сред}}$	Температурный коэффициент скорости реакции, γ	Энергия активации, E_a
		$\gamma_{\text{сред}} =$	$E_{\text{сред}} =$

Среднее значение константы скорости реакции может быть найдено графически. Для этого уравнение (16) запишем следующим образом:

$$\lg(b_{\infty} - b_t) = \lg(b_{\infty} - b_1) - \frac{kt}{2,303}$$

Затем изобразите графически зависимость $\lg(b_{\infty} - b_t)$ от времени, откладывая эту величину по оси ординат, а время по оси абсцисс.

Время, мин	0	15	30	50	80
$(b_{\infty} - b_t)$					
$\lg(b_{\infty} - b_t)$					

Величина $k / 2,303$ будет равна тангенсу угла наклона прямой, проведенной через полученные таким образом точки, откуда $k = 2,303 \operatorname{tg} \alpha$. Величину $\operatorname{tg} \alpha$ получим из отношения противолежащего катета к прилежащему, исходя из графика зависимости.

Пользуясь средним значением констант скорости реакции при различных температурах, находим температурный коэффициент скорости реакции и энергии активации по формулам (13) и (15). Для каждой величины вычисляют по два значения и затем находят среднее из них.

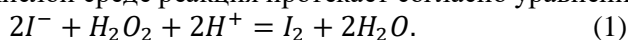
Содержание отчета

1. Представить краткую теоретическую справку по существу работы. Сравнить константы скорости, полученные при температуре 20, 30 и 40 °С.
2. Отметить изменение k в зависимости от температуры.
3. Рассчитать энергию активации, исходя из констант скорости при 30 - 40 °С.
4. Рассчитать температурный коэффициент в интервалах температур от 20 до 30 и от 30 до 40 °С.
5. Найти среднее значение γ (температурного коэффициента), представить графики изменения концентрации этилацетата во времени и константы скорости от температуры.

Лабораторная работа №2

Кинетика реакции окисления иодид-ионов пероксидом водорода (химические часы)

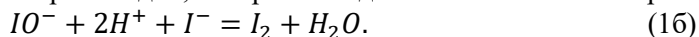
В водном растворе в кислой среде реакция протекает согласно уравнению:



Механизм реакции включает несколько стадий, первая из которых является лимитирующей:

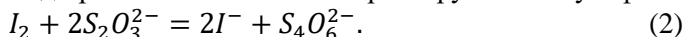


За ней следует вторая стадия, которая объединяет несколько быстрых реакций:



Кинетическое исследование проводится путем химического анализа образующегося молекулярного иода. Титрование избытком раствора тиосульфата натрия осуществляется внутри реакционного сосуда – метод внутреннего титрования. В точке эквивалентности раствор приобретает голубую окраску из-за образования соединения йода с крахмалом. Голубой цвет возникает внезапно и сразу, через строго определенный период времени. Поэтому целая серия таких реакций известна под названием «химические» или «йодные» часы.

Образующийся йод практически мгновенно реагирует с тиосульфатом:



Концентрация свободного йода очень мала. Время, прошедшее от момента добавления к раствору определенного количества тиосульфата до момента появления голубой окраски, равно времени расходования эквивалентного количества пероксида водорода в реакции с йодид-ионами. Как видно, йодид-ионы регенерируются при титровании. Поэтому концентрация I^- в ходе опыта не изменяется и равна начальной.

В кислотном буферном растворе кинетическое уравнение дается выражением:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k'[H_2O_2] \cdot [I^-]^\alpha. \quad (3)$$

Здесь k' – константа скорости, α – порядок реакции по йодид-ионам. Поскольку $[I^-] = \text{const}$, то, объединяя k' с $[I^-]^\alpha$, получим:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2], \quad (4)$$

где k – константа скорости псевдопервого порядка,

$$k = k' \cdot [I^-]^\alpha. \quad (5)$$

Из уравнения (4) после интегрирования получим выражение для k :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[H_2O_2]^0}{[H_2O_2]}, \quad (6)$$

где $[H_2O_2]^0$ – начальная концентрация.

Обозначим V^∞ – объем раствора $Na_2S_2O_3$, пошедшего на титрование всего йода, а V – объем, израсходованный к моменту времени t . Тогда k можно рассчитать по формуле:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V^\infty}{V^\infty - V}, \quad (7)$$

поскольку $V^\infty \sim [H_2O_2]^0$ и $V^\infty - V \sim [H_2O_2]$.

Целью работы является определение констант k , k' и порядка реакции по йодид-ионам α . Если опыт проводят при двух температурах, то рассчитывают энергию активации

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k'_1}{k'_2}, \quad (8)$$

где k'_1 и k'_2 – константы скорости при температурах T_1 и T_2 .

Выполнение опытов и расчеты

В небольшую колбочку налить $0,05$ н раствор H_2O_2 . В тщательно вымытый стакан емкостью 250 мл влить раствор NaI (или KI), 5 мл 2 н H_2SO_4 и столько воды, чтобы после приливания раствора H_2O_2 объем реакционной смеси был равен 100 мл. Объемы растворов NaI (KI) и H_2O_2 задаются преподавателем. Отметить температуру опыта.

Укрепить над стаканом бюретку с $0,05$ н раствором $Na_2S_2O_3$, прилить 1 мл титранта и добавить 5 капель 1% раствора крахмала. Затем влить в стакан H_2O_2 . Смесь тщательно перемешать. В момент вливания H_2O_2 включить секундомер. При появлении стойкого синего окрашивания заметить время, быстро добавить 1 мл $Na_2S_2O_3$ – вторую порцию – и, тщательно перемешав раствор, записать время появления окраски.

Такие операции повторить $6-8$ раз при включенном секундомере; перемешивание секундомера должно быть быстрым и интенсивным, тщательность должна быть проявлена и при добавлении 1 мл $Na_2S_2O_3$. Делать это надо одинаковым образом на протяжении всего опыта. Нужно постоянно следить за реакционным сосудом, так как окраска появляется внезапно. Нельзя пропускать время добавления очередной порции титранта. Чтобы лучше отличить окраску раствора, рекомендуется ставить стакан на белую бумагу.

При комнатной температуре реакция идет до конца довольно долго. Для нахождения V^∞ – суммарного объема раствора $Na_2S_2O_3$, пошедшего на титрование, реакцию ускоряют, добавляя 5 капель катализатора – насыщенного раствора молибдата аммония. Выделившийся йод оттитровывают, отсюда находят V^∞ . Титрование ведут только до обесцвечивания раствора. Не следует добиваться обесцвечивания осадка йодкрахмального комплекса, так как это может привести к «перетитрованию».

Данные опыта и результаты расчетов заносят в таблицу:

Таблица

Кинетика окисления йодид-ионов пероксидом водорода

Концентрация раствора NaI _____ моль/л
 Объем $0,05$ н раствора H_2O_2 _____ мл
 Температура опыта _____ $^{\circ}C$
 Общий объем $0,05$ н раствора $Na_2S_2O_3$, V^∞ _____ мл

№ п/п	Объем V $0,05$ н раствора $Na_2S_2O_3$, мл	Время t от начала реакции до момента появления окраски, с	$V^\infty - V$, мл	$\ln(V^\infty - V)$	Константа скорости k , c^{-1}

Расчет k ведут по формуле (7), а также графически – на основании зависимости $\ln(V^\infty - V)$ от t (по наклону графика). Вычисляют k_{cp} , абсолютную и относительную ошибку.

Второй опыт проводят с вдвое меньшей или вдвое большей концентрацией I^- . Общий объем раствора (100 мл) и температура остаются прежними. Определяют константу скорости k , затем рассчитывают α – порядок реакции по йодид-иону. Вычисления проводят по формуле:

$$\alpha = \frac{\lg k^{(2)} - \lg k^{(1)}}{\lg [I^-]^{(2)} - \lg [I^-]^{(1)}}, \quad (9)$$

где индексы (1) и (2) обозначают номер опыта. Формула (9) легко получается из формулы (5). Найденное значение α округляют до ближайшего целого положительного числа и принимают его в качестве параметра кинетического уравнения (3). Константу скорости k' вычисляют по уравнению (5) и, учитывая α , указывают ее размерность.

Изменяют температуру опыта на 10 °С и проводят опыт. Определяют k и k' . Энергию активации рассчитывают по формуле (8).

В заключение следует сделать ряд замечаний:

1. Йод, образовавшийся в реакции (1), реагирует с пероксидом водорода с выделением кислорода: $H_2O_2 + I_2 = 2H^+ + 2I^- + O_2$. Протекание этой побочной реакции является нежелательным. Чтобы она не искажала кинетику, добавление тиосульфата натрия в раствор необходимо проводить сразу же после появления голубой окраски.

2. Изменение концентрации реагентов за счет увеличения объема раствора в результате добавления 6-8 мл $Na_2S_2O_3$ мало и при необходимости может быть учтено.

Оборудование и посуда

Стакан на 250 мл
Колба на 50 мл
Мерный цилиндр на 100 мл
Бюретка на 20 мл
Мерный цилиндр на 10 мл
Секундомер

Реактивы

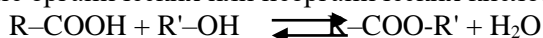
0,1 н раствор NaI (KI) – до 100 мл
2 н раствор H_2SO_4 – 5 мл
0,05 н раствор H_2O_2 – до 20 мл
1% раствор крахмала – 0,2 мл
0,05 н раствор $Na_2S_2O_3$ – до 20 мл
Насыщенный раствор молибдата аммония – 0,2 мл

Лабораторная работа №3

Исследование кинетики гомогенных реакций

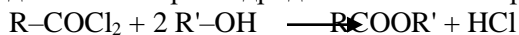
Цель работы: Экспериментальное изучение закономерностей реакции хлорангидрида бензойной кислоты с гептиловым спиртом с образованием сложного эфира, составление кинетического уравнения процесса.

Важнейшая реакция получения сложных эфиров - реакция этерификации: обратимое взаимодействие органических или неорганических кислот со спиртами:



Другие способы получения сложных эфиров:

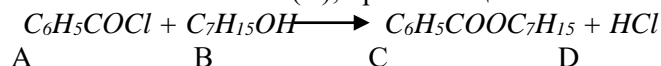
– взаимодействие хлорангидридов кислот со спиртами:



– взаимодействие ангидридов кислот со спиртами:



Объектом исследования в данной работе является процесс ацилирования гептилового спирта (В) хлорангидридом бензойной кислоты (А), протекающий по схеме:



Сложные эфиры карбоновых кислот применяются в качестве растворителей, гидравлических жидкостей, смазочных масел, пластификаторов и мономеров. Технологические процессы синтеза сложных эфиров можно разделить на две главные группы:

- жидкофазные процессы некаталитические или гомогенно-каталитические, в которых химическая реакция совмещена с процессом разделения.

- гетерогенно-каталитические реакции в жидкой или газовой фазе, осуществляемые в проточных аппаратах без совмещения с разделительными процессами.

Процессы первой группы являются традиционными и наиболее распространенными в технологии этерификации.

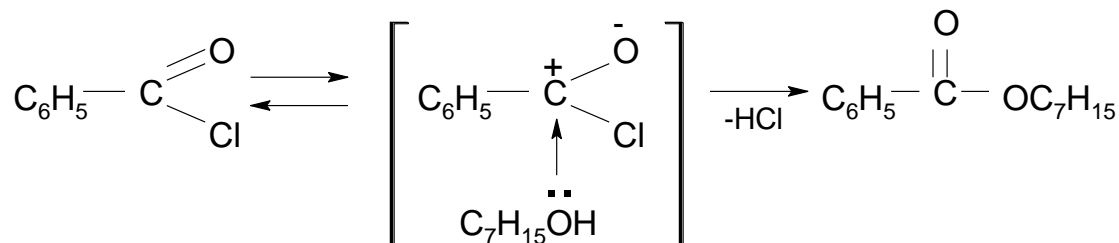
1. Механизм реакции этерификации

Реакция этерификации кислот спиртами относится к обратимым процессам. Обратная реакция называется гидролизом сложных эфиров.

Этерификацию спиртов кислотами можно осуществлять без катализатора, но реакция медленная, требуется высокая температура (200–300 °С). В присутствии кислотных катализаторов этерификация и гидролиз протекают при 70–150 °С. В качестве катализатора применяют, как правило, минеральные кислоты (H₂SO₄, HCl).

Получение сложных эфиров при взаимодействии хлорангидридов кислот и спиртов находит широкое применение в основном в лабораторной практике, поскольку эта реакция необратима, в отличие от этерификации карбоновых кислот спиртами. Выделяющийся при этом хлористый водород можно выводить из сферы реакции, или поглощать каким-либо основанием, например, гидроксидом натрия.

Реакция происходит в результате нуклеофильной атаки спирта на атом углерода карбонила хлорангидрида кислоты. Образующийся при этом комплекс быстро теряет хлористый водород, давая сложный эфир RCOOR' :



2. Кинетика реакции этерификации

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается основным законом кинетики в виде уравнения:

$$\mathcal{G}_r = k \cdot \prod_{i=1}^m C_i^n \quad (1)$$

где k – константа скорости реакции;

C_i – концентрация i -го реагента;

m – количество реагентов;

n – порядок реакции по i -му реагенту.

Порядок реакции является эмпирической величиной. Порядок реакции по i -му реагенту называется частным порядком. Он численно равен показателю степени, с которым концентрация i -го реагента входит в уравнение скорости реакции. Общий порядок реакции равен сумме частных порядков реакции по всем реагентам. Так как

$$C_i = C_{i,0} \cdot (1 - X_i), \quad (2)$$

где $C_{i,0}$ – начальная концентрация i -го реагента, а X_i – степень превращения i -го реагента, то скорость реакции можно выразить через степень превращения:

$$\mathcal{G}_r = k \cdot \prod_{i=1}^m C_{i,0}^n (1 - X_i)^n \quad (3)$$

Реакция этерификации является реакцией второго порядка, кинетическое уравнение имеет вид:

$$\mathcal{G}_r = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (4)$$

Исследование кинетики гомогенных жидкофазных процессов проводят, в основном, в реакторах периодического действия – РИС-П. При этом задача сводится к экспериментальному определению функций зависимости концентрации или степени превращения от времени и последующему их анализу. На практике используют интегральный и дифференциальный методы определения порядка реакции и анализа кинетических данных.

Интегральный метод удобен для анализа простых кинетических уравнений, описывающих элементарные реакции, и заключается в следующем:

1. Предполагают механизм реакции и находят соответствующее уравнение скорости. Это уравнение в соответствии с основным законом кинетики в системе с постоянным объемом имеет вид:

$$\frac{dX_i}{d\tau} = kf(X_i) \quad \text{или} \quad \pm \frac{dC_i}{d\tau} = kf(C_i) \quad (5)$$

2. После разделения переменных и интегрирования уравнения получают:

$$F(X_i) = \int_{X_{i0}}^{X_i} \frac{dX_i}{fX_i} = k \int_{X_{i0}}^{X_i} d\tau = k \cdot \tau \quad (6)$$

Если интеграл $F(X_i)$ трудно найти аналитически, используют графический метод. Он сводится к определению площади под кривой в координатах (рис.3.1):

$$\frac{1}{f(X_i) - X_i} \quad (7)$$

3. Строят график в координатах $F(X_i) - \tau$ (рис. 2). Если он является прямой линией, то принятое уравнение согласуется с экспериментальными данными.

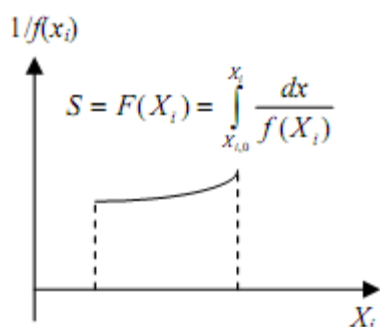


Рис.1. Графическое интегрирование кинетического уравнения

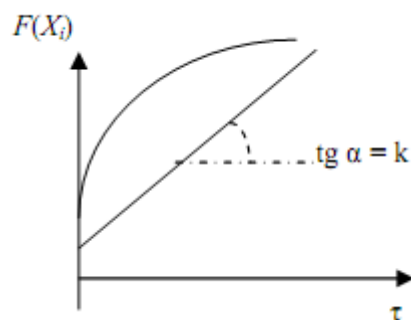


Рис.2. Проверка кинетического уравнения интегральным методом

4. Если экспериментальные точки не ложатся на прямую, необходимо исследовать другие уравнения (1-го, 2-го и 3-го порядков), пока не будет получено удовлетворительное соответствие.

Дифференциальный метод заключается в непосредственной проверке дифференциальной формы кинетического уравнения. Программу экспериментов в этом случае надо планировать так, чтобы сразу получить полную форму кинетического уравнения:

1. На основе предполагаемого механизма реакции выбирают кинетическое уравнение:

$$\pm dC_i/d\tau = k f(C_i) \quad (8)$$

2. По экспериментальной кривой в координатах $C_i - \tau$ графическим дифференцированием находят $dC_i/d\tau$ в различные моменты времени и соответствующие этой скорости (v_r) концентрации реагирующих веществ (C_i).

3. Составляют таблицу значений концентраций исходных реагирующих веществ и производной $dC_i/d\tau$ через определенные интервалы времени.

4. Строят график зависимости $dC_i/d\tau - f(C_i)$. Если получают прямую, проходящую через начало координат, то уравнение скорости соответствует экспериментальным данным (рис. 3.3).

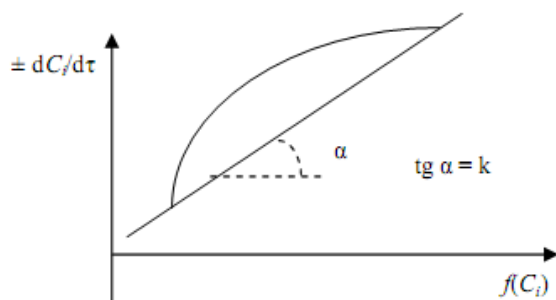


Рис.3. Проверка кинетического уравнения дифференциальным методом

5. Если график в координатах $dC_i/d\tau - f(C_i)$ не является прямой, следует рассмотреть другое кинетическое уравнение.

3. Определение порядка реакции

Для того чтобы определить общий порядок реакции, надо взять реагенты в стехиометрическом отношении. Для определения частного порядка по реагенту А второй реагент В берется в таком избытке, чтобы изменением его концентрации в ходе опыта можно было пренебречь. При этом общий порядок и порядок реакции по данному реагенту можно рассчитать по зависимости начальной скорости от начальной концентрации реагента А, или метод, основанный на зависимости, изменяющейся во времени скорости реакции от текущей концентрации реагента А.

1. При использовании первого метода – проводят при постоянной температуре серию опытов с различными исходными концентрациями реагентов и построив логарифмическую анаморфозу

$$\ln v_{r,0} = \ln k + n \cdot \ln C_{A,0} \quad (9)$$

по наклону прямой находят порядок реакции.

2. При применении второго метода – для нахождения порядка реакции определяют в различные моменты времени скорость реакции и концентрацию реагента А (рис.4), и, построив логарифмическую анаморфозу в соответствии с уравнением 13

$$\ln v_r = \ln k + n \cdot \ln C_A, \quad (10)$$

по наклону прямой находят порядок реакции.

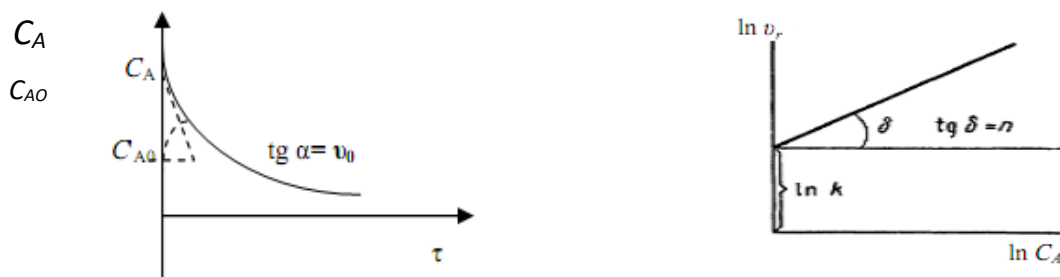


Рис.4. Определение начальной скорости и порядка реакции при переменных начальных концентрациях реагента А.

4. Расчет термодинамических функций

Термодинамика реакций не зависит от механизма, имеет значение лишь степень превращения веществ. Термодинамические величины, обычно, вычисляются на основании измерений температурной зависимости скорости реакции по уравнению Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (11)$$

где k – константа скорости реакции при температуре T ;

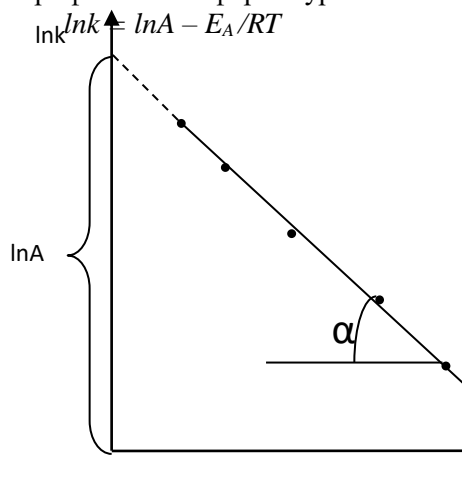
E_A – энергия активации;

A – частотный фактор Аррениуса, характеризует вероятность того, что при столкновении молекул исходных веществ произойдет разрыв старых и образование новых связей;

R – газовая постоянная.

Если известны три и более константы скорости реакции, определенные при различных температурах, можно рассчитать энергию активации переходного состояния и частотный фактор Аррениуса.

Для этого удобно пользоваться графическим методом (рис.3.5), вытекающим из логарифмической формы уравнения Аррениуса:



$$\text{tg } \alpha = -\frac{E}{R}$$

Рис.5. Определение энергии активации по экспериментальным данным

Определив энергию активации (E_A) и вычислив частотный фактор Аррениуса (A), рассчитывают термодинамические характеристики реакции в стандартных условиях:

ΔH°_T – энтальпия активации или тепловой эффект реакции:

$$\Delta H^\circ = E^\circ_A - RT \quad (12)$$

она, обычно, равна или близка к разности ΔE внутренних энергий исходных и конечных веществ;

ΔS°_T – энтропия активации, энтропия является термодинамической мерой статистической вероятности системы; ее можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta S^\circ_T = 4,576 \lg (A/T) - 49,21 \quad (13)$$

ΔG°_T – изобарно-изотермический потенциал или энергия Гиббса, характеризует вероятность протекания реакции:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (14)$$

5. Составление полного кинетического уравнения реакции

Определив порядок исследуемой реакции, найдя константу скорости и вычислив энергию активации, получают полное кинетическое уравнение:

$$g_r = Ae^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot C_A^n \quad (15)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная установка для исследования кинетики реакции ацилирования спиртов хлорангидридом бензойной кислоты представлена на рис. 4.

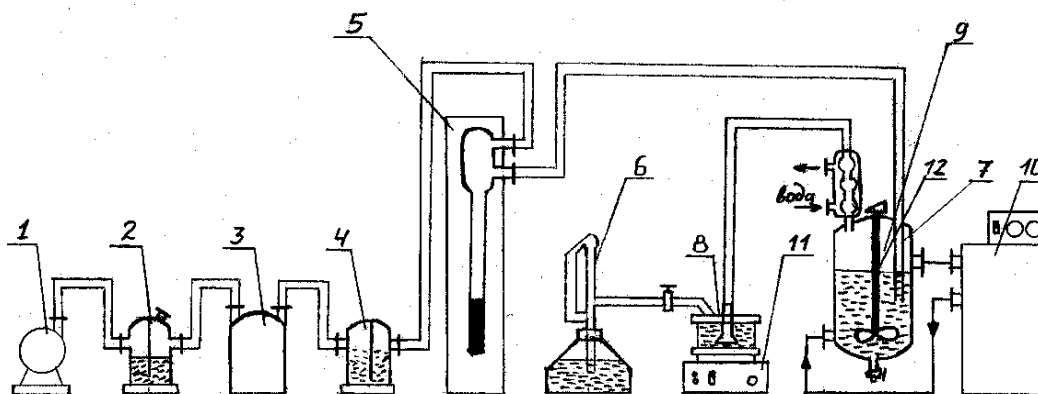


Рис. 4. Схема лабораторной установки для исследования кинетики реакции ацилирования спиртов хлорангидридом бензойной кислоты

1- воздушная подушка, 2- склянка Тищенко; 3- склянка Вульфа; 4- склянка Тищенко; 5- реометр; 6- бюретка; 7- барботёр; 8- стакан; 9- реактор; 10- термостат; 11- магнитная мешалка; 12- мешалка.

Методика проведения эксперимента

Перед началом эксперимента необходимо получить задание у преподавателя. Исходные данные для исследования кинетики представлены в таблице 1.

Таблица 1

Исходные данные по загрузке реагентов

Номер	$n_{A,0}$ моль	$n_{B,0}$ моль	m_A г	m_B г	V_A мл	V_B мл	V_p мл	$V_{общ}$ мл	$C_{A,0}$ моль/л
1	0,15	0,15					60		
2	0,14	0,14					60		
3	0,13	0,13					60		
4	0,12	0,12					60		
5	0,11	0,11					60		
6	0,10	0,10					60		
7	0,09	0,09					60		

8	0,08	0,08					60		
9	0,07	0,07					60		
10	0,06	0,06					60		

После получения задания, используя значения молярных масс и плотностей исходных реагентов, приведенных в табл. 4.2, рассчитывают загрузки исходных реагентов в мл, общий объем реакционной смеси и концентрацию хлорангидрида бензойной кислоты по уравнению (4).

Таблица 2

Физико-химические свойства реагентов

Вещество	A	B
$M_r, \text{г/моль}$	140,52	116,21
$\rho, \text{г/см}^3$	1,212	0,8219

$$C_{A,0} = \frac{n_{A,0} \cdot 1000}{V_{\text{общ}}}; \quad (4)$$

После проверки правильности расчёта приступают к выполнению эксперимента. Эксперимент проводят в следующей последовательности:

1. Расчетное количество спирта загружают в колбу, добавляют 30 мл ксилола.
2. Колбу со спиртом помещают в термостат 10 на 10-15 минут для нагревания до температуры реакции.
3. Градуированной пробиркой отмеряют расчетное количество хлорангидрида бензойной кислоты, переливают в колбу, добавляют 30 мл ксилола и перемешивают.
4. Вынув барботёр 7 из реактора 9, аккуратно с помощью воронки заливают хлорангидрид бензойной кислоты в реактор. Барботёр вставляют на место.
5. В стакан 8 заливают 300 мл воды.
6. Из бюретки 6 добавляют в стакан 8 4 мл 0,1Н раствора КОН и 4-5 капель спиртового раствора фенолфталеина. Включают магнитную мешалку 11.
7. По истечении 10-15 минут вынимают колбу со спиртом из термостата 10 и аккуратно заливают её содержимое в реактор (см. п. 4).
8. Быстро включают секундомер, воздухоподувку 1 и мешалку 12;
9. При обесцвечивании раствора в стакане 8 записывают показания секундомера.

ВНИМАНИЕ!

СЕКUNДОМЕР И ВОЗДУХОДУВКУ НЕ ВЫКЛЮЧАТЬ

10. Приливают новую порцию раствора 0,1 Н КОН (4 мл) и фиксируют время следующего обесцвечивания раствора.

11. Эксперимент продолжают до прекращения обесцвечивания раствора в стакане 8.

12. Результаты заносят в таблицу 3.

Таблица 3.

Зависимость концентрации хлорангидрида бензойной кислоты (C_A) от времени

№	$V_{\text{КОН}}, \text{мл}$	$\tau, \text{с}$	X_A	$C_A, \text{моль/л}$	K	$K_{\text{ср}}$

Обработка экспериментальных данных

Расчет порядка реакции

1. Рассчитывают степень превращения хлорангидрида бензойной кислоты (A). Т.к. количество молей выделившегося хлороводорода равно количеству молей прореагировавшего хлорангидрида бензойной кислоты, то

$$X_A = \frac{V_T}{V_{\text{общ}}};$$

V_T - текущий объем раствора 0,1 Н КОН, расходуемый на нейтрализацию хлороводорода, получаемый сложением с предыдущим объемом: 4, 8, 12 мл и т.д.

$V_{\text{общ}}$ - общий объем раствора 0,1 Н КОН, пошедший на эксперимент, мл.

2. Определяют текущую концентрацию C_A , рассчитав степень превращения X_A ,

$$C_A = C_{A,0} (1 - X_A)$$

и строят по полученным данным графическую зависимость $C_A = f(\tau)$ (рис. 1)

3. Определяют k – константу скорости:

$$k = 1/\tau \cdot (1/C_A - 1/C_{A,0}),$$

где C_A и $C_{A,0}$ – текущая и начальная концентрации;
 τ – время в минутах.

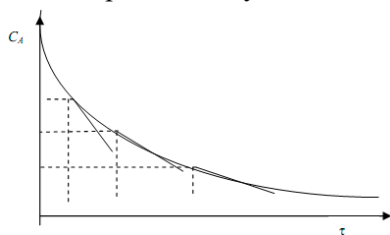


Рис. 5. Зависимость концентрации реагента А от времени реакции

4. Рассчитывают порядок реакции графическим методом, как описано в подразделе 3.3.

Для этого рассчитывают и вносят в табл. 4 следующие величины:

Таблица 4

Данные для расчёта общего порядка реакции

номер	τ , с	C_A , моль/л	$\ln(C_A)$	ΔC_A , моль/л	$\Delta \tau$,	v , моль/л·с	$\ln(v)$	n
1								
2								
3								
4								

1. На кинетической кривой (рис. 4.2) выбирают 4–5 точек и проводят касательные.

2. Рассчитывают скорости реакции по веществу А в соответствующий момент времени по тангенсам угла наклона касательных $v_r = dC_A/d\tau$ или приближенно

$$v_r = \Delta C_A / \Delta \tau;$$

3. Рассчитывают логарифмы $\ln C_A$ и $\ln v_r$;

4. Строят график зависимости $\ln C_A$ от $\ln v_r$ и по тангенсу угла определяют порядок реакции.

Расчёт активационных параметров реакции

1. Провести три опыта при различных температурах (задаётся преподавателем) и рассчитать значения K в соответствии с п.п. 1-3.

2. Рассчитать значения логарифмов K и обратных температур $1/T$. Построить график зависимости $\lg K - 1/T$ и по тангенсу угла наклона определить энергию активации $E_{акт}$.

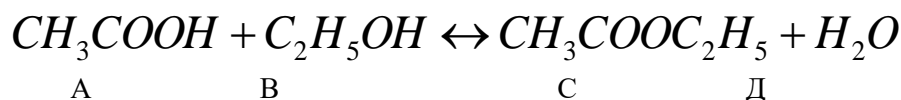
3. По найденному значению энергии активации рассчитывают энтальпию реакции (ΔH^0_T) по уравнению (3.12), энтропию реакции (ΔS^0_T) по уравнению (3.13) и изобарно-изотермический потенциал (ΔG^0_T) по уравнению (3.14).

4. Записывают полученное кинетическое уравнение (см. уравнение 3.15).

Лабораторная работа №4 «Экспериментальное определение химического равновесия в гомогенных системах и термодинамический анализ химических процессов»

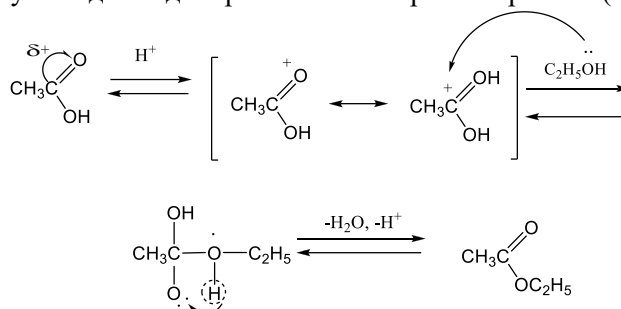
Цель работы: Экспериментальное изучение закономерностей обратимых реакции на примере этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом, и расчет основных термодинамических показателей химического процесса.

В качестве объекта исследования предлагается реакция этерификации уксусной кислоты этиловым или изопропиловым спиртом.



Эта реакция при комнатной температуре протекает медленно. Поэтому её проводят при 70 – 90° в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора. В этих условиях она заканчивается в течение 2 – 3 ч. Каталитическое действие соляной кислоты состоит в том, что она активирует молекулу карбоновой кислоты. Уксусная кислота протонируется по атому кислорода карбонильной группы (атом кислорода имеет неподеленную пару электронов, за счет которой

присоединяется протон). Протонирование приводит к превращению частичного положительного заряда на атоме углерода карбоксильной группы в полный, к увеличению его электрофильности. Резонансные структуры (в квадратных скобках) показывают делокализацию положительного заряда в образовавшемся катионе. Молекула спирта за счет своей неподеленной пары электронов присоединяется к активированной молекуле кислоты. Протон от остатка спирта перемещается к гидроксильной группе, которая при этом превращается в “хорошо уходящую” группу H_2O . После этого отщепляется молекула воды с одновременным выбросом протона (возврат катализатора)



Чтобы низкокипящие вещества, участвующие в реакции, не улетучивались при нагревании, реакцию проводят в реакторе, снабжённом обратным холодильником. Теплота реакции образования этилацетата очень мала, и поэтому константа равновесия этой реакции, как это следует из уравнения Вант – Гоффа и, как было показано рядом экспериментальных исследований, практически не зависит от температуры. За изменением состава смеси следят по изменению в ней суммарной концентрации кислоты в течение реакции. Изучение равновесия реакции осуществляется измерением скоростей прямой реакции. За изменением концентрации реагирующих веществ следят до тех пор, пока не наступит равновесие.

Принимая во внимание, что равновесная степень превращения уксусной кислоты A равна X , то при достижении конечной цели, т.е. образования уксуснопропилового или уксусноэтилового эфира и в итоге установления равновесного состояния на 0,5 моль введённой в реакцию уксусной кислоты равновесная смесь будет содержать:

- | | |
|---|------|
| (0,5- X) моль CH_3COOH | (A), |
| (0,5- X) моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | (B), |
| X моль – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{CH}_3$ | (D), |
| X моль – H_2O | (C). |

Всего в равновесной смеси будет 1 моль реагентов. Мольные доли реагирующих веществ в равновесном состоянии будут равны

$$\begin{aligned}
 N_A &= 0,5(1 - X^*), \\
 N_B &= 0,5(1 - X^*), \\
 N_D &= X^*, \quad N_C = X^*.
 \end{aligned}$$

Тогда константа равновесия проводимой реакции этерификации уксусной кислоты этиловым или изопропиловым спиртом будет равна

$$K_N = \frac{X^{*2}}{0,25(1 - X^*)^2}$$

При определении равновесной степени превращения X^* в ходе работы экспериментально определяет как функцию от времени $X = f(\tau)$, т.е. равновесие в системе наступит тогда, когда степень превращения уксусной кислоты не будет определяться во времени $X = f(\tau)$.

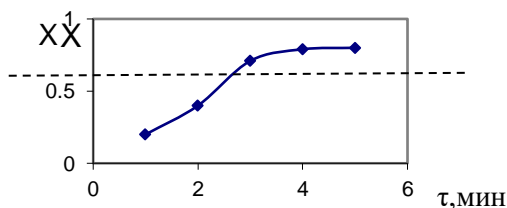


Рис. 3.1 Изменение степени превращения уксусной кислоты во времени

Для проведения эксперимента используют трёхгорлый реактор, снабженный термометром, обратным холодильником, мешалкой и обогревающим приспособлением. В реактор помещают 0,5 моль ледяной уксусной и 0,01 моль концентрированной соляной кислоты и нагревают в течение 10 минут в термостате или водяной бане с термопарой. За это время отдельно термостатируют до

заданной температуры этиловый (изопропиловый) спирт. После истечения 10 минут, спирт помещают в реактор и включают мешалку и сразу отбирают 1мл реакционной массы и переносят в колбу с холодной водой и титруют 0,5 н. NaOH в присутствии фенолфталеина. Последующие пробы берут через каждые 10 минут и также титруют. Процесс считается завершенной, когда на титрование двух последних проб взятых из реактора, пойдет одинаковое количество щелочи, т.е. система становится равновесной. Результаты исследований заносят в таблицу 3.1.

Обработка результатов эксперимента

Таблица 3.1

Результаты экспериментальных исследований

Номер пробы	V_{NaOH} , мл	τ , мин.	Степень превращения, X
1			
2			
3			
4			
5...			

Степень превращения уксусной кислоты определяется по уравнению

$$X = \frac{V_1 - V_k}{V_1},$$

где V_1 - объем 0,5н NaOH, пошедший на титрование первой пробы;

V_k – объем 0,5н NaOH, пошедший на титрование пробы за время τ .

ЗАДАНИЕ

1. По экспериментальным данным рассчитать степень превращения для каждой взятой пробы.

2. На основании экспериментальных данных построить графическую зависимость функции $X = f(\tau)$ и определить равновесную степень превращения. Рассчитать для исследуемой реакции экспериментальную константу равновесия по уравнению и равновесный состав реагирующих веществ.

3. Рассчитать константу равновесия по термодинамическим данным (уравнение 2.20) и сравнить с экспериментальной константой равновесия.

4. Сделать вывод о вероятности протекания исследуемой реакции в прямом или обратном направлении и отметить все условия, которые позволят увеличить выход целевого продукта.

Лабораторная работа №5 «Исследование кинетики реакции металлов с кислотами»

Цель работы: Экспериментальное изучение закономерностей топочимических процессов на примере реакции алюминия или цинка с кислотами при различных температурах.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для осуществления данного процесса в стаканы загружают 25 мл 7% раствора HCl или H_2SO_4 . Затем вносят предварительно очищенный наждачной бумагой или раствором щелочи, взвешенный кусочек металла (0,5 - 2 гр.) на стеклянной палочке с ситообразным наконечником и начинают отсчет времени. Через определенные промежутки времени (по заданию преподавателя) стеклянную палочку с металлом вынимают из стакана, промывают холодной дистиллированной водой, высушивают на фильтровальной бумаге и взвешивают на аналитических весах. После извлечения металла из раствора кислоты останавливают секундомер и, взвесив его, помещают обратно в стакан, включают секундомер и продолжают отсчет времени.

Внимание: показание секундомера не обнуляют.

Для исследования влияния температуры эксперимент проводят при различных температурах (по заданию преподавателя). Результаты эксперимента записывают в таблицу 1.

4. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Таблица 1.

Результаты экспериментальных исследований

№ опыта	T , °C	τ , мин	m_{Me}	$m_{0\text{Me}}$	τ_n , мин	$\frac{\tau}{\tau_n}$	X_{Me}
---------	----------	--------------	-----------------	------------------	----------------	-----------------------	-----------------

1							
2							
3							
...							

Определение лимитирующей стадии процесса

Степень превращения металлов (алюминия, цинка) определяют по формуле 1:

$$X_{Me} = \frac{m_{0Me} - m_{Me}}{m_{0Me}}, \quad (1)$$

где m_{0Me} – масса исходного металла, г;

m_{Me} – масса металла после реакции, г.

Для определения лимитирующей стадии строят график зависимости X_{Me} от $\frac{\tau}{\tau_n}$ и сравнивают с теоретическими кривыми, представленными на рис. 1.

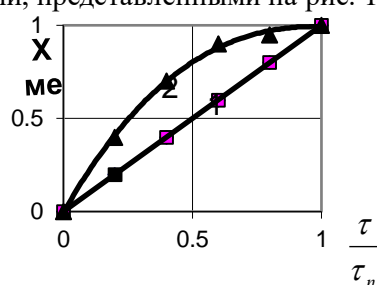


Рис 1. Зависимость степени превращения металла X_{Me} от отношения τ/τ_n в зависимости от лимитирующей стадии процесса: 1 – внешнедиффузионная область; 2 – кинетическая область

После нахождения лимитирующей стадии для каждой из трех температур определяют константу скорости реакции из уравнения 2.3 (если реакция протекает в кинетической области).

По рассчитанным константам топочимического процесса определяют активационные параметры (энергию активации и частотный фактор Аррениуса) по уравнениям 2, 3 и результаты расчетов вносят в таблицу 2.

Аналитический метод определения энергии активации ($E_{акт}$)

$$E_{акт} = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} \quad (2)$$

Частотный фактор Аррениуса (A) определяют из интегральной формы уравнения Аррениуса.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{акт}}{RT}} \quad (3)$$

Таблица 2.

Результаты расчета активационных параметров

№	T, °C	T, K	k	A	$E_{акт}$, кДж/моль
1					
2					
3					

ЗАДАНИЕ

1. Построить зависимость степени превращения X_{Me} от τ/τ_n и, сравнив с теоретическими кривыми, представленными на рис. 1, определить область протекания процесса.
2. Используя экспериментальные данные, рассчитать константу скорости химической реакции и активационные параметры (для процесса, протекающего в кинетической области)
3. Определить лимитирующую стадию по влиянию температуры на скорость химической реакции и по энергии активации.

Критерии оценки лабораторных работ (очно-заочная):

- максимально баллов за каждую выполненную лабораторную работу ($1 \cdot 15 = 15$), если работа выполнена в полном объеме, в отчете правильно и аккуратно выполнены все вычисления и построены графики, логически и обоснованно приведены выводы по теме лабораторной работы.
- минимально баллов ($1 \cdot 10 = 10$), если в ходе эксперимента допущены грубые промахи, в отчете есть грубые ошибки, присутствуют ошибки в вычислениях, неточно построены графики, не логически сформирован вывод к лабораторной работе.

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
 государственного бюджетного образовательного учреждения
 высшего образования
 «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
 Механический факультет
 Кафедра нефтехимического синтеза
Комплект вопросов для коллоквиумов
 по дисциплине Б1.В.03 «Общая химическая технология»

4 семестр
Коллоквиум 1

1. Приведите примеры гомогенных и гетерогенных химических реакций.
2. Сформулируйте закон действующих масс.
3. Что называется константой скорости реакции, и от каких факторов она зависит?
4. Что называется молекулярностью химической реакции? Что называется порядком химической реакции? Почему молекулярность реакции не всегда совпадает с порядком реакции?
5. От каких факторов зависит скорость химической реакции? Как и почему?
6. Напишите и выведите уравнения для вычисления константы скорости первого и второго порядка.
7. Как изменяется концентрация продукта реакции со временем, если реакция имеет нулевой порядок?
8. Какая из одностадийных реакций заканчивается быстрее при одинаковых исходных концентрациях и одинаковых константах скорости: первого или второго порядка?
9. Почему с повышением температуры, как правило, скорость химической реакции увеличивается?
10. Время полупревращения веществ в реакции первого порядка при 323 К составляет 100 мин, а при 353 К - 15 мин. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции.
11. Что называется энергией активации химической реакции?
12. Константа скорости реакции при 298 и 323 К соответственно равна 0,0093 и 0,0806 мин⁻¹. Определите энергию активации реакции.
13. Определите энергию активации, для которой при повышении температуры от 295 до 305 К скорость реакции удваивается.
14. Имеет ли размерность и какую константа скорости реакции?
15. Скорость реакции второго порядка равна $4,5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) при концентрации одного реагента $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и другого $2,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Рассчитайте константу скорости в см³/(моль·с).
16. При 583 К газ арсин AsH₃ разлагается с образованием твердого мышьяка и газообразного водорода. Во время реакции при постоянных объеме и температуре общее давление в системе изменяется следующим образом:

t, час	0	5,6	6,5	8,0
P, Па·10 ³	97,75	107,41	109,05	111,35

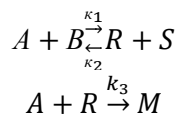
 Покажите, что реакция разложения AsH₃ является реакцией первого порядка, и вычислите константу скорости этой реакции.
17. Константа скорости реакции омыления уксусноэтилового эфира щелочью при 283 К равна 2,38 л·мин⁻¹·моль⁻¹, рассчитайте время половинного разложения эфира, если 1 л 0,05 н. раствора эфира смешать с 1 л 0,1н. раствора щелочи. Реакция омыления эфира подчиняется кинетическому уравнению 2-го порядка.
18. Реакция разложения аммиака на горячей вольфрамовой проволоке протекает при 1129 К по уравнению $2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$. За скоростью реакции следили по повышению общего давления $\Delta P = P_t - P_0$. С течением времени давление в системе при постоянном объеме и температуре повышалось следующим образом:

t, с	100	200	400	600	800
ΔP , Па·10 ⁻²	14,66	29,33	59,70	89,60	117,21

 Начальное давление в системе в системе равнялось $266,6 \cdot 10^2$ Па. Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости.

Коллоквиум 2

1. Объясните смысл понятия «химические часы».
2. Что такое механизм химической реакции?
3. Что такое константа скорости химической реакции? От каких факторов она зависит? Чему равно числовое значение константы скорости?
4. Что такое энергия активации химической реакции? Какими способами можно ее определить?
5. Сформулируйте закон действующих масс.
6. Сформулируйте основные постулаты химической кинетики.
7. Что такое порядок химической реакции? Дайте определение скоростью химической реакции?
8. Сформулируйте правило составления кинетических уравнений сложных реакций.
9. Запишите кинетические уравнения для расчета скорости по веществам А, В, R и М для сложной реакции:



10. Методы синтеза и технология процессов получения сложных эфиров.
11. Механизм и кинетика реакций хлорангидридов карбоновых кислот со спиртами.
12. Экспериментальные методы исследования кинетики гомогенных химических процессов.
13. Методы определения порядка реакции.
14. Влияние температуры на скорость химических реакций.

Коллоквиум 3

1. Закон Гесса и следствия из него.
 2. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.
 3. Определение направления протекания обратимой реакции при заданных условиях.
 4. Методы расчета константы равновесия.
 5. Изобара Вант-Гоффа, изохора Вант-Гоффа, изотерма Вант-Гоффа.
- Определение значения константы равновесия при другой температуре.
6. Определение константы равновесия идеальных и реальных газопазных процессов.
 7. Определение константы равновесия жидкофазных химических процессов.
 8. Показать на примере, каким образом можно определить равновесный состав обратимых химических реакций.
 9. Методы экспериментального определения равновесного состава реакционной массы и константы равновесия.
 10. Принцип Ле-Шателье.
 11. Технологические приемы смещения равновесия.
 12. Модели топохимических процессов.
 13. Механизм и кинетика топохимических процессов.
 14. Методы определения лимитирующей стадии топохимических процессов.
 15. Технологические методы интенсификации топохимических процессов.

Коллоквиум 4

1. Определите понятия «химическое производство» и «химико-технологический процесс».
2. Сформулируйте современные требования к химическому производству.
3. Приведите структуру химического производства и объясните назначение ее функциональных частей.
4. Перечислите основные показатели химического производства и химико-технологического процесса.
5. Что является сырьем в промышленном производстве? Какие его источники?

6. Приведите классификацию природных материалов по разным признакам как сырья для химической промышленности.
7. Для каких целей используется воздух и вода в химической технологии.
8. Какова роль топлива и энергии в химическом производстве.
9. Приведите виды и источники энергетических ресурсов химического производства и их применение.
10. На какие две группы можно разделить оборудование химического производства, его виды и назначение.
11. Перечислите строительно-монтажные конструкции.
12. Расскажите об отходах химического производства, их источниках и классификация по составу, периодичности образования и воздействия на окружающую среду.
13. Какие способы переработки твердых, жидких и газообразных отходов вы знаете.

Коллоквиум 5

1. Каков общий подход к построению математической модели процесса в химическом реакторе?
2. Что такое реактор идеального смешения и в чем проявляется «идеальность»?
3. В чем заключается подобие и различие процесса в реакторе идеального смешения периодическом и идеального вытеснения?
4. Что такое условное время реакции и чем оно отличается от времени пребывания в реакторе?
5. Как меняется концентрация исходного компонента и продукта по длине реактора идеального вытеснения?
6. Как меняется концентрация вещества по объему проточного реактора идеального смешения?
7. Назовите причины отклонения режимов в промышленных реакторах от режимов идеального смешения и вытеснения.
8. Что такое оптимизация? Сформулируйте постановку задачи оптимизации технологического процесса и поясните.
9. Почему задача оптимизации многократно встречается при разработке химико-технологического процесса?
10. Что такое теоретический оптимальный режим? Для чего нужно его определение.
11. Какова оптимальная теоретическая температура для необратимых и обратимых (экзо- и эндотермических) химических реакций.

Коллоквиум 6

1. Нарисуйте схемы реакторов для реализации гомогенных процессов и объясните их работу (вход сырья и выход продукта, время проведения процесса, пути подвода и отвода теплоты и т.д.)
2. Какие существуют способы организации взаимодействия газа с жидкостью при осуществлении газо-жидкостных химических процессов?
3. Нарисуйте схемы реакторов для гетерогенно-каталитических процессов и объясните их работу.
4. Чем ограничено использование в промышленности адиабатического реактора?
5. Как организован процесс: а) в псевдооживленном слое катализатора; б) процесс в восходящем слое катализатора? Их недостатки и преимущества.
6. Что вы понимаете под анализом химико-технологической системы?
7. Какие могут появиться новые свойства у технологических аппаратов, когда они объединены в химико-технологическую систему?
8. Определите теоретический и реальный расходный коэффициент по сырью. Каковы причины их различия?
9. Что такое полная энергия технологического потока? Каковы ее составляющие и как они определяются?
10. При каком соединении реакторов идеального вытеснения можно получить большее превращение и выход продукта – параллельном или последовательном?

11. Какие технологические решения используются для уменьшения воздействия химического производства на окружающую среду?
12. Какие методы химической технологии используются для утилизации и обезвреживания твердых отходов?
13. Какие методы химической технологии используются для утилизации и обезвреживания жидких отходов?
14. На чем основаны биохимические и физико-химические методы очистки сточных вод?
15. Какие методы химической технологии используются для утилизации и обезвреживания газовых отходов?

Критерии оценки коллоквиумов (очно-заочная):

- максимально баллов за каждый коллоквиумов ($2 \cdot 25 = 50$), если даны ответы на все поставленные вопросы логически и обоснованно в полном объеме;
- минимально баллов ($1 \cdot 15 = 15$), если в ходе ответа допущены грубые промахи, присутствуют неточности.

Министерство образования и науки Российской Федерации
Нижекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Механический факультет
Кафедра нефтехимического синтеза

Комплект вопросов к зачету с оценкой
по дисциплине Б1.В.03 «Общая химическая технология»

1. Химическая технология. Основные стадии химико-технологического процесса.
2. Основные технико-экономические показатели химико-технологических процессов.
3. Классификация химических реакций по механизму, молекулярности и порядку.
4. Классификация химических реакций по зонам протекания и тепловому эффекту.
5. Понятие о конверсии, селективности и выходе товарной продукции.
6. Материальный и энергетический балансы.
7. Скорость химических реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Кинетическое уравнение.
8. Зависимость константы равновесия химических реакций от температуры. Энергия активации.
9. Равновесие химических реакций. Закон действующих масс.
10. Константа равновесия и энергия Гиббса.
11. Способы смещения химического равновесия.
12. Понятие о катализе.
13. Основные механизмы катализа.
14. Технологические характеристики твердого катализатора: активность, температура зажигания, селективность.
15. Технологические характеристики твердого катализатора: структура, промотирование и отравление катализатора.
16. Стадии взаимодействия газообразных реагентов на поверхности твердых катализаторов.
17. Химические реакторы. Классификация.
18. Модель реактора идеального вытеснения (РИВ-н).
19. Модель реактора идеального смешения (РИС-н).
20. Сырьевая база химической промышленности.
21. Энергетическая база химической промышленности.
22. Химическая технология и очистка промышленных выбросов.
23. Классификация промышленных загрязнений биосферы.
24. Методы очистки отработанного воздуха и химзагрязненной воды.