

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	ICH_2COOH	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]

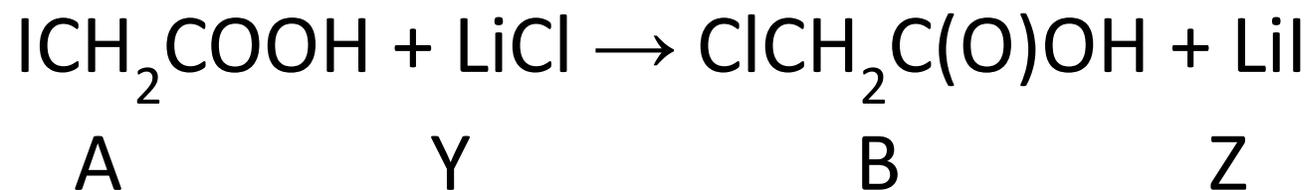
- Вещество А: $\text{I}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – йодуксусная кислота.

Галогенпроизводные соединения являются эффективными реагентами в реакциях нуклеофильного замещения

- Вещество Y: LiCl – хлорид лития.

Представляется в качестве реагирующего вещества (нуклеофила).

- Предположим, что основная реакция идет следующим образом:



Побочная реакция с водой :

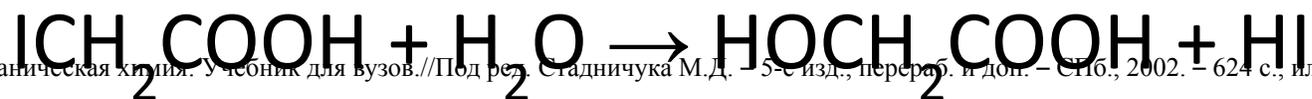


Таблица 2 – Физические свойства веществ

[2]

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

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

Гипотеза о механизме реакции^[3]

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»:

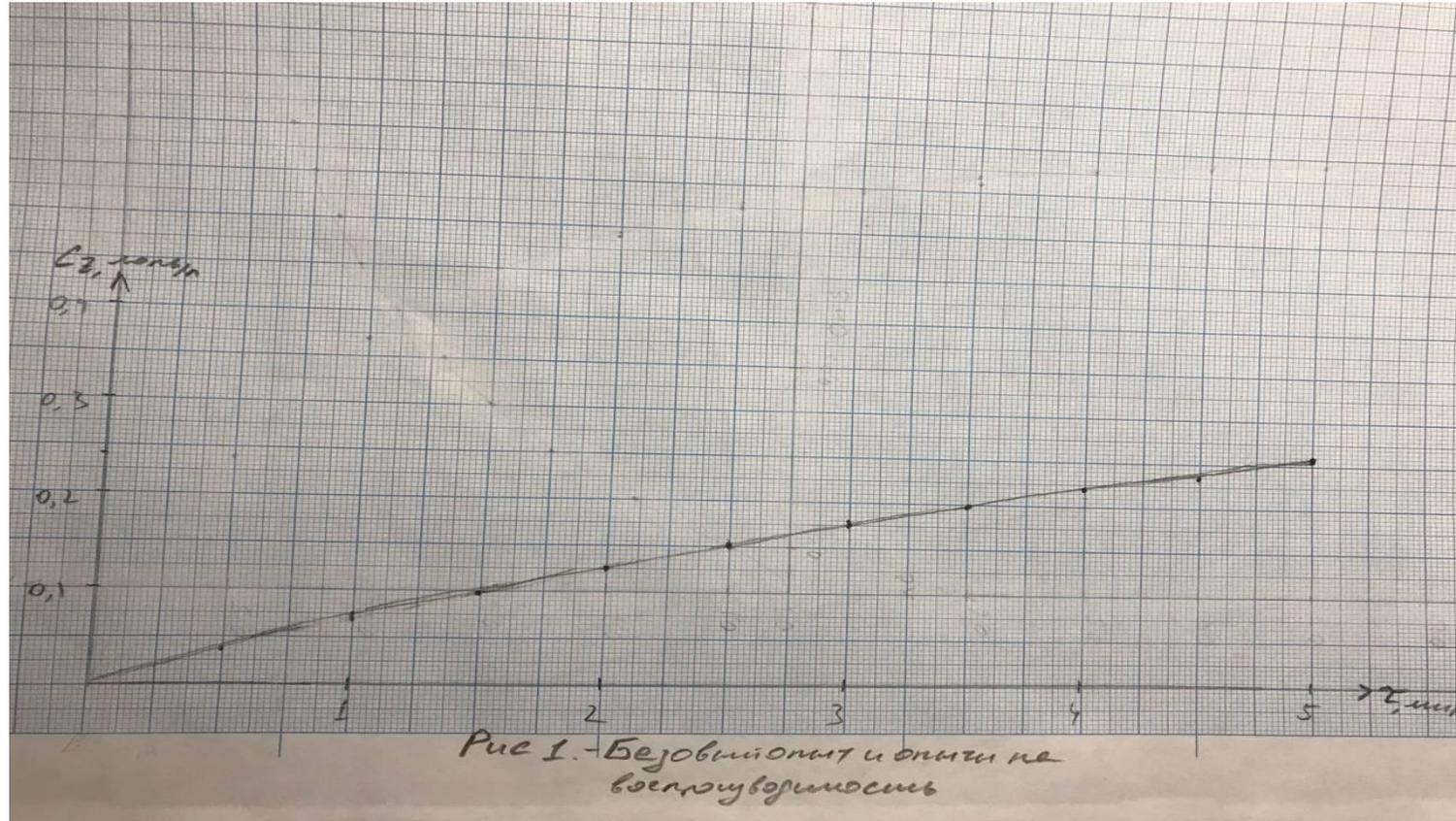


[3] Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс; под ред. В.Ф. Травеня. – 4-е изд., пер. с англ. – М.: Химия, 1991. – 448 с.

План кинетического эксперимента

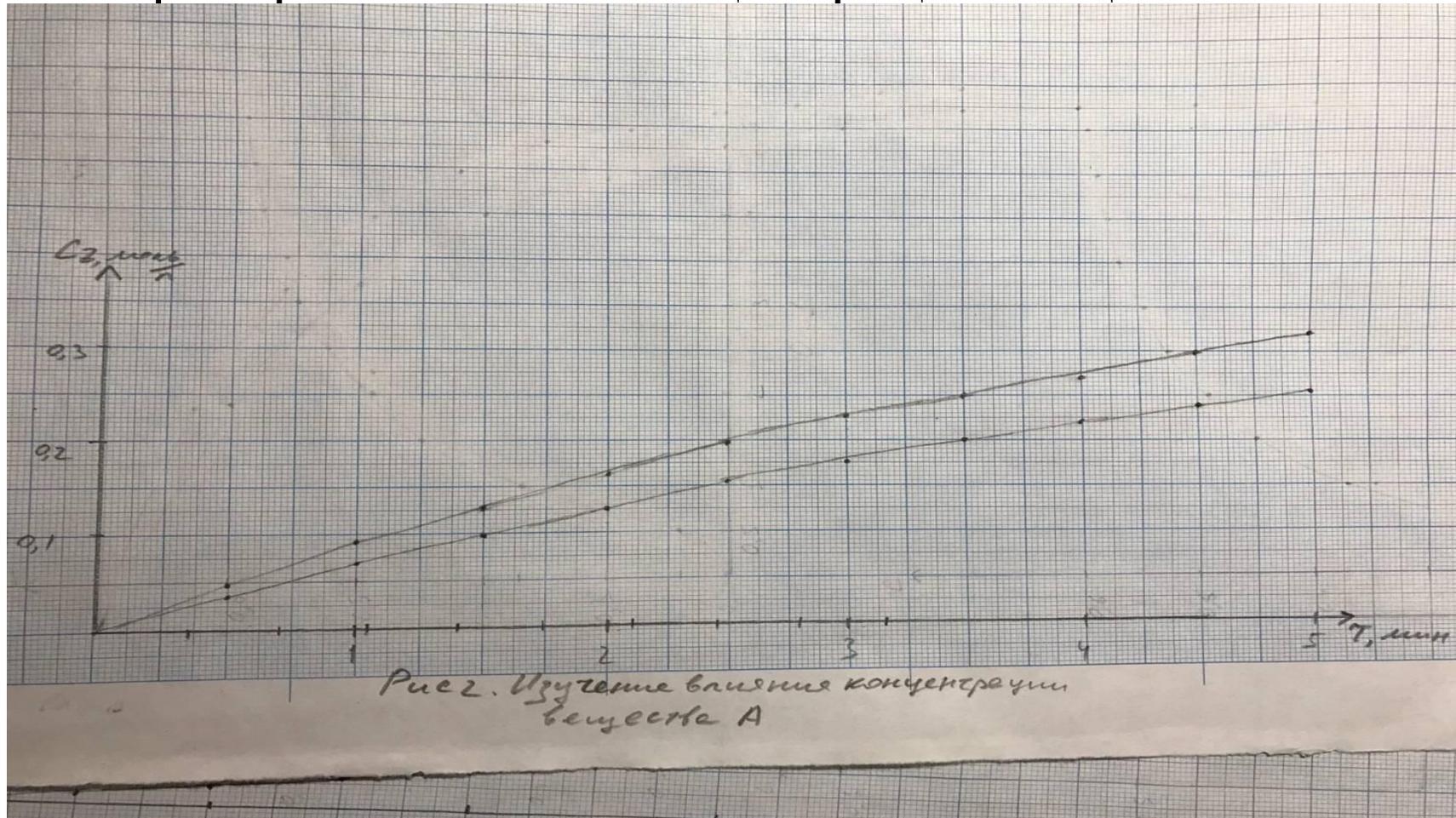
№ п/п	C ₀ , моль/л			T, °C	Цель опыта
	A	Y	Z		
1	1,5	0,6	0,0	40	Базовый опыт
2	1,5	0,6	0,0	40	Опыты на воспроизводимость
3	1,5	0,6	0,0	40	
4	2,0	0,6	0,0	40	
5	1,5	1,0	0,0	40	Изучение влияния C _Y
6	1,5	0,6	0,4	40	Изучение влияния C _Z , определение вклада обратного процесса
7	1,5	0,6	0,0	30	Изучение 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



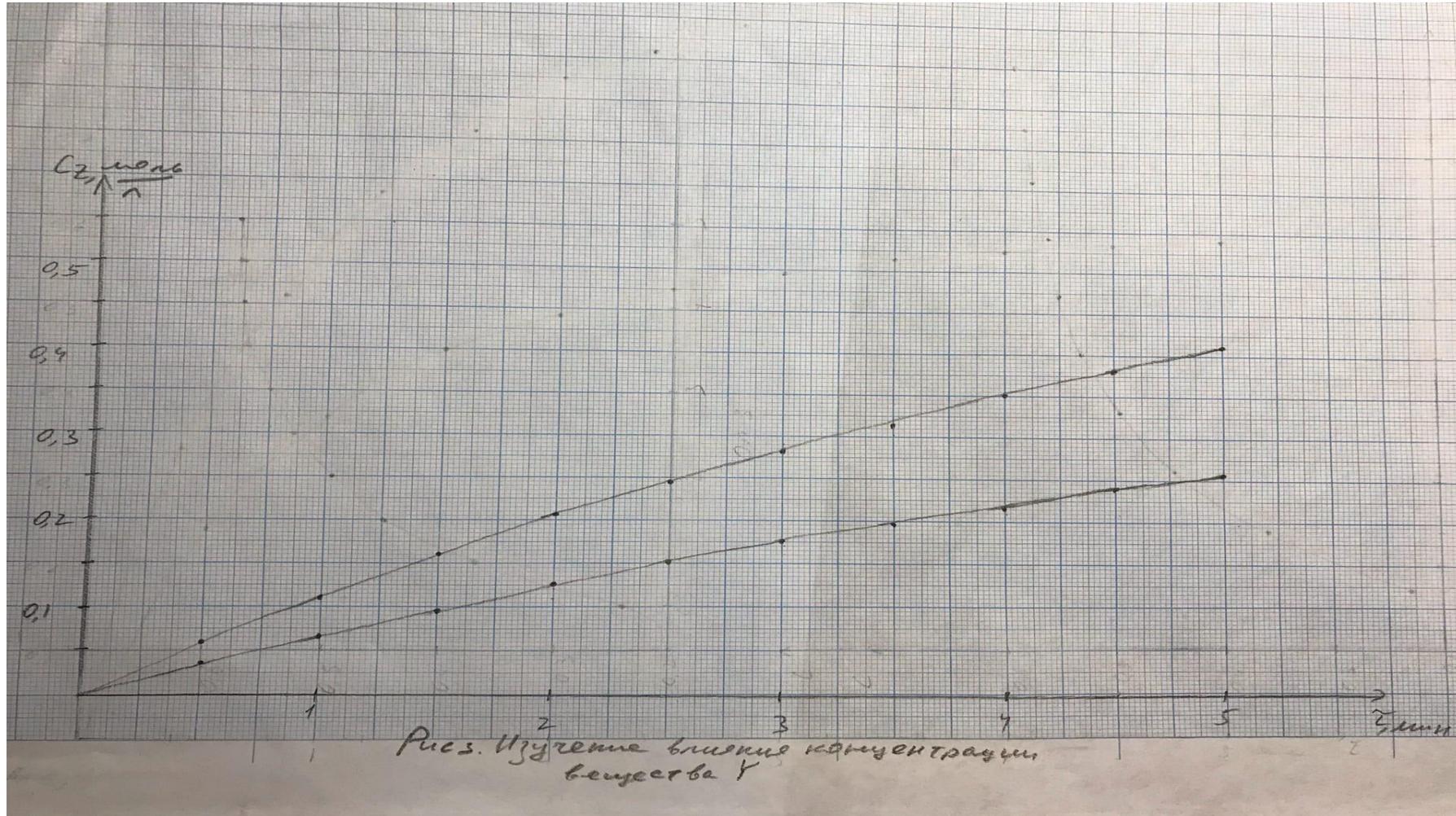
№ опыта	Концентрация C_{i0}			$t, ^\circ\text{C}$
	C_{A0}	C_{Y0}	C_{Z0}	
1,2,3	1,5	0,6	0	40

Проверка влияния концентрации вещества А



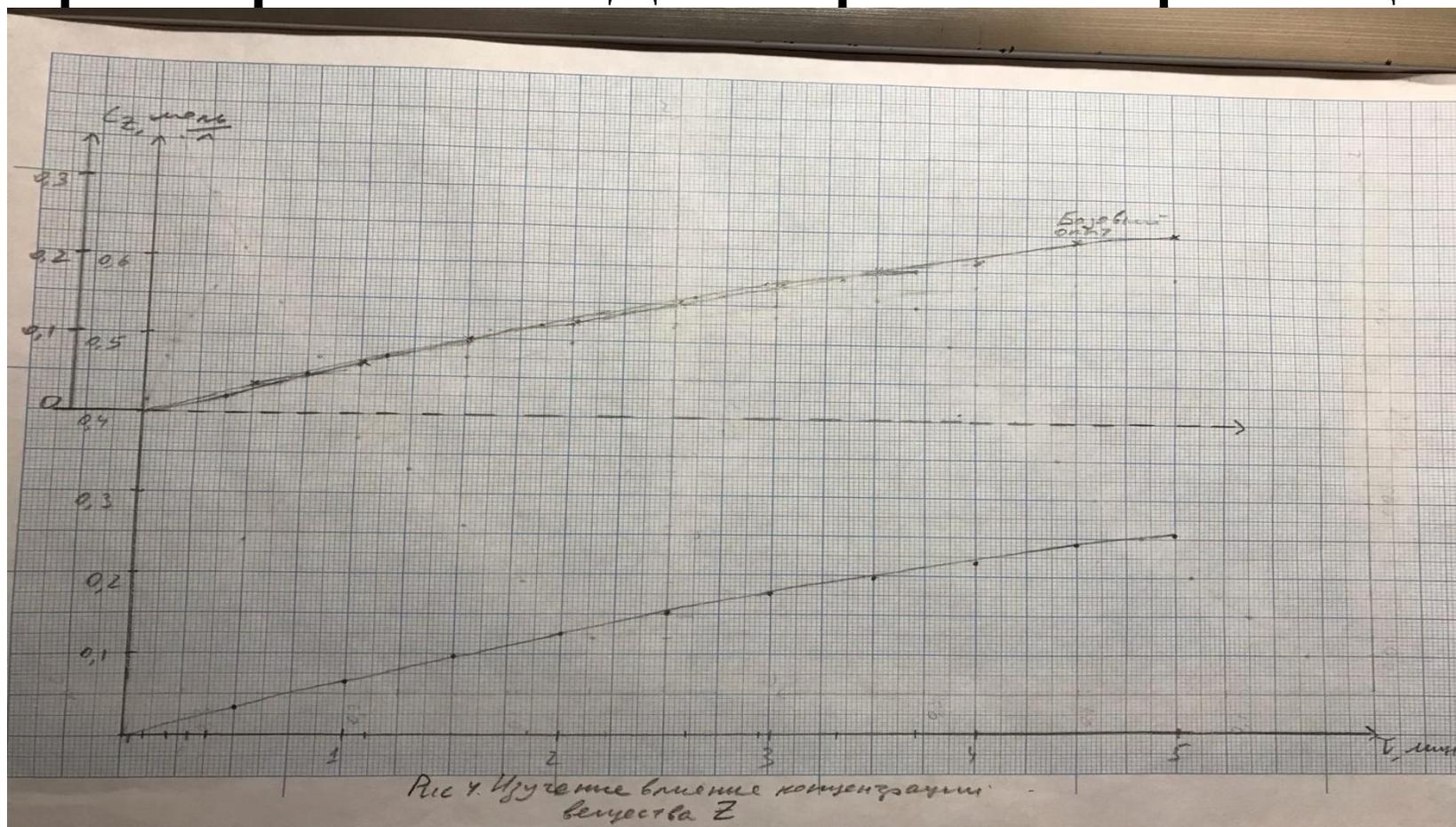
№ опыта	Концентрация C_{i0}			$t, ^\circ\text{C}$
	C_{A0}	C_{Y0}	C_{Z0}	
4	2	0,6	0	40

Проверка влияния концентрации вещества Y



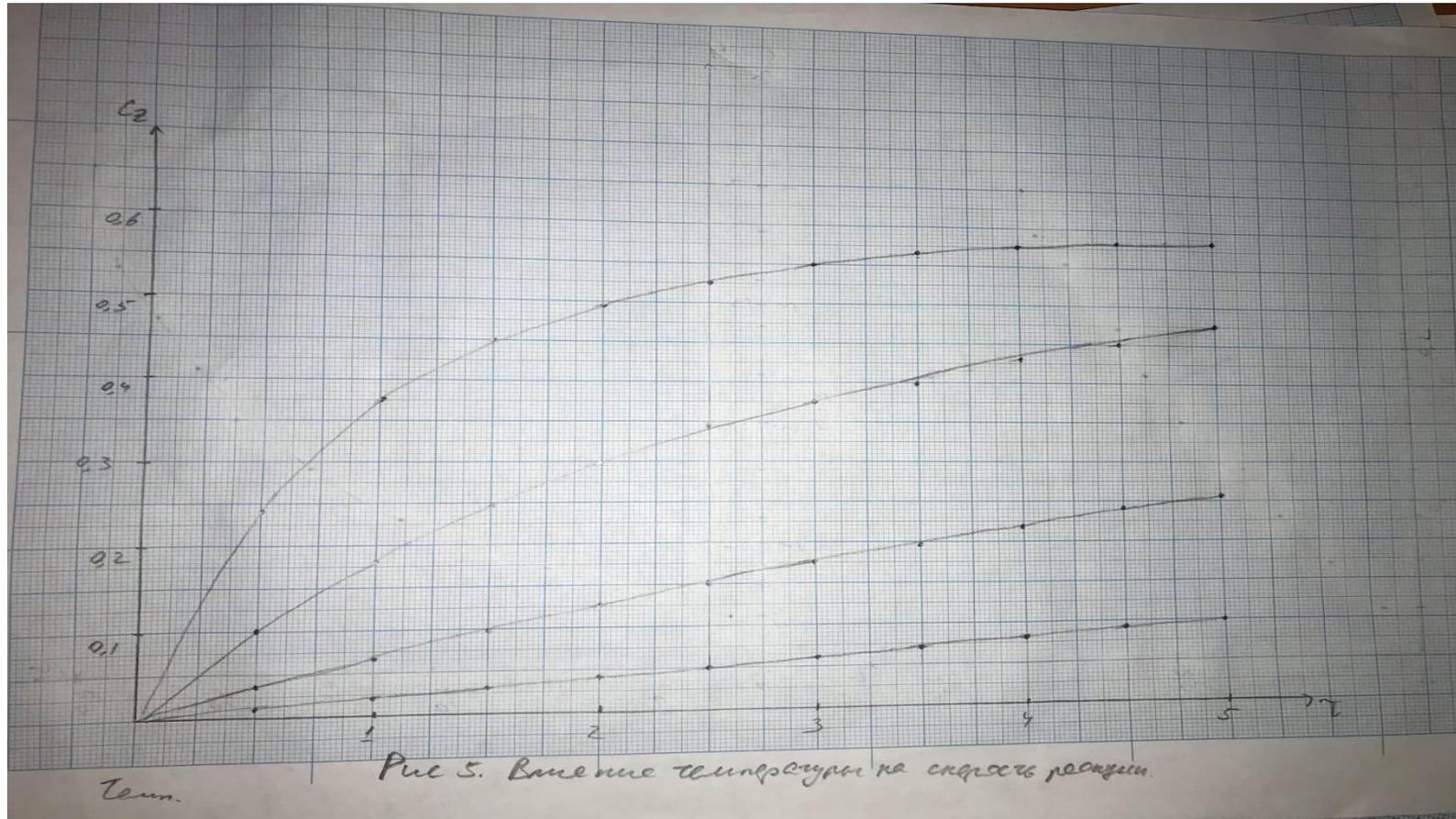
№ опыта	Концентрация C_{i0}			$t, ^\circ\text{C}$
	C_{A0}	C_{Y0}	C_{Z0}	
5	1,5	1	0	40

Проверка вклада обратной реакции



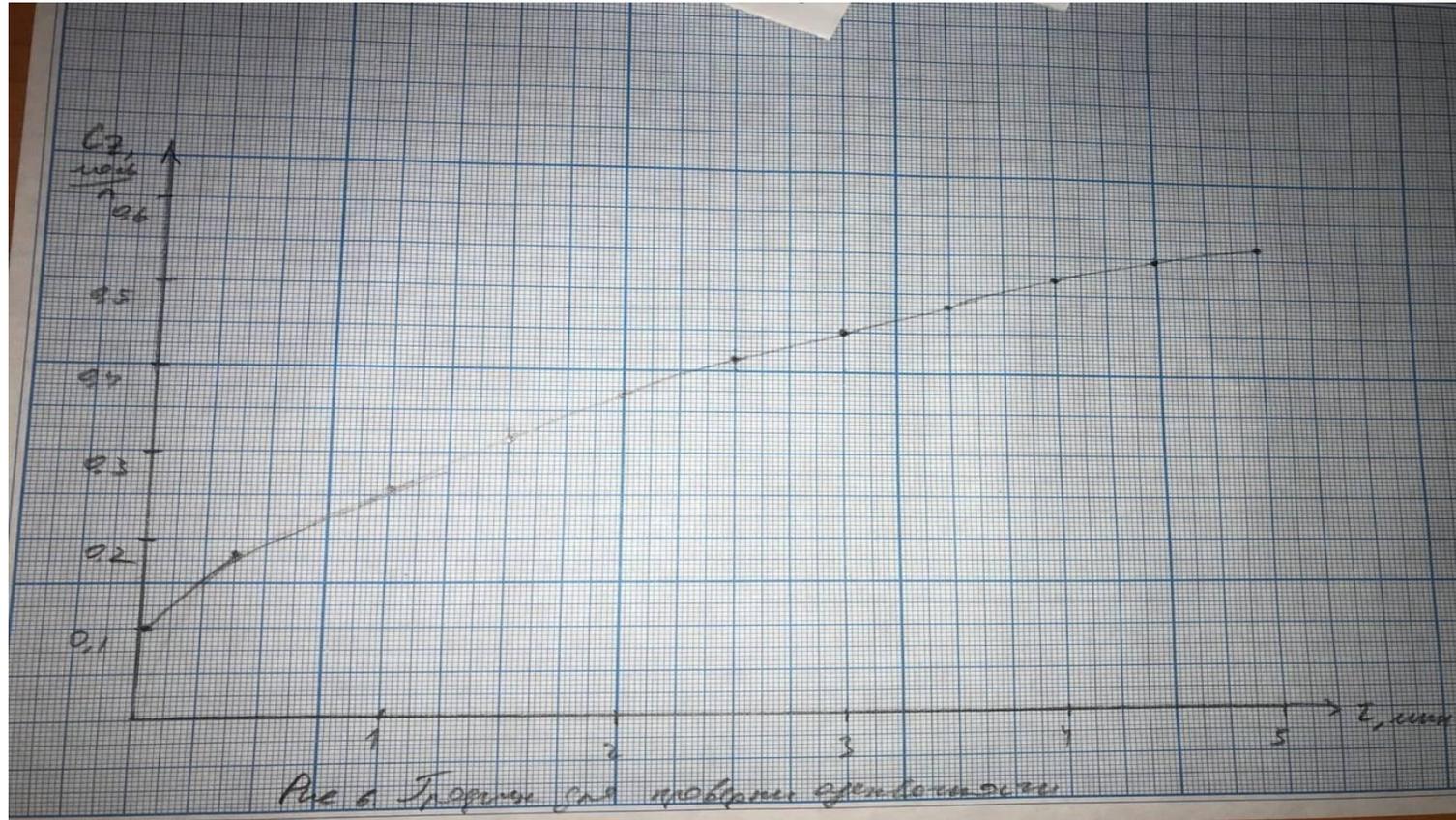
№ опыта	Концентрация C_{i0}			$t, ^\circ\text{C}$
	C_{A0}	C_{Y0}	C_{Z0}	
6	1,5	0,6	0,4	40

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 $\ln A = 0.75$

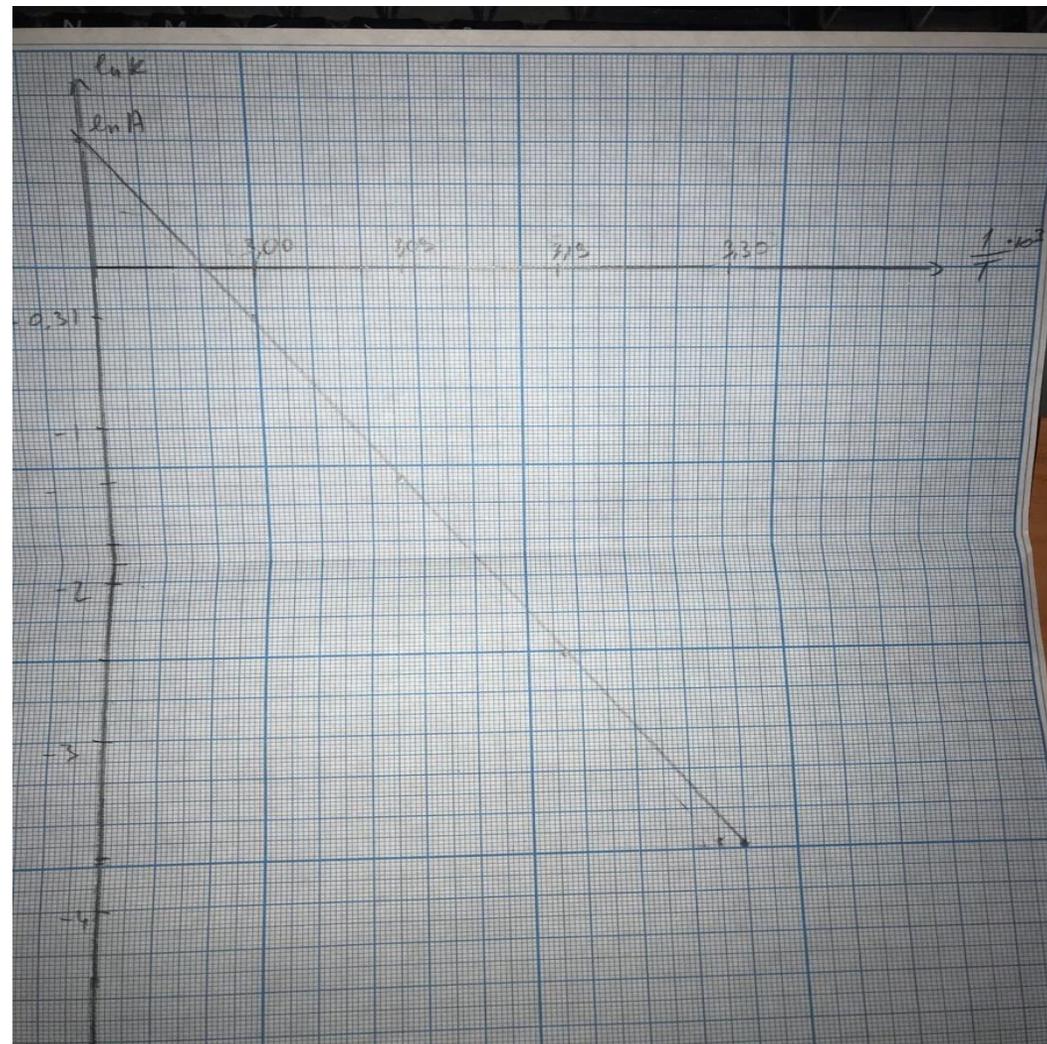
$$A = e^{0.75} = 2.12$$

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

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

Тогда уравнение скорости примет вид:

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



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

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

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

$$S_{\text{расч}} = 151,85$$

$$S_{\text{эксп}} = 154,62$$

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

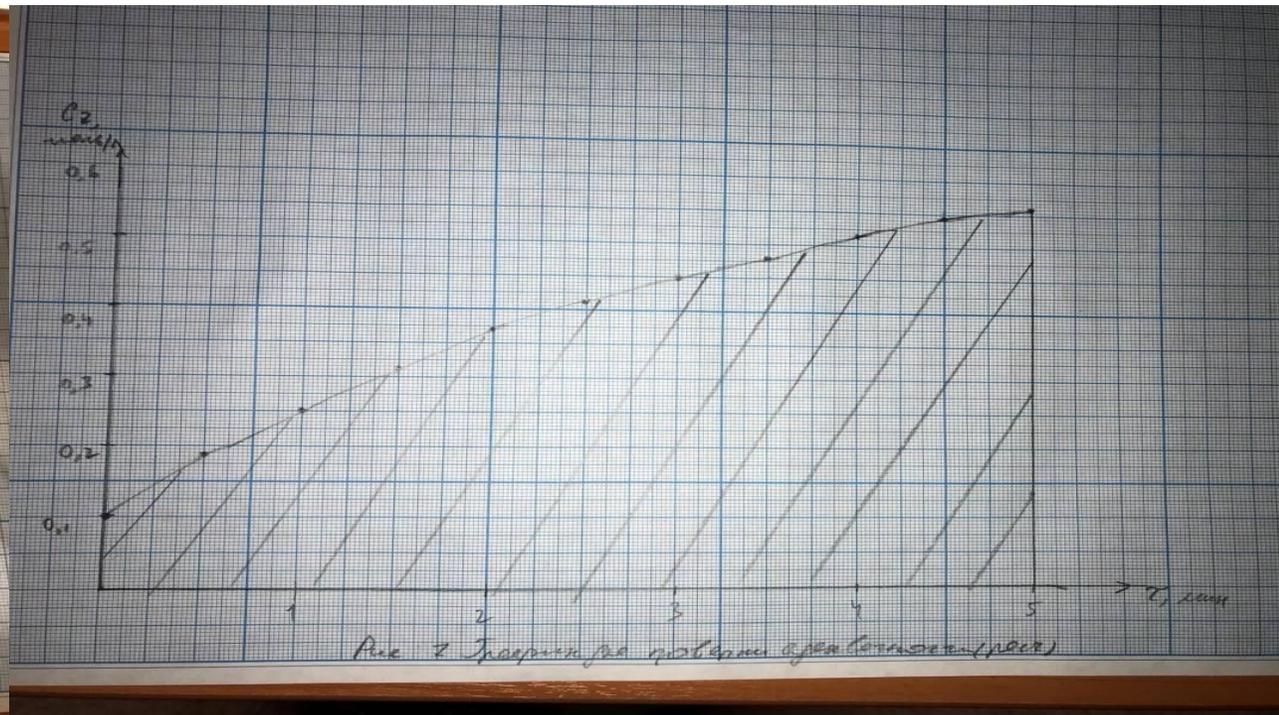
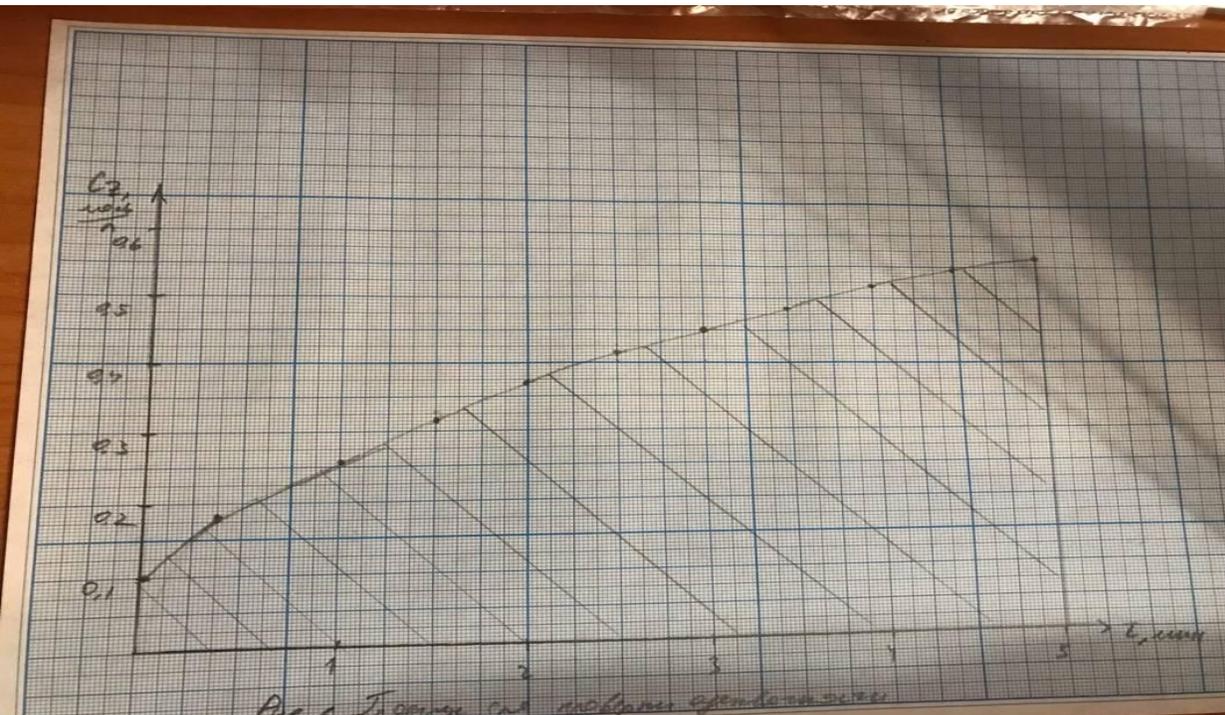


Таблица 4 – Расчетные данные для оценки дисперсии адекватности

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:

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

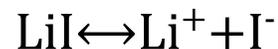
Для $p = 0,05$ по таблице найдем, что для степеней свободы 2 и 9 критерий

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

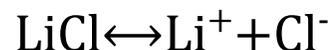
Таким образом, $F_{(f_1, f_2)}^{\text{расч}} < F_{(2,8)}^{\text{табл}}$ следовательно, гипотеза об адекватности принимается.

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

Подбор реактора

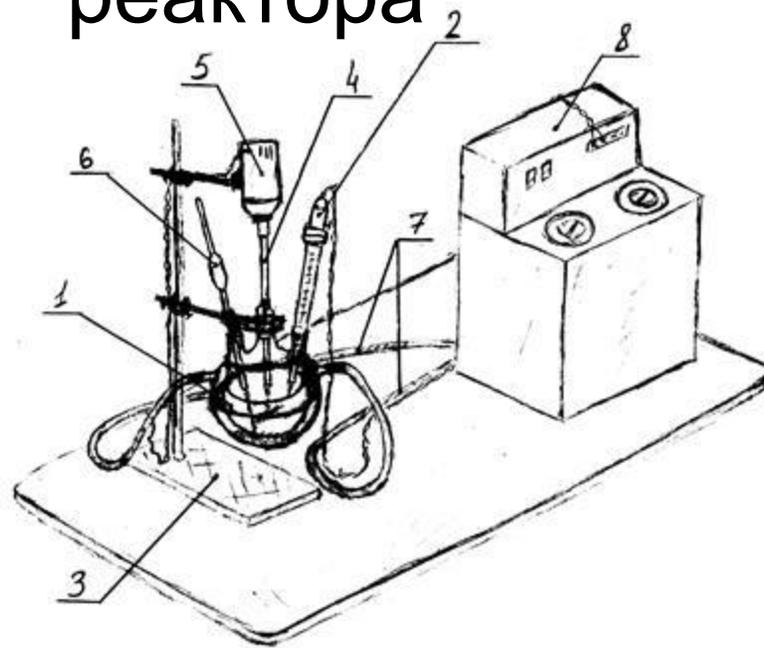


Схема экспериментальной установки.

1 – стеклянный трёхгорлый реактор с рубашкой; 2 – ртутный термометр с контактами (РТК); 3 – штатив; 4 – стеклянная мешалка; 5 – электропривод мешалки; 6 – пипетка для отбора аликвот; 7 – трубки силиконовые; 8 – ультратермостат.

**Спасибо за
внимание!**