

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования  
«Волгоградский государственный технический университет»  
Химико-технологический факультет  
Кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза»

## ПОСТРОЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

«Теоретические основы химико-технологических процессов органического  
и нефтехимического синтеза»

Выполнил: ст. гр. ХТ-441  
Поляков Д.С.  
Проверил: профессор,  
доктор химических наук  
Зотов Ю. Л.

Волгоград,  
2020

# Задание

Таблица 1 – Исходные данные

№ варианта	Компоненты			Температурный интервал, °С	Растворитель
	A	Y	ключевой		
9	$\text{ICH}_2\text{COOH}$	$\text{LiCl}$	Z	30-100	вода

Изучается реакция  $A+Y \rightarrow B+Z$  в растворителе. Свойства и характер измерительных приборов позволяет изучать кинетику, измеряя концентрацию ключевого вещества, при интервале концентраций веществ:

$A = 1,0$  до  $2,0$  моль/л;

$Y = 0,2$  до  $1,0$  моль/л;

$Z = 0,0$  до  $0,4$  моль/л.

Кинетические опыты можно проводить в указанном интервале температур.

Стандартная ошибка при определении концентраций  $\pm 0,0006$  моль/л.

Задание: построить кинетическую модель реакции.

# Гипотеза о схеме превращений [1]

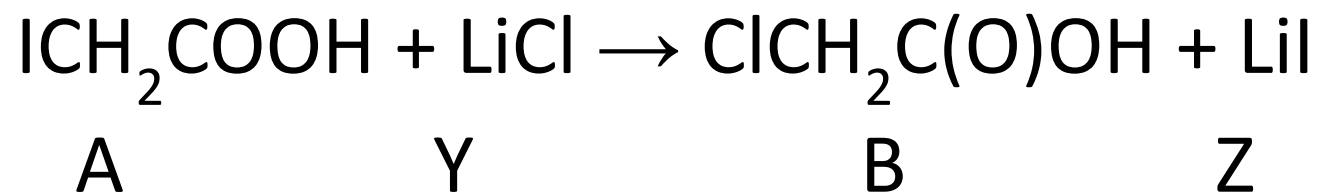
- Вещество А:  $\text{I}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  – йодуксусная кислота.

Галогенпроизводные соединения являются эффективными реагентами в реакциях нуклеофильного замещения

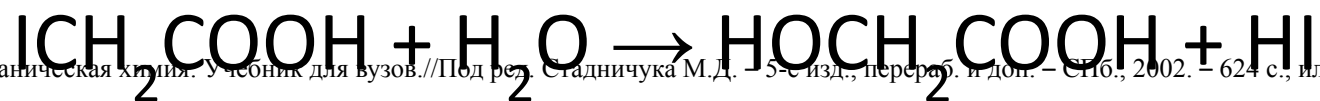
- Вещество Y:  $\text{LiCl}$  – хлорид лития.

Представляется в качестве реагирующего вещества (нуклеофила).

- Предположим, что основная реакция идет следующим образом:



Побочная реакция с водой :



# Таблица 2 – Физические свойства веществ

[2]

Вещество	Молекулярная масса M, г/моль	$t_{пл.}, ^\circ C$	$t_{кип.}, ^\circ C$	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Растворимость	Опасные свойства	Первая помощь при ЧС
Йодуксусная кислота ( $ICH_2COOH$ ) (А)	185,95	80-83	208	1,934	Растворим в воде, этиловом спирте, бензоле, хлороформе.	Вызывает ожоги кожи и слизистой оболочки глаз.	Защита кожи и слизистых от попадания твёрдой йодуксусной кислоты или её растворов.
Хлорид лития (LiCl) (У)	42,39	605-614	1382	2,068	Растворим в воде, этаноле, метаноле, бутаноле, ацетоне.	Разъедание кожи, раздражение слизистой оболочки.	Промыть глаза и кожу водой, прополоскать рот.

[2] Никольский Б.П. Справочник химика. – Л.: Химия, 1971. – 1168 с

# Таблица 2 – Физические свойства веществ

[2]

Вещество	Молекулярная масса М, г/моль	$t_{пл.}, ^\circ C$	$t_{кип.}, ^\circ C$	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Растворимость	Опасные свойства	Первая помощь при ЧС
Иодид лития (LiI) (Z)	133,85	459	1171	4,07	В воде, метаноле, ацетоне.	-	-
Хлоруксусная кислота (ClCH <sub>2</sub> COOH) (B)	94,50	61,2	189,5	1,58	В воде, бензоле, этаноле.	ПДК 1,0 мг/м <sup>3</sup> . Выявлены нарушения: обоняния, зуд, сухость, шелушение и ожоги кожи.	Средства индивидуальной защиты – непроницаемый комбинезон, защитные очки, резиновые сапоги и перчатки.
Растворитель - Н <sub>2</sub> О	18,01	0	100	0,998	-	-	-

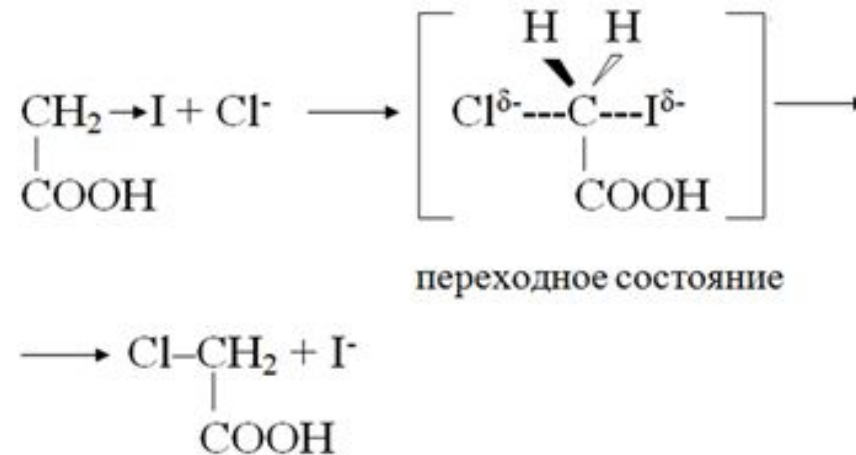
[2] Никольский Б.П. Справочник химика. – Л.: Химия, 1971. – 1168 с

# Гипотеза о механизме реакции<sup>[3]</sup>

Предположительным механизмом реакции является бимолекулярное нуклеофильное замещение  $S_{N2}$ . Вначале предполагается образование нуклеофильной частицы в результате диссоциации соли:



Далее ион хлора атакует атом углерода, имеющий частичный положительный заряд, со стороны противоположной атому йода, то есть с «тыла»:

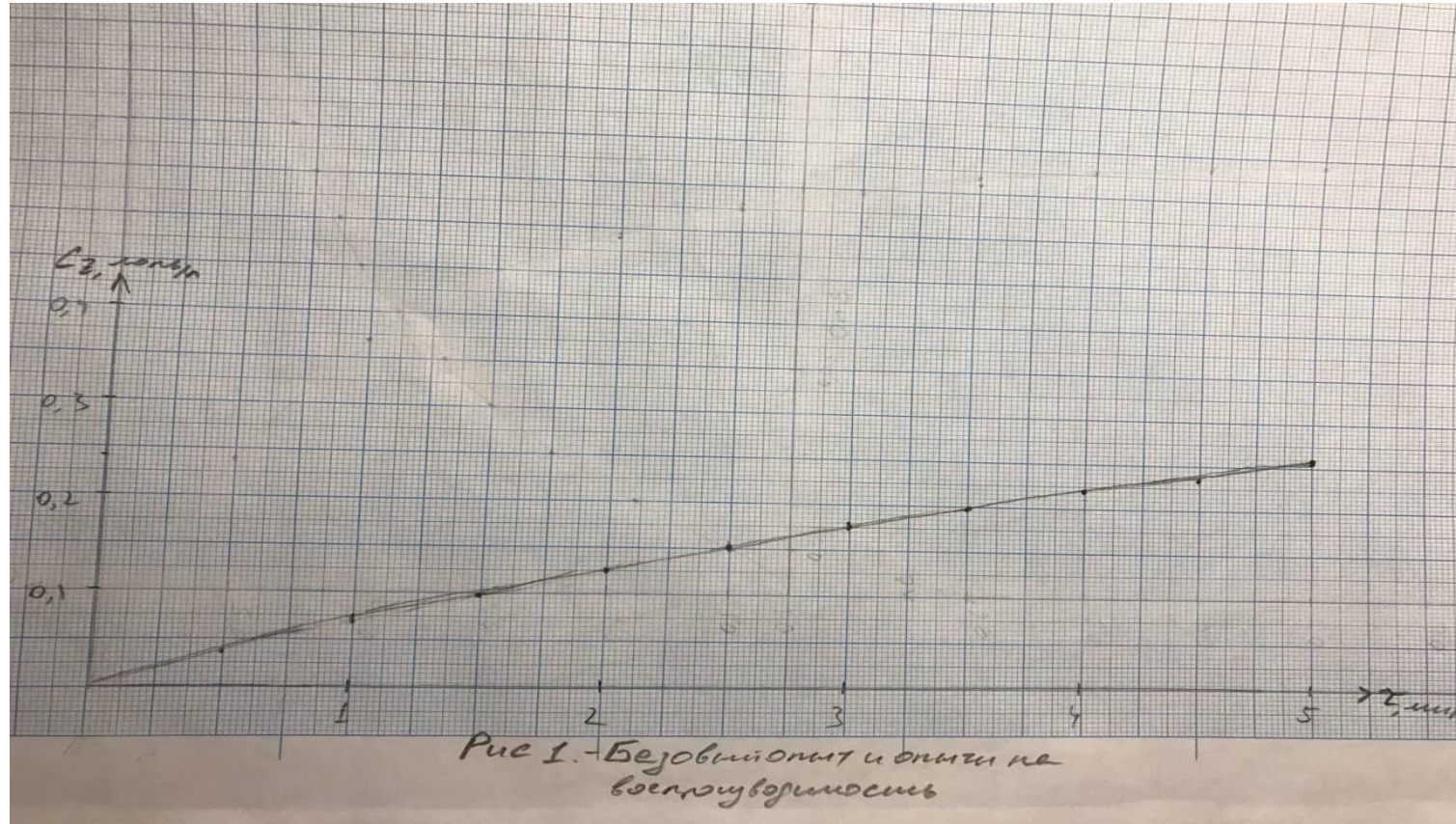


[3] Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс; под ред. В.Ф. Травеня. – 4-е изд., пер. с англ. – М.: Химия, 1991. – 448 с.

# План кинетического эксперимента

№ п/п	C <sub>0</sub> , моль/л			T, °C	Цель опыта
	A	Y	Z		
1	1,5	0,6	0,0	40	Базовый опыт
2	1,5	0,6	0,0	40	Опыты на воспроизводимость
3	1,5	0,6	0,0	40	
4	2,0	0,6	0,0	40	
5	1,5	1,0	0,0	40	Изучение влияния C <sub>Y</sub>
6	1,5	0,6	0,4	40	Изучение влияния C <sub>Z</sub> , определение вклада обратного процесса
7	1,5	0,6	0,0	30	Изучение влияния температуры на скорость процесса
8	1,5	0,6	0,0	50	
9	1,5	0,6	0,0	60	
10	1,8	0,7	0,1	45	Опыт на адекватность модели

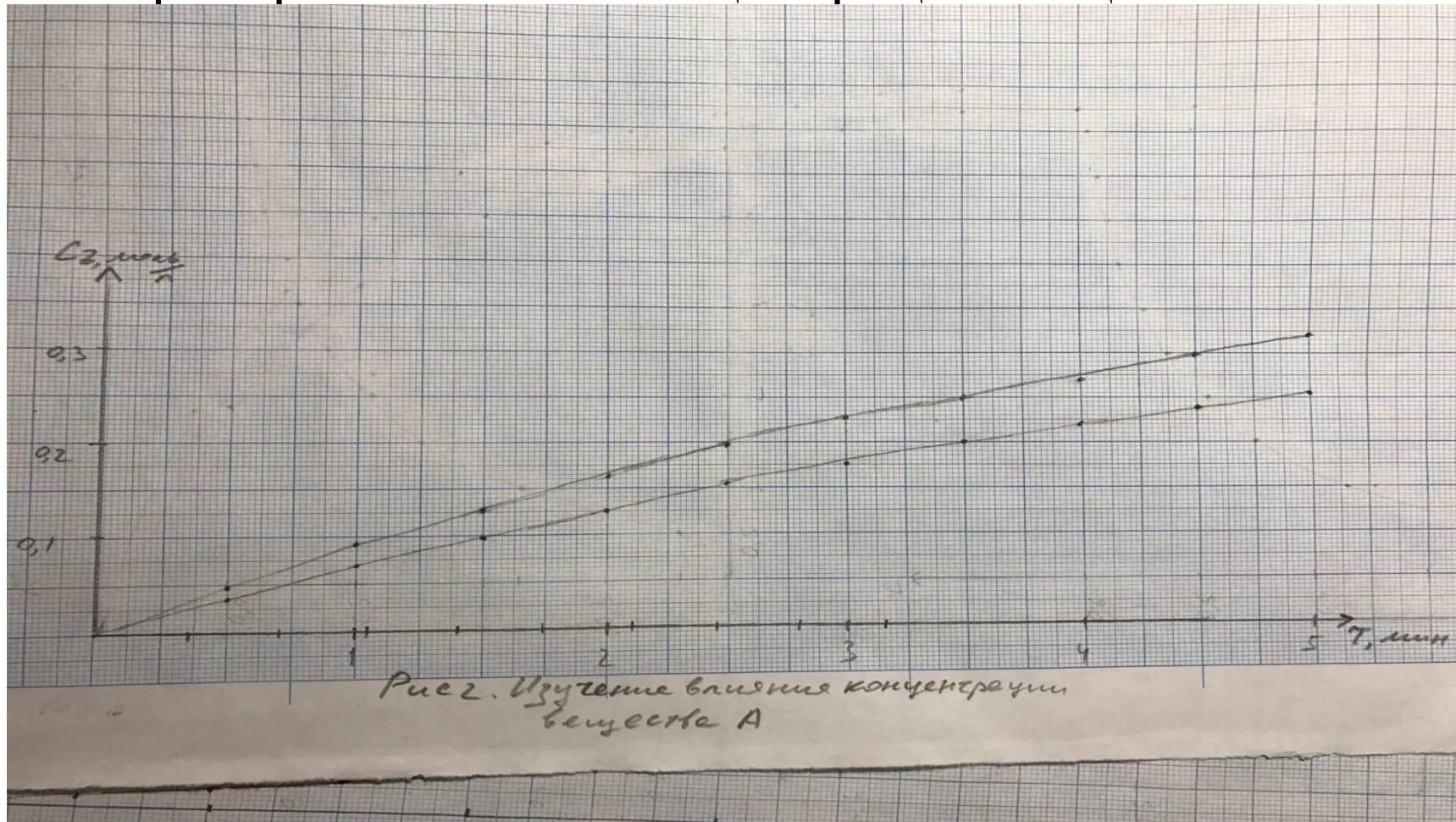
# Первичные кинетические кривые Базовый опыт и проверка воспроизводимости



№ опыта	Концентрация $C_{i0}$			$t, ^\circ\text{C}$
	$C_{A0}$	$C_{Y0}$	$C_{Z0}$	
1,2,3	1,5	0,6	0	40



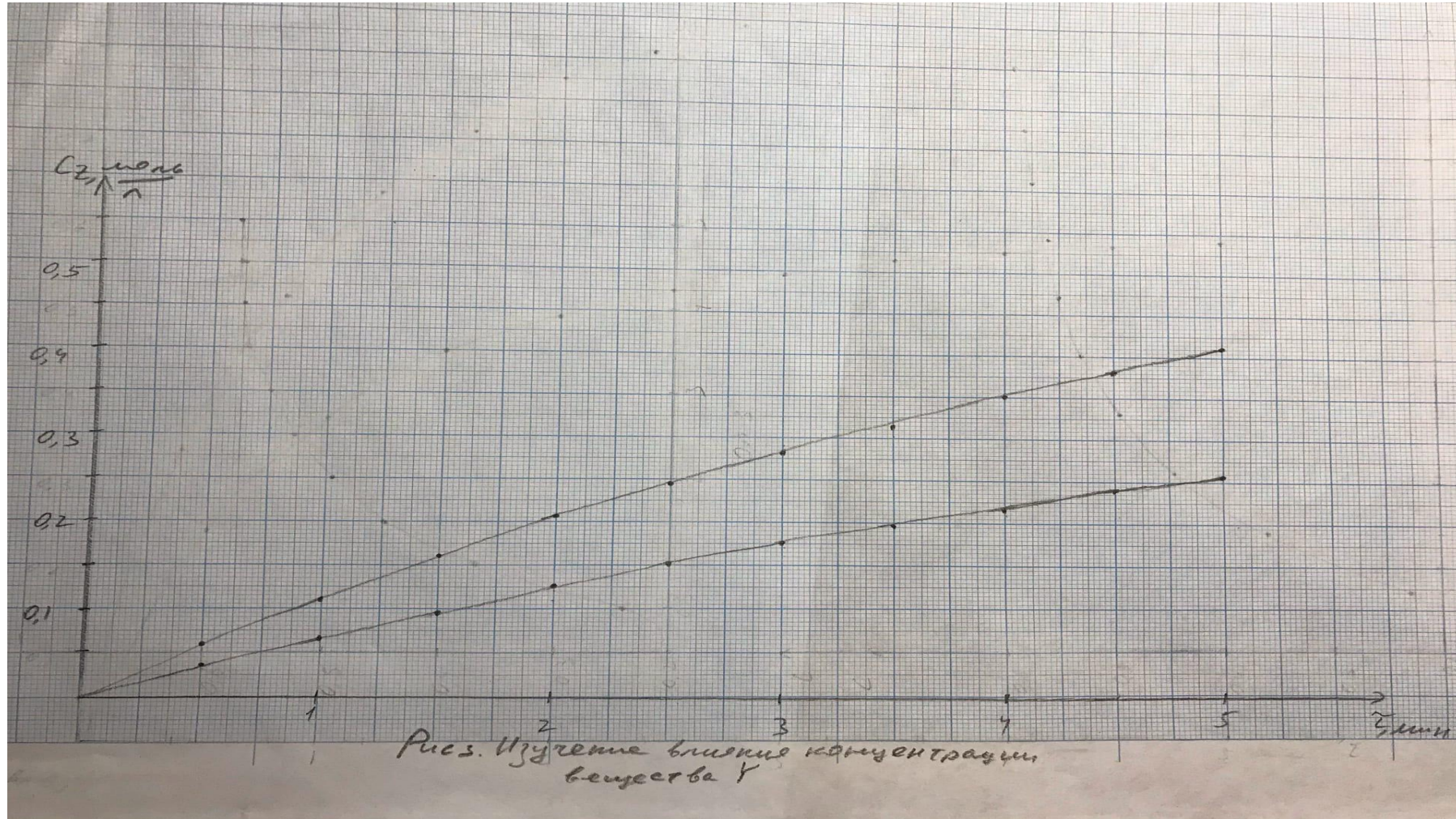
# Проверка влияния концентрации вещества А



№ опыта	Концентрация $C_{i0}$			$t, ^\circ\text{C}$
	$C_{A0}$	$C_{Y0}$	$C_{Z0}$	
4	2	0,6	0	40



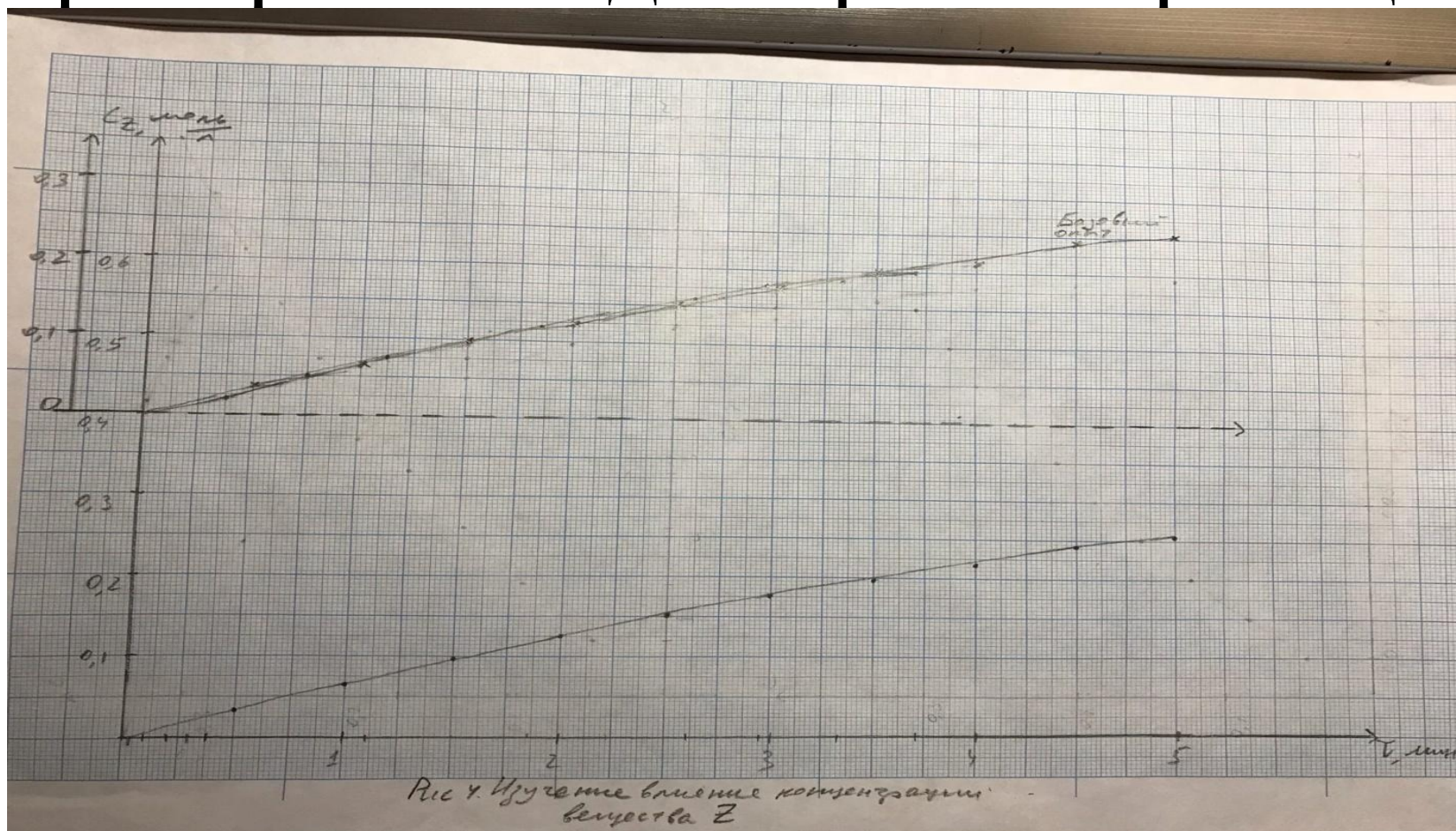
# Проверка влияния концентрации вещества Y



№ опыта	Концентрация $C_{i0}$			$t, ^\circ\text{C}$
	$C_{A0}$	$C_{Y0}$	$C_{Z0}$	
5	1,5	1	0	40

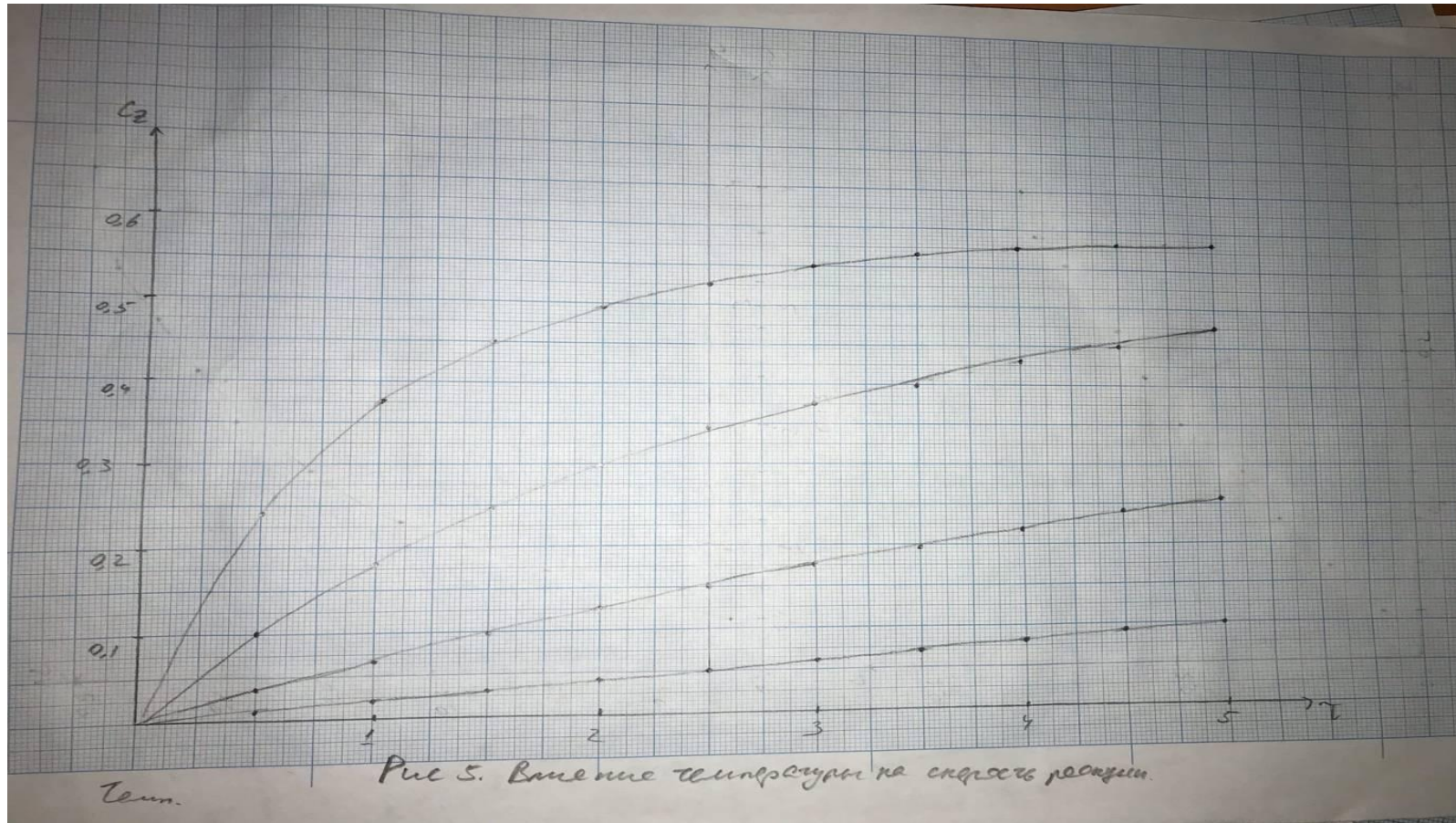


# Проверка вклада обратной реакции



№ опыта	Концентрация $C_{i0}$			$t, ^\circ\text{C}$
	$C_{A0}$	$C_{Y0}$	$C_{Z0}$	
6	1,5	0,6	0,4	40

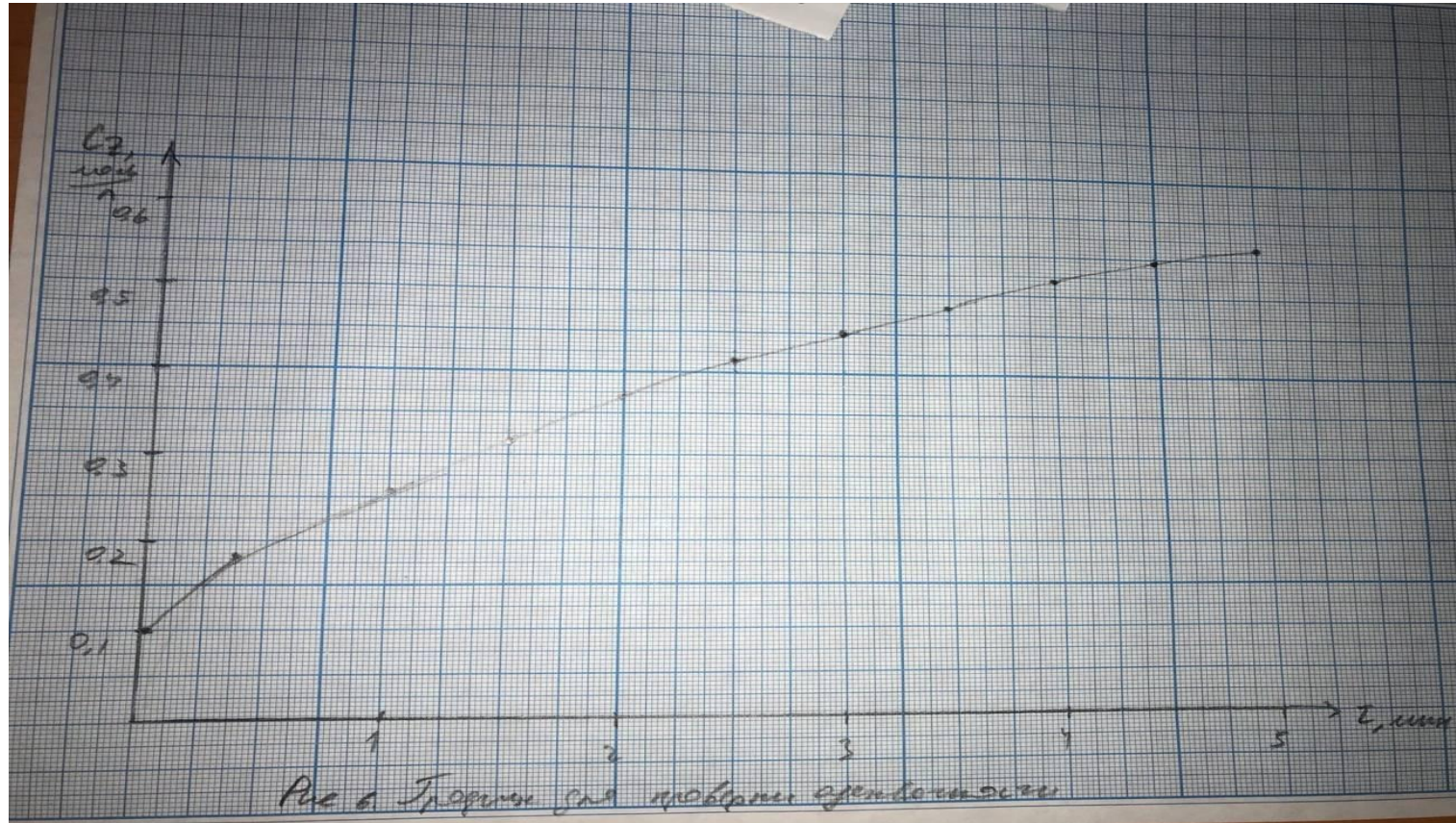
# Влияние температуры



№ опыта	Концентрация $C_{i0}$			$t, ^\circ\text{C}$
	$C_{A0}$	$C_{Y0}$	$C_{Z0}$	
1,7,8,9	1,5	0,6	0	40, 30, 50, 60



# Данные для проверки адекватности



№ опыта	Концентрация $C_{i0}$			t, °C
	$C_{A0}$	$C_{Y0}$	$C_{Z0}$	
10	1,8	0,7	0,1	45

В результате анализа первичных кинетических кривых приходим к выводу, что кинетическое уравнение данной реакции имеет вид:  $r = k \cdot C_A \cdot C_Y$

Из материального баланса получаем:  $C_A = C_{A0} - C_Z + C_{Z0}$   
 $C_Y = C_{Y0} - C_Z + C_{Z0}$

Рассчитываем константы скорости реакции для всех опытов:

$$k = \frac{\sum_{i=1}^n \tau_i \cdot Y_i}{\sum_{i=1}^n (\tau_i)^2}$$

Таблица 1 – Константы скорости реакции для различных опытов

Номер опыта	Значение константы, л/(моль·мин)
1	0.0828
2	0.0824
3	0.0823
4	0.0828
5	0.0827
6	0.0831
7	0.0244
8	0.2590
9	0.7315
10	0.1449



Из уравнения Аррениуса:

При 40 °С  $k_1 = 0,0815$  л/(моль·мин);

При 30 °С  $k_7 = 0,0244$  л/(моль·мин);

При 50 °С  $k_8 = 0,2590$  л/(моль·мин);

При 60 °С  $k_9 = 0,7315$  л/(моль·мин).

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R \cdot T}$$

Таблица 2 – Данные для построения графика

T, К	303	313	323	333
$1/T \cdot 10^3$	3,30	3,19	3,09	3,00
$\ln k_i$	-3,71	-2,51	-1,35	-0,31

На графике  $\ln A = 0.75$

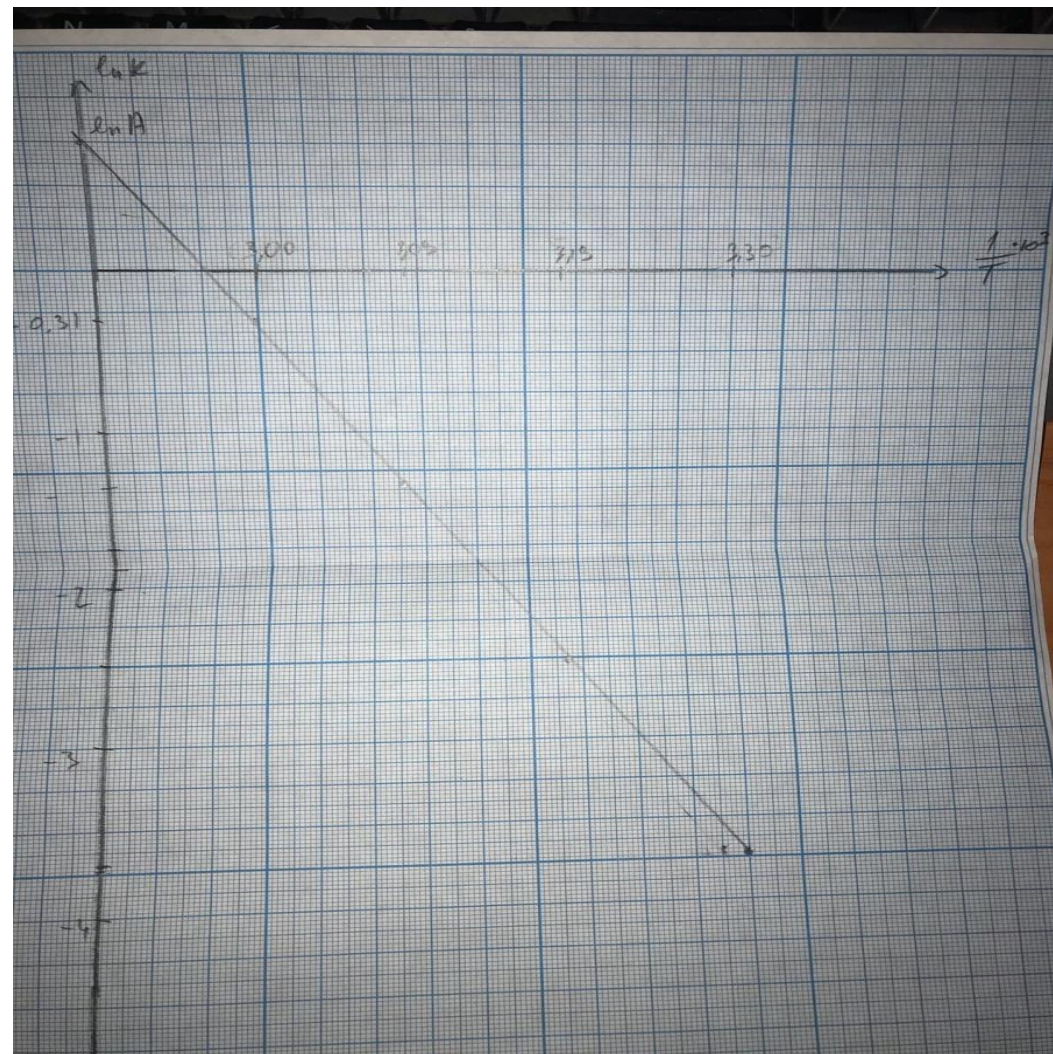
$$A = e^{0.75} = 2.12$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -20.25$$

$$E = -\operatorname{tg} \alpha \cdot R = 168.35 \text{ Дж/моль}$$

Тогда уравнение скорости примет вид:

$$r = \exp \left( 2.12 - \frac{168.35}{R \cdot T} \right) * C_A * C_Y$$



### Оценим дисперсию воспроизводимости.

По трем параллельным опытам (1, 2 и 3) при  $\tau = 5$  мин получим следующие данные.

Таблица 3 – Данные для оценки дисперсии воспроизводимости

№	$Y_i$	$\bar{Y}$	$ Y_i - \bar{Y} $	$(Y_i - \bar{Y})^2 * 10^{-3}$	$\sum_{i=1}^m (Y_i - \bar{Y})^2 * 10^{-3}$
1	0,04189	0,04155	0.00034	0.00012	0.000261
2	0,04118		0.00037	0.00014	
3	0,04158		0.00003	0.0000009	

Рассчитаем дисперсию воспроизводимости по уравнению

$$S_{(Y)}^2 = S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (Y_i - \bar{Y})^2}{m - 1},$$

где  $m$  – число параллельных опытов (в данном случае 3);

Тогда дисперсия воспроизводимости будет равна:

$$S_{(Y)}^2 = S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (Y_i - \bar{Y})^2}{m - 1} = \frac{0.000261 * 10^{-3}}{2} = 0.000131$$

$$S_{\text{сочн}} = \sqrt{S_{\text{воспр}}^2} = 0.0114$$

По полученному значению дисперсии воспроизводимости 0,0114 видно, что опыты воспроизводимы т.к. отклонение не превышает принятого уровня значимости – 0,05.



# Проверка адекватности

$$k \cdot \tau = \frac{1}{(C_{A,0} - C_{Y,0})} \cdot \ln \frac{C_{Y,0} \cdot (C_{A,0} - C_Z + C_{Z,0})}{C_{A,0} (C_{Y,0} - C_Z + C_{Z,0})}$$

$$C_Z = \frac{e^{0,9k\tau} - 1,33}{e^{0,9k\tau} - 1,44}$$

$$S_{\text{расч}} = 151,85$$

$$S_{\text{эксп}} = 154,62$$

$$\Delta_{\text{отн}} = \frac{154,62 - 151,85}{154,62} * 100\% = 1,79\%$$

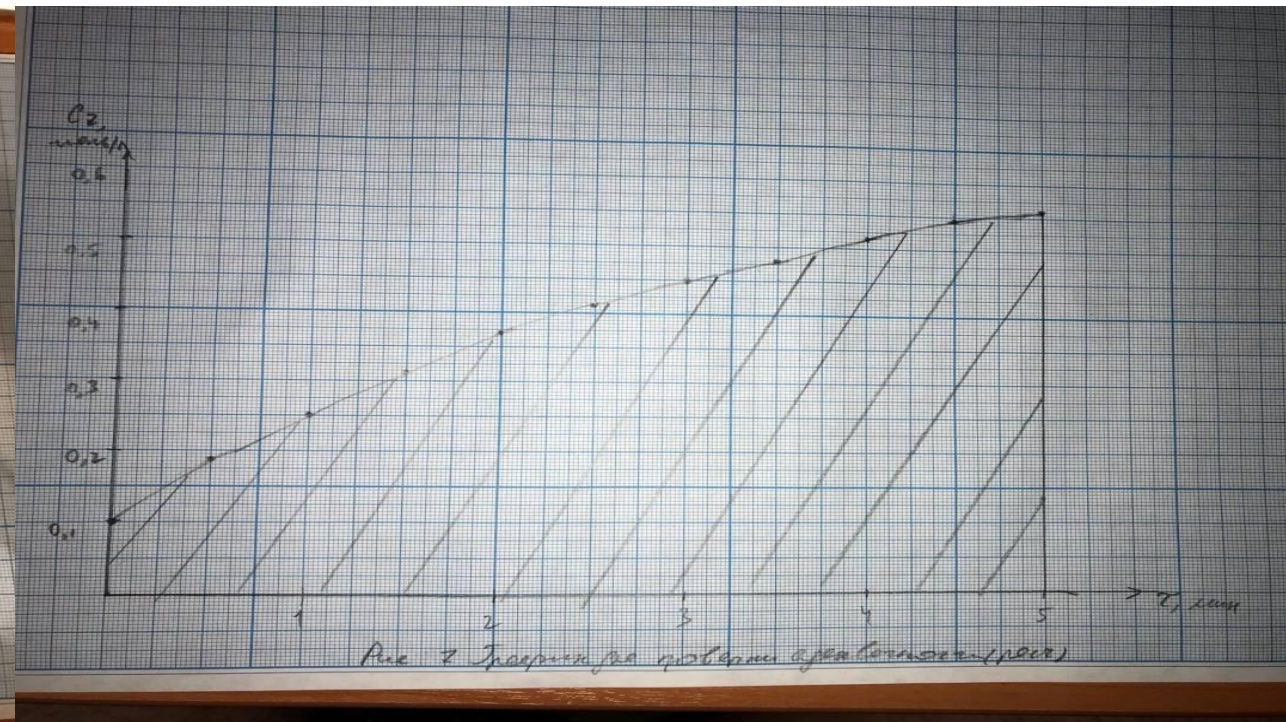
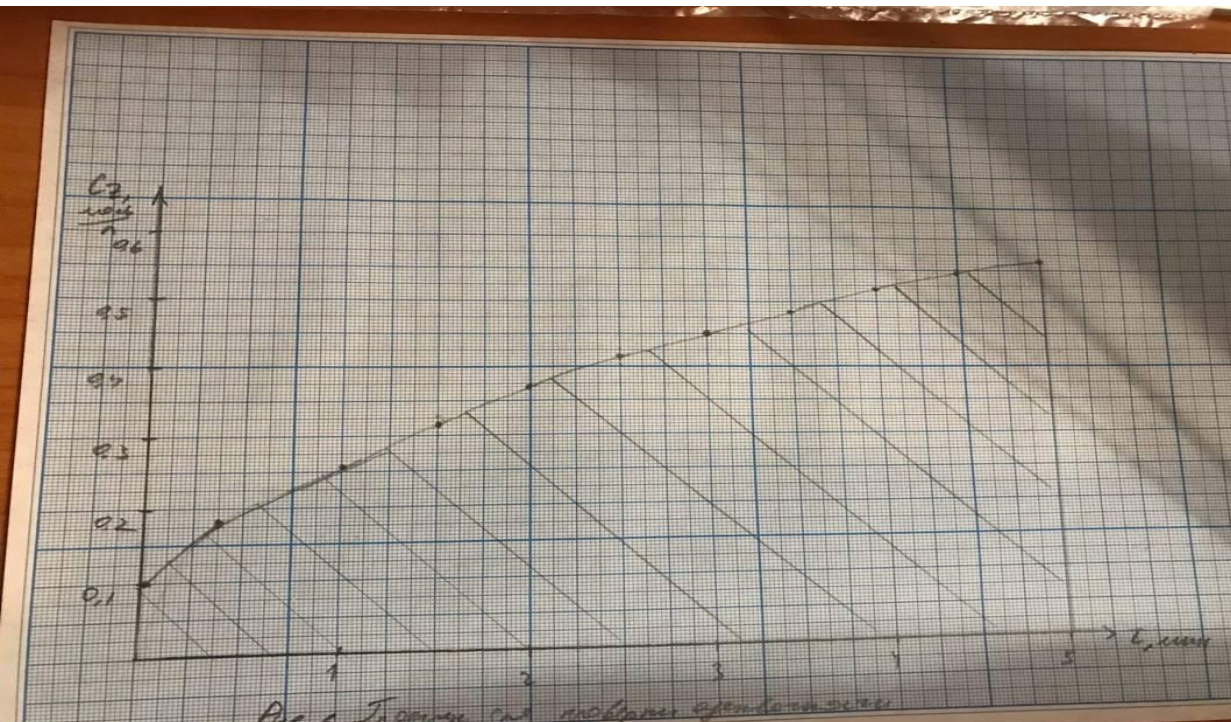


Таблица 4 – Расчетные данные для оценки дисперсии адекватности

i	$Y_i$	$\hat{Y}_i$	$ Y_i - \hat{Y}_i $	$(Y_i - \hat{Y}_i)^2 * 10^{-8}$
1	0,0728	0,0725	0,0003	9
2	0,1458	0,1449	0,0009	81
3	0,2162	0,2174	0,0012	144
4	0,2907	0,2898	0,0009	81
5	0,3664	0,3626	0,0038	1444
6	0,4323	0,4347	0,0024	576
7	0,5025	0,5071	0,0046	2116
8	0,5883	0,5796	0,0087	7569
9	0,6575	0,6521	0,0054	2916
10	0,7168	0,7245	0,0077	5929
			$\Sigma(Y_i - \hat{Y}_i)^2 = 20865 * 10^{-8}$	

Тогда дисперсия адекватности будет равна:

$$\hat{S}_{(Y)}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n - l} = 0,00002318$$

Число степеней свободы  $f_2 = n - l = 10 - 1 = 9$ .

Проверку адекватности уравнения регрессии эксперимента проведем по критерию Фишера:

$$F_{(f_1, f_2)}^{\text{расч}} = \frac{S_{(Y)}^2}{\hat{S}_{(Y)}^2} = \frac{0,00002318}{0,000131} = 0,1769.$$

Для  $p = 0,05$  по таблице найдем, что для степеней свободы 2 и 9 критерий

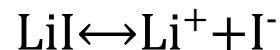
Фишера равен  $F_{(2,8)}^{\text{табл}} = 4,46$ .

Таким образом,  $F_{(f_1, f_2)}^{\text{расч}} < F_{(2,8)}^{\text{табл}}$  следовательно, гипотеза об адекватности принимается.

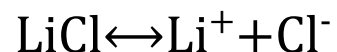


## Выбор метода анализа [4]

При диссоциации ключевого компонента образуется два иона:



Т.е. возможно количественное определение ключевого компонента по одному из этих ионов. При этом следует учесть тот факт, что компонент Y реакции, тоже диссоциирует:



В растворе присутствуют катионы лития от обеих солей, поэтому отдельное количественное определение их по катиону невозможно. Анион йода, при совместном присутствии аниона хлора, наиболее быстро, надёжно и относительно дёшево можно определить осадительным титрованием, а, в частности, аргентометрией.

Но для повышения точности анализа вследствие замены недостаточно точных визуальных индикаторов на показания, которые фиксирует прибор, наилучшим методом определения в данном случае будет потенциометрическое осадительное титрование.

Объём аликвотной части составляет 90 мл, он не должен превышать 10% от общего объёма, имеем, что  $90 \text{ мл} / 0,1 = 900 \text{ мл}$ .

Объём реакционной массы составляет 900 мл.

Сделаем расчёт для опыта 1. Т.е.  $V_{\text{р.м.}} = 900 \text{ мл}$ ,  $C_{\text{A},0} = 1,5 \text{ моль/л}$ ,  $C_{\text{Y},0} = 0,6 \text{ моль/л}$ ,  $C_{\text{Z},0} = 0,0 \text{ моль/л}$ ,  $t = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ , растворитель – вода.

Йодуксусная кислота при комнатной температуре является кристаллическим хорошо растворимым веществом, поэтому приготовление его раствора заключается в растворении его в растворителе.

$$m_{\text{A}} = C_{\text{A}} \cdot V_{\text{р.м.}} \cdot M_{\text{A}} = 1,5 \cdot 0,9 \cdot 185,95 = 251,03 \text{ г};$$

Хлорид лития при комнатной температуре является кристаллическим хорошо растворимым веществом, поэтому приготовление его раствора заключается в растворении его в растворителе.

$$m_{\text{Y}} = C_{\text{Y}} \cdot V_{\text{р.м.}} \cdot M_{\text{Y}} = 0,6 \cdot 0,9 \cdot 42,4 = 22,9 \text{ г};$$

## Загрузки для ОПЫТОВ

Таблица 5 – Загрузки  
реагентов

№ опыта	A, г	Y, г	Z, г	Вода, мл
1	251,03	22,90	-	900
2	251,03	22,90	-	900
3	251,03	22,90	-	900
4	334,71	22,90	-	900
5	251,03	38,16	-	900
6	251,03	22,90	48,18	900
7	251,03	22,90	-	900
8	251,03	22,90	-	900
9	251,03	22,90	-	900
10	301,24	26,71	12,04	900



**Спасибо за  
внимание!**