




МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДВФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель ОП


Н.Б. Кондриков
«25» 09 2017 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Заведующий кафедрой физической и
аналитической химии


М.С. Васильева
«15» 09 2017 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов

Направление подготовки 04.04.01 Химия

Форма подготовки очная

Магистерская программа «Физическая и аналитическая химия»

курс 1 семестр 2

лекции 6 час.

практические занятия 18 час.

лабораторные работы 36 час.

в том числе с использованием МАО лек. 6 /пр. /лаб. час.

всего часов аудиторной нагрузки 60 час.

в том числе с использованием МАО 6 час.

самостоятельная работа 90 час.

в том числе на подготовку к экзамену 36 час.

контрольные работы (количество)

курсовая работа / курсовой проект _____ семестр

зачет _____ семестр

экзамен 2 семестр

Рабочая программа составлена в соответствии с требованиями образовательного стандарта, самостоятельно устанавливаемого ДВФУ, утвержденного приказом ректора ДВФУ № 12-13-592 от 04.04.2016 г.

Рабочая программа обсуждена на заседании кафедры физической и аналитической химии протокол № 17 от «20» июня 2017 г.

Заведующий кафедрой физической и аналитической химии д.х.н, доцент Васильева М.С.

Составители: д.х.н., доцент Васильева М.С., к.х.н., доцент Щитовская Е.В.

Оборотная сторона титульного листа РПУД

I. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:

Протокол от «_____» _____ 20__ г. № _____

Заведующий кафедрой _____
(подпись) (И.О. Фамилия)

II. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:

Протокол от «_____» _____ 20__ г. № _____

Заведующий кафедрой _____
(подпись) (И.О. Фамилия)

ABSTRACT

Master's degree in 04.04.01 - Chemistry

Master's Program "Physical and Analytical Chemistry"

Course title: Macrokinetics of chemical, electrochemical and catalytic processes

Variable part of Block, 6 credits

Instructors: Vasilyeva Marina Sergeevna, Shchitovskaya Elena Vladimirovna

At the beginning of the course a student should be able to: to use the knowledge about such courses, as physics, inorganic, organic, colloid, analytical and physical chemistry.

At the beginning of the course a student should be able to:

- the ability to use the basics of philosophical knowledge for the ability to communicate in oral and written forms in Russian and foreign languages to solve interpersonal and intercultural interactions;
- the ability to self-organization and self-education;
- the ability to perform standard operations on the proposed methods;
- Possession of a system of fundamental chemical concepts;
- the ability to receive and process the results of scientific experiments using modern computer technologies;
- Possession of skills in presenting the results obtained in the form of brief reports and presentations;
- the ability to use the acquired knowledge of the theoretical foundations of the fundamental sections of chemistry in solving professional problems;
- the ability to use the basic laws of natural science disciplines in professional activities;
- the ability to solve standard tasks of professional activity using modern information and communication technologies, taking into account the basic information security requirements;
- the ability to search and initial processing of scientific and scientific and technical information.

Learning outcomes:

GPC-1. the ability to use and develop the theoretical foundations of traditional and new sections of chemistry in solving professional problems;

GPC-3. The ability to implement safety standards in laboratory and process conditions;

SPC-1. ability to conduct scientific research on the formulated topics, independently draw up a research plan and obtain new scientific and applied results;

SPC-2. the possession of the theory and skills of practical work in the chosen field of chemistry.

Course description:

The discipline "Macrokinetics of Chemical, Electrochemical and Catalytic Processes" is aimed at forming a systematic view of the basic methods for calculating the limiting stages of chemical processes in multiphase catalytic reactors, experimental methods for determining the main parameters of a catalytic reactor, methods for assessing the effect of heat and mass transfer processes and hydrodynamics on the operation of a catalytic reactor, methods of evaluating the rate of chemical reactions in the reactor taking into account thermal mass transfer pore-processes.

Main course literature:

1. Франк-Каменецкий, Д. А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике : [учебник-монография] /Д. А. Франк-Каменецкий. – Долгопрудный : Интеллект , 2008. – 407 с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:663867&theme=FEFU>
2. Чоркендорф, Иб. Современный катализ и химическая кинетика /И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт; пер. с англ. В. И. Ролдугина. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 501 с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:289588&theme=FEFU>
3. Закгейм А. Ю. Общая химическая технология: введение в моделирование химико-технологических процессов [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А. Ю. Закгейм. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Логос, 2012. - 304 с. - (Новая университетская библиотека). - ISBN 978-5-98704-497-1.
<http://www.znaniyum.com/catalog.php?bookinfo=468690>
4. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия: учебник для вузов. / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Лань, 2015. – 672с.
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=58166
5. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии, учебное пособие / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург – Долгопрудный: Интеллект, 2013. – 446с. <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:719079&theme=FEFU>
6. Бонд, А.М. Электроаналитические методы. Теория и практика / А.М. Бонд, Д. Инцельт, Ш. Коморски-Ловрич, Р. Дж. Комптон, М. Ловрич, Х. Лозе, Ф. Маркен, А. Нойдек, У. Ретгер, З. Стойек, Д. А. Фидлер, Ф. Шольц // Под ред. Ф. Шольца. Пер. с англ. под ред. В. Н. Майстренко. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 326с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:253266&theme=FEFU>

Form of final control: exam.

Аннотация рабочей программы дисциплины «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов»

Дисциплина «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов» разработана для студентов направления 04.04.01 – Химия, магистерская программа «Физическая и аналитическая химия». При разработке рабочей программы учебной дисциплины использован Образовательный стандарт ВО ДВФУ направлению подготовки 04.04.01 – Химия, утвержденный приказом ректора ДВФУ от 04.04.2016 № 12-13-592. и учебный план по данной образовательной программе.

Дисциплина «Макрокинетика химических и каталитических процессов» относится к дисциплинам по выбору учебного плана: Б1.В.ДВ.1.1

Общая трудоемкость освоения дисциплины составляет 6 ЗЕТ, 216 час. Учебным планом предусмотрены лекционные занятия (6 час), практические занятия (18 час), лабораторные работы (36 час) самостоятельная работа студента (120 час), из них контроль (36 час). Изучение дисциплины заканчивается экзаменом. Дисциплина реализуется на 1 курсе во 2 семестре. Дисциплина логически и содержательно связана с курсами «Физическая химия», «Органическая химия», «Неорганическая химия», «Общая химия», «Химическая технология» и другими химическими дисциплинами.

Дисциплина «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов» направлена на формирование систематизированного представления об основных методах расчета лимитирующих стадий химических процессов в многофазных каталитических реакторах, экспериментальных методах определения основных параметров каталитического реактора, методах оценки влияния процессов тепломассообмена и гидродинамики на работу каталитического реактора, способах оценки скорости химических реакций в реакторе с учетом тепловых массообменных и внутридиффузионных процессов.

Цель – приобретение знаний о макрокинетике химических и каталитических процессов, маршрутах протекания химических реакций; учете влияния диффузионных и тепловых воздействий на кинетику химических реакций; химических реакциях в зерне и слое катализатора, в аппарате; алгоритмах расчета химических реакторов (жидкость-жидкость, газ-жидкость, жид-кость – (газ) – твердое, газ – жидкость – твердое), теоретических представлениях о строении двойного электрического слоя, адсорбции на электродах, кинетике электродных процессов, а также с методами изучения равновесий и скоростей электродных процессов в электрохимических системах.

Задачи:

1) Овладение теоретическими знаниями и практическими навыками основных методов расчета лимитирующих стадий химических процессов в многофазных каталитических реакторах.

2) Приобретение представлений об экспериментальных методах определения основных параметров каталитического реактора.

3) Освоение методов оценки влияния процессов тепломассообмена и гидродинамики на работу каталитического реактора.

4) Освоение способов оценки скорости химических реакций в реакторе с учетом тепловых и массообменных и внутридиффузионных процессов.

5) Овладение навыками определения лимитирующие стадии процесса в каталитических реакторах.

6) Овладение теоретическими знаниями в области электрохимической термодинамики и кинетики, привитие навыков использования электрохимических методов для решения научных и прикладных задач.

7) Овладение электрохимическими методами в создании принципиально новых видов технологии, в том числе и нанотехнологии, новых источников энергии, борьбы с коррозией в медицинской химии, в получении сверхчистых материалов функционального значения.

8) Приобретение навыков работы с аппаратным оснащением и понимание условий проведения эксперимента, привитие навыков интерпретации и грамотной оценки экспериментальных данных, в том числе публикуемых в научной литературе.

Для успешного изучения дисциплины «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов» у обучающихся должны быть сформированы следующие предварительные компетенции:

общекультурные:

- способность использовать основы философских знаний для способности к коммуникации в устной и письменной формах на русском и иностранном языках для решения межличностного и межкультурного взаимодействия;
- способность к самоорганизации и самообразованию.

профессиональные:

- способность выполнять стандартные операции по предлагаемым методикам;
- владение системой фундаментальных химических понятий;
- способность получать и обрабатывать результаты научных экспериментов с помощью современных компьютерных технологий;

- владение навыками представления полученных результатов в виде кратких отчетов и презентаций.

общепрофессиональные:

- способность использовать полученные знания теоретических основ фундаментальных разделов химии при решении профессиональных задач;
- способность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности;
- способность решать стандартные задачи профессиональной деятельности с использованием современных информационно-коммуникационных технологий с учетом основных требований информационной безопасности;
- способность к поиску и первичной обработке научной и научно-технической информации.

В результате изучения данной дисциплины у обучающихся формируются следующие общепрофессиональные/ профессиональные компетенции.

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции	
ОПК-1 Способность использовать и развивать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач	Знает	<ul style="list-style-type: none"> - основные понятия, соотношения и способы теоретического описания макрокинетики химических реакций; - основные методы исследований в области электрохимии; основное современное оборудование и приборы, применяемые для исследований в области электрохимии.
	Умеет	<ul style="list-style-type: none"> - переходить от языка изложения основных положений фундаментальных дисциплин к доминирующему в теоретических основах химической технологии языку сплошных сред и обратно; - применять полученные знания при выполнении практических заданий, расчётов, осваивать вопросы, выносимые на самостоятельное изучение.
	Владеет	<ul style="list-style-type: none"> - основами математического аппарата применяемого для описания макрокинетики химических реакций, навыками проведения теоретического исследования при диффузионном режиме химических процессов; - навыками анализа и систематизации научно-технической информации; - техникой проведения экспериментов.
ОПК-3 Способность реализовать нормы техники	Знает	<ul style="list-style-type: none"> - современное оборудование и приборы, необходимые для выполнения исследовательских работ; - нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях.

безопасности в лабораторных и технологических условиях	Умеет	- пользоваться современным оборудованием и приборами при проведении исследовательских работ согласно нормам техники безопасности.
	Владеет	- навыками работы на технологическом оборудовании, лабораторных установках и современных приборах и компьютерах.
ПК-1 Способность проводить научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные результаты	Знает	- теоретические и экспериментальные основы макрокинетики химических и каталитических процессов; - современные методы исследований химических и каталитических процессов на микро- и макроуровне; - методы математической обработки результатов эксперимента.
	Умеет	- применять знания о макрокинетики химических и каталитических процессов и методологии математического и макрокинетического моделирования, при проведении научных исследований.
	Владеет	- навыками самостоятельного проведения теоретических и экспериментальных исследований с использованием современных компьютерных технологий; -навыками обработки экспериментальных данных с помощью специальных компьютерных программ.
ПК-2 Владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии	Знает	- начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики; методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах; термодинамику растворов электролитов и электрохимических систем; уравнения формальной кинетики и кинетики сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций; основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа; -основные понятия и соотношения термодинамики поверхностных явлений, основные свойств дисперсных систем; - основы теории переноса тепла и массы; принципы физического моделирования химико-технологических процессов; основные уравнения движения жидкостей; основы теории тепло- и массопередачи, типовые процессы и аппараты химической технологии; - современное состояние науки в области электрохимии; - современные способы использования информационно-коммуникационных технологий в области электрохимии

	Умеет	<ul style="list-style-type: none"> - определять характер движения жидкостей и газов; характеристики процессов тепло- и массопередачи; рассчитывать параметры, выбирать аппаратуру для конкретного химико-технологического процесса; - проводить расчеты с использованием основных соотношений термодинамики поверхностных явлений и расчеты основных характеристик дисперсных систем; - составлять кинетические уравнения. - выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования; - представлять результаты научной работы; - профессионально использовать возможности методов и принципов работы современного исследовательского оборудования и приборов в области электрохимии
	Владеет	<ul style="list-style-type: none"> - навыками выполнять расчеты химико-технологических процессов с использованием математических моделей, моделирующих систем и современных прикладных программ с учетом макрокинетики; - навыками поиска (в том числе с использованием информационных систем и баз данных) и критического анализа информации по тематике проводимых исследований; - навыками представления и продвижения результатов интеллектуальной деятельности; - базовыми теоретическими представлениями, синтетическими и физико-химическими методами исследований в электрохимии

Для формирования вышеуказанных компетенций в рамках дисциплины «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов» применяются следующие методы активного/интерактивного обучения: мини-лекция, работа в малых группах, работа по индивидуальному заданию, презентации с использованием различных вспомогательных средств: доски, книг, видео, слайдов, постеров, компьютеров и т.п.

I. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА

Раздел 1. Гетерогенно-каталитические процессы (3 час.).

Тема 1. Процессы переноса в каталитических реакциях (0,5 час).

Процессы переноса в каталитических реакциях. Области протекания реакции. Понятие лимитирующей стадии.

Тема 2. Внешнедиффузионная область (0,5 час).

Общие закономерности. Скорость процесса во внешнедиффузионной области. Тепловые режимы. Влияние различных факторов. Процесс на поверхности непористого катализатора.

Тема 3. Внутридиффузионная область (1 час).

Внутренняя диффузия. Молекулярная диффузия. Кнудсеновская диффузия. Пористая структура катализаторов, модели их пористой структуры. Выражения скорости реакции. Схема и математическая модель процесса в пористом зерне катализатора. Кинетические уравнения, метод решения. Перенос в гранулах и фактор эффективности (степень использования внутренней поверхности катализатора). Модуль Зельдовича-Тиле. Эффекты теплопереноса. Влияние внутренне-диффузионных факторов на скорость процессов.

Тема 4. Теоретические и экспериментальные критерии влияния диффузии (1 час.).

Критерии влияния внешней диффузии. Критерии влияния внутренней диффузии. Критерии теплопереноса. Внешняя диффузия. Кажущаяся энергия активации гетерогенных реакций. Гетерогенно-каталитические процессы на пористом зерне катализатора. Макрокинетика. Диффузионное торможение. Неоднородность в реакторе. Аксиальная неоднородность. Примеры использования теоретических критериев.

Тема 5. Теоретические основы формирования оксидных покрытий на титановой основе. (1 час)

Диоксид титана (TiO_2) как один из основных крупнотоннажных продуктов химической промышленности. Матрицы нанотрубок на основе TiO_2 , получение электрохимическим анодированием. Уникальность гомогенной структуры с увеличенной площадью поверхности, как канала для переноса заряда в фотокаталитической реакции. Зависимость диаметра, толщины стенки, длины нанотрубки и морфологии массивов нанотрубок из TiO_2 от параметров анодирования (количественного и качественного состава электролита, приложенного потенциала, времени анодирования), связь с фотокаталитической активностью нанотрубок TiO_2 .

Тема 6. Экспериментальные методы изучения поверхности и электрохимических свойств оксидных покрытий на титане. (1 час)

Методы кривых заряжения, потенциодинамических кривых, адсорбционных кривых. Определение истинной поверхности платиновых электродов потенциодинамическим методом.

Тема 7. Основы импедансометрии. (1 час)

Основные понятия метода импедансной спектроскопии. Измерение импеданса электрохимических ячеек. Истинные, эффективные и измеряемые величины. Частота измеряемого сигнала. Частота измеряемого сигнала. Стационарность. Способы измерения импеданса (Способы измерения импеданса, резонансный метод (метод подстройки), I-V метод, метод

сетевого анализа, метод автобалансировочного моста). Достоинства и недостатки описанных методов. Моделирование электрохимического импеданса. Моделирование электрохимического импеданса (Сопротивление, Емкость, Индуктивность, Индуктивность, Индуктивность). Основные структуры импедансных моделей.

II. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ПРАКТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА

Лабораторные работы (36 час)

Лабораторная работа № 1

Формирование электродов-катализаторов термическим и гальваническим способами (6 час).

В процессе работы студенты проводят подготовку поверхности титановой основы, затем формирование активного покрытия методом термического разложения солей соответствующих металлов (Mn, Co, Ru, Ti и др.) и последующей термообработкой, а также гальваническое нанесение покрытий на основе марганца, кобальта на титановую основу. Исследование электрокаталитической активности сформированных анодов в процессе электролиза разбавленных хлоридных растворов.

Вопросы к работе:

1. Проблема электродного материала в электрохимии и электрокатализе.
2. Требования к анодным материалам в электрохимии.
3. Структура пленочного оксидного анода и роль отдельных компонентов анода в электродный потенциал. Условия работы пленочного анода.
4. Основные и побочные реакции при хлорном электролизе и получении активного хлора.
5. Распределение тока по парциальным величинам, определение парциальных выходов по току в электрокаталитической реакции.

Лабораторная работа № 2

Определение состояния поверхности различных электродов потенциодинамическим методом. Получение вольтамперных зависимостей для платинового электрода, а также для анодов, сформированных в лабораторной работе №1. (6 час)

Вопросы к работе:

1. Мост переменного тока
2. Потенциостат и анализатор частотного отклика (FRA)

3. Примеры простых спектров импеданса и эквивалентных схем
4. Типы электрохимических ячеек
5. Геометрические искажения импеданса электрохимических ячеек
6. Стационарные постоянноточковые электрохимические методы исследований
7. Циклическая вольтамперометрия

Лабораторная работа № 3

Электрохимические методы изучения процессов адсорбции органических веществ, механизма реакций электровосстановления и электроокисления (6 час), в том числе с использованием интерактивного метода обучения – работа в малых группах (3 час)

Лабораторная работа № 4

Формирование нанотрубок на титане методом анодного окисления (6 час).

Приготовление водных и неводных растворов электролитов для формирования наноструктурированных покрытий на титане и алюминии. Изучение процесса формирования наноструктурированных материалов.

Лабораторная работа № 5

Измерение электрохимического импеданса (12 час).

А) Измерение электрохимического импеданса. (6 час). Получение импедансного спектра титановой основы, а также систем, сформированных в предыдущих лабораторных работах, по индивидуальному заданию.

Б) Подбор электрохимической ячейки по результатам импедансных измерений (6 час), в том числе с использованием интерактивного метода обучения – работа в малых группах по индивидуальному заданию (3 час)

Лабораторная работа № 6

Формирование оксидных покрытий на металлах методом (ПЭО)

В зависимости от поставленной задачи электроды для плазменно-электролитического оксидирования изготавливают либо из листового титана в виде пластинок размером 0,5x2,5см² (или 2,2x2,2см²) либо в виде спиралей из титановой проволоки, общей площадью 10-20 см². В обоих случаях обычно используют титан марки ВТ1-0. Предварительно образцы подвергают механической обработке с целью скруглить острые углы.

В качестве источника питания используют тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н-2-2-УХЛ4 с однополярной импульсной формой тока (7).

Обработку осуществляют в гальваностатических или потенциостатических условиях. Время обработки составляет 1-30 мин. После ПЭО образцы ополаскивают дистиллированной и сушат на воздухе при комнатной температуре.

Лабораторная работа № 7

Получение двумерных структур методом анодного травления

Цель работы: изучение принципов изготовления двумерных структур методом анодного травления, изучение физико-химических основ анодного травления алюминия.

Применяемое оборудование: установка для анодного травления (охлаждаемая электрохимическая ячейка, потенциостат); оборудование для проведения химических реакций при высоких температурах.

Задание: освоить порядок работы на установке для анодного травления, получить образец пористого оксида алюминия, исследовать поверхность полученных образцов при помощи микроскопа.

Подготовка к выполнению работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами, изучить принцип работы установки, ознакомиться с порядком включения электрохимической ячейки и порядком работы на оптическом микроскопе, изучить разделы, рекомендованные в библиографическом списке.

Лабораторная работа № 8

Изучение кинетики гетерогенно-каталитических органических реакций.
Дегидратация спиртов

Дегидратация спиртов может быть проведена в присутствии различных катализаторов: γ - Al_2O_3 , сульфата магния, фосфата железа или циркония и других солей.

Цель работы: познакомить с широко применяемой в настоящее время методикой исследования кинетики гетерогенно-каталитических реакций.

Лабораторная работа № 9

Гомогенно-каталитический распад пероксида водорода в присутствии бихромат-иона

Вопросы к работе:

1. Теоретические принципы проточных каталитических реакций.
2. Методика и схема установки проточного типа.
3. Каталитическая дегидратация спиртов.
4. Расчет степени превращения и кажущейся константы скорости.

Практические занятия (18 час)

Занятие 1. Термодинамика в расчетах химических процессов (4 час)

Термодинамика в расчетах химических процессов. Константа равновесия химического процесса, ее зависимость от температуры. Расчет равновесного состава реагирующей смеси в сложных и простых реакциях. Решение задач. Расчет равновесного состава реагирующей смеси в сложных и простых реакциях с использованием компьютерной программы «Химическое равновесие в многокомпонентной смеси». Выбор оптимальных условий проведения исследуемого химического процесса.

Занятие 2. Кинетика в расчете химических процессов (2 час)

Кинетика в расчете химических процессов. Математическое моделирование сложных химических реакций. Решение задач.

Занятие 3. Гетерогенные процессы (2 час)

Расчетные формулы процессов «сжимающаяся сфера» и «невзаимодействующее ядро». Определение области протекания гетерогенного процесса по экспериментальным данным. Расчет гетерогенного процесса в реакторах с различной организацией материальных потоков. Составление материального и теплового балансов гетерогенного процесса в реакторе.

Занятие 4. Гетерогенно-каталитические процессы на пористом зерне катализатора (2 час)

Гетерогенно-каталитические процессы на пористом зерне катализатора. Основные расчетные приемы.

Занятие 5. Режимы реакций. Теоретические критерии (2 час)

Критерии влияния внутренней диффузии. Критерии влияния внешней диффузии. Неоднородность в реакторе. Аксиальная неоднородность. Эффективная диффузия. Молекулярная диффузия. Молекулярная диффузия в порах. Кнудсеновская диффузия. Переходная область. Рекомендуемые процедуры. Примеры использования теоретических критериев.

Занятие 6. Параметры переноса в зернистом слое (6 час.)

Расчет свойств газовой смеси по свойствам индивидуальных компонентов и параметров теплопереноса при прохождении потока газа через зернистый слой. Расчет процесса в пористом зерне катализатора при протекании простой или сложной реакций:

- профиль степени превращения и концентрации в пористом зерне,
- наблюдаемая скорость превращения W_n ,
- степень использования внутренней поверхности η (эффективность процесса),
- наблюдаемая селективность процесса S_n (для сложной реакции).

III. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ

Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся по дисциплине «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов» представлено в Приложении 1 и включает в себя:

- план-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине, в том числе примерные нормы времени на выполнение по каждому заданию;
- характеристика заданий для самостоятельной работы обучающихся и методические рекомендации по их выполнению;
- требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы;
- критерии оценки выполнения самостоятельной работы.

IV. КОНТРОЛЬ ДОСТИЖЕНИЯ ЦЕЛЕЙ КУРСА

№ п/п	Контролируемые разделы дисциплины	Коды и этапы формирования компетенций		Оценочные средства		
				текущий контроль	промежуточная аттестация	
1	Раздел 1. Гетерогенно-каталитические процессы. Тема 1. Процессы переноса в каталитических реакциях.	ПК-2	Владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии	Знает: начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики; методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах; термодинамику растворов электролитов и электрохимических систем; уравнения формальной кинетики и кинетики сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций; основные теории гомогенного,	Домашние задания № 1-3 УО-1	Экзаменационные вопросы № 1-3.

			<p>гетерогенного и ферментативного катализа; основные понятия и соотношения термодинамики поверхностных явлений, основные свойства дисперсных систем; основы теории переноса тепла и массы; принципы физического моделирования химико-технологических процессов; основные уравнения движения жидкостей; основы теории тепло- и массопередачи, типовые процессы и аппараты химической технологии.</p>		
			<p>Умеет: определять характер движения жидкостей и газов; характеристики процессов тепло- и массопередачи; рассчитывать параметры, выбирать аппаратуру для конкретного химико-технологического процесса; проводить расчеты</p>		

			использованием основных соотношений термодинамики поверхностных явлений и расчеты основных характеристик дисперсных систем; составлять кинетические уравнения.		
			Владеет: навыками выполнять расчеты химико-технологических процессов с использованием математических моделей, моделирующих систем и современных прикладных программ с учетом макрокинетики.		
2	Раздел 1. Гетерогенно-каталитические процессы. Тема 1. Процессы переноса в каталитических реакциях.	ОПК-1 Способность использовать и развивать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач	Знает основные понятия, соотношения и способы теоретического описания макрокинетики химических реакций.	Домашние задания № 1-3 УО-1	Экзаменационные вопросы № 1-3.
			Умеет переходить от языка изложения основных положений фундаментальных дисциплин к доминирующему в теоретических основах химической технологии языку сплошных	Домашние задания № 1-3 УО-1	Экзаменационные вопросы № 1-3.

			сред и обратно; применять полученные знания при выполнении практических заданий, расчетов, осваивать вопросы, выносимые на самостоятельное изучение.		
2	Раздел 1. Гетерогенно-каталитические процессы. Тема 1. Процессы переноса в каталитических реакциях.		Владеет основами математического аппарата применяемого для описания макрокинетики химических реакций, навыками проведения теоретического исследования при диффузионном режиме химических процессов.	Домашние задания № 1-3 УО-1	Экзаменационные вопросы № 1-3.
3	Раздел 1. Гетерогенно-каталитические процессы. Тема 2. Внешнедиффузионная область.	ПК-2 Владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии	Знает: начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики; методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах; термодинамику растворов электролитов и электрохимических систем; уравнения	Отчет по лабораторной работе № 2 ПР-6 Домашнее задание № 4 УО-1	Экзаменационные вопросы № 5

			<p>формальной кинетики и кинетики сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций; основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа; основные понятия и соотношения термодинамики поверхностных явлений, основные свойств дисперсных систем; основы теории переноса тепла и массы; принципы физического моделирования химико-технологических процессов; основные уравнения движения жидкостей; основы теории тепло- и массопередачи, типовые процессы и аппараты химической технологии.</p>		
			<p>Умеет: определять характер движения жидкостей и газов; характеристики процессов тепло- и массопередачи;</p>		

			<p>рассчитывать параметры, выбирать аппаратуру для конкретного химико-технологического процесса; проводить расчеты с использованием основных соотношений термодинамики поверхностных явлений и расчеты основных характеристик дисперсных систем; составлять кинетические уравнения.</p> <p>Владеет навыками выполнять расчеты химико-технологических процессов с использованием математических моделей, моделирующих систем и современных прикладных программ с учетом макрокинетики.</p>		
3	<p>Раздел 1. Гетерогенно-каталитические процессы. Тема 3. Внутридиффузионная область.</p>	<p>ПК-2 Владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии</p>	<p>Знает: начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики; методы термодинамического описания химических и фазовых</p>	<p>Отчеты по лабораторным работам № 3-8</p> <p>ПР-6</p> <p>Домашнее задания № 5</p> <p>УО-1</p>	<p>Экзаменационные вопросы № 6-17</p>

			<p>равновесий в многокомпонентных системах; термодинамику растворов электролитов и электрохимических систем; уравнения формальной кинетики и кинетики сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций; основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа; основные понятия и соотношения термодинамики поверхностных явлений, основные свойства дисперсных систем; основы теории переноса тепла и массы; принципы физического моделирования химико-технологических процессов; основные уравнения движения жидкостей; основы теории тепло- и массопередачи, типовые процессы и аппараты химической технологии.</p>		
--	--	--	--	--	--

			<p>Умеет: определять характер движения жидкостей и газов; характеристики процессов тепло- и массопередачи; рассчитывать параметры, выбирать аппаратуру для конкретного химико-технологического процесса; проводить расчеты с использованием основных соотношений термодинамики поверхностных явлений и расчеты основных характеристик дисперсных систем; - составлять кинетические уравнения.</p>		
			<p>Владеет: навыками выполнять расчеты химико-технологических процессов с использованием математических моделей, моделирующих систем и современных прикладных программ с учетом макрокинетики.</p>		
4	Раздел 1. Гетерогенно-каталитические	ПК-1 Способность проводить	Знает: теоретические и экспериментальн	Отчет по лабораторной	Экзаменационные вопросы

	<p>процессы Тема 4. Теоретические и экспериментальные критерии влияния диффузии.</p>	<p>научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные результаты</p>	<p>ые основы макрокинетики химических и каталитических процессов; современные методы исследований химических и каталитических процессов на микро- и макроуровне; методы математической обработки результатов эксперимента.</p> <p>Умеет: применять знания о макрокинетики химических и каталитических процессов и методологии математического и макрокинетического моделирования, при проведении научных исследований.</p> <p>Владеет: навыками самостоятельного проведения теоретических и экспериментальных исследований с использованием современных компьютерных технологий; навыками обработки экспериментальных данных с помощью специальных</p>	<p>работе № 9 ПР-6</p>	<p>№ 18-21</p>
--	--	--	--	----------------------------	----------------

			компьютерных программ.		
	<p>Раздел 1. Гетерогенно-каталитические процессы</p> <p>Раздел 2. Лабораторные работы №1-5</p>	<p>ПК-2 Владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии</p>	<p>Знает начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики; методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах; термодинамику растворов электролитов и электрохимических систем; уравнения формальной кинетики и кинетики сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций; основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа; основные понятия и соотношения термодинамики поверхностных явлений, основные свойств дисперсных систем; основы теории переноса тепла и массы; принципы физического моделирования химико-технологических</p>	<p>Отчет по лабораторным работам № 1-9</p> <p>ПР-6</p>	<p>Экзаменационные вопросы № 18-21</p>

			<p>процессов; основные уравнения движения жидкостей; основы теории тепло- и массопередачи, типовые процессы и аппараты химической технологии.</p>		
	<p>Раздел 2. Лабораторные работы №1-5</p>	<p>ПК-2 Владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии</p>	<p>Знает: начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики; методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах; термодинамику растворов электролитов и электрохимических систем; уравнения формальной кинетики и кинетики сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций; основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа; основные понятия и соотношения термодинамики поверхностных явлений,</p>	<p>Отчет по лабораторным работам № 1-9 ПР-6</p>	<p>Экзаменационные вопросы № 18-21</p>

			<p>основные свойства дисперсных систем; основы теории переноса тепла и массы; принципы физического моделирования химико-технологических процессов; основные уравнения движения жидкостей; основы теории тепло- и массопередачи, типовые процессы и аппараты химической технологии.</p>		
	<p>Раздел 2. Лабораторные работы №1-5</p>		<p>Умеет: определять характер движения жидкостей и газов; характеристики процессов тепло- и массопередачи; рассчитывать параметры, выбирать аппаратуру для конкретного химико-технологического процесса; проводить расчеты с использованием основных соотношений термодинамики поверхностных явлений и расчеты основных характеристик</p>	<p>Отчет по лабораторным работам № 1-9 ПР-6</p>	<p>Экзаменационные вопросы № 18-21</p>

			дисперсных систем; составлять кинетические уравнения.		
	Раздел 2. Лабораторные работы №1-5		Владеет навыками выполнять расчеты химико-технологических процессов с использованием математических моделей, моделирующих систем и современных прикладных программ с учетом макрокинетики.	Отчет по лабораторным работам № 1-9 ПР-6	Экзаменационные вопросы № 18-21
	Раздел 2. Лабораторные работы №1-5	ОПК-1 Способность использовать и развивать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач	Знает основные понятия, соотношения и способы теоретического описания макрокинетики химических реакций. Умеет: переходить от языка изложения основных положений фундаментальных дисциплин к доминирующему в теоретических основах химической технологии языку сплошных сред и обратно; применять полученные знания при выполнении практических заданий, расчетов, осваивать	Отчет по лабораторным работам № 1-9 ПР-6	Экзаменационные вопросы № 18-21

			вопросы, выносимые на самостоятельное изучение.		
			Владеет: основами математического аппарата применяемого для описания макрокинетики химических реакций, навыками проведения теоретического исследования при диффузионном режиме химических процессов.		
	Раздел 2. Лабораторные работы №1-5	ОПК-3 Способность реализовать нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях	Знает: современное оборудование и приборы, необходимые для выполнения исследовательских работ; нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях. Умеет пользоваться современным оборудованием и приборами при проведении исследовательских работ согласно нормам техники безопасности.	Отчет по лабораторным работам № 1-9 ПР-6	Экзаменационные вопросы № 18-21

			Владеет навыками работы на технологическом оборудовании, лабораторных установках и современных приборах и компьютерах.		
--	--	--	--	--	--

Типовые методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений и навыков и (или) опыта деятельности, а также критерии и показатели, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и характеризующие этапы формирования компетенций в процессе освоения образовательной программы, представлены в Приложении 2.

V. СПИСОК УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Основная литература

1. Франк-Каменецкий, Д. А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике : [учебник-монография] /Д. А. Франк-Каменецкий. – Долгопрудный : Интеллект , 2008. – 407 с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:663867&theme=FEFU>
7. Чоркендорф, Иб. Современный катализ и химическая кинетика /И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт; пер. с англ. В. И. Ролдугина. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 501 с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:289588&theme=FEFU>
8. Закгейм А. Ю. Общая химическая технология: введение в моделирование химико-технологических процессов [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А. Ю. Закгейм. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Логос, 2012. - 304 с. - (Новая университетская библиотека). - ISBN 978-5-98704-497-1.
<http://www.znanium.com/catalog.php?bookinfo=468690>
9. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия: учебник для вузов. / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Лань, 2015. – 672с.
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=58166
10. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии, учебное пособие / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург – Долгопрудный: Интеллект, 2013. – 446с. <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:719079&theme=FEFU>

11. Бонд, А.М. Электроаналитические методы. Теория и практика / А.М. Бонд, Д. Инцельт, Ш. Коморски-Ловрич, Р. Дж. Комптон, М. Ловрич, Х. Лозе, Ф. Маркен, А. Нойдек, У. Реттер, З. Стойек, Д. А. Фидлер, Ф. Шольц // Под ред. Ф. Шольца. Пер. с англ. под ред. В. Н. Майстренко. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 326с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:253266&theme=FEFU>

Дополнительная литература

1. Киперман, С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. – Москва: Химия, 1979. – 348 с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:693930&theme=FEFU>

2. Берлин, А.А. Макрокинетика // Сорровский образовательный журнал. – 1998. – № 3. – С. 48–54.

http://window.edu.ru/resource/365/21365/files/9803_048.pdf

3. Розовский, А. Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика / А. Я. Розовский ; [отв. ред. Ю. А. Колбановский] ; Академия наук СССР, Институт нефтехимического синтеза. – М.: Наука, 1980. – 323 с. <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:41631&theme=FEFU>

4. Панченков, Г. М. Химическая кинетика и катализ : учебное пособие для вузов / Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. – М.: Химия, 1974. – 592 с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:58437&theme=FEFU>

5. Сеттерфилд, Ч. Практический курс гетерогенного катализа / Ч. Сеттерфилд ; пер. с англ. А. Л. Клячко, В. А. Швеца. – М.: Мир, 1984. – 520 с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:50244&theme=FEFU>

6. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику: учебное пособие / Б.Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М.: Высш. шк., 1983. – 400с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:47391&theme=FEFU>

7. Багоцкий, В.С. Основы электрохимии / В. С. Багоцкий. - М.: Химия, 1988. – 400с. <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:56171&theme=FEFU>

8. Петрий, О.А. Практикум по электрохимии: учебное пособие для химических специальностей вузов / О.А. Петрий, Б.Б. Дамаскин, Б.И. Подловченко. - М.: Высш. шк., 1991. – 288с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:246523&theme=FEFU>

9. Дамаскин, Б.Б. Основы теоретической электрохимии: учебное пособие для вузов / Б.Б. Дамаскин, О. А. Петрий. - М.: Высш. шк., 1978 – 239с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:64558&theme=FEFU>

10. Фрумкин, А.Н. Потенциалы нулевого заряда / А. Н. Фрумкин; Академия наук СССР, Институт электрохимии.- М.: Наука, 1982. – 260с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:46517&theme=FEFU>
11. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. - М.: Высш. шк., 1984. – 519с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:249620&theme=FEFU>
12. Байрамов, В.М. Основы электрохимии: учебное пособие для вузов / В. М. Байрамов; под ред. В. В. Лунина. - М.: Академия, 2005. – 238с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:255370&theme=FEFU>
13. Фрумкин, А.Н. Избранные труды. Электродные процессы / А. Н. Фрумкин; отв. ред. Б. Н. Никольский; Академия наук СССР, Институт электрохимии. – М.: Наука, 1987. – 336с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:54205&theme=FEFU>
14. Методы измерения в электрохимии т.1 / Сб. статей под ред. ред.: Э. Егера, А. Залкинда, Ю. А. Чизмаджева; пер. с англ. В. С. Маркина, В. Ф. Пастушенко. – М.: Мир, 1977. – 585с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:118844&theme=FEFU>
15. Методы измерения в электрохимии т.2 / Сб. статей под ред. : Э. Егера, А. Залкинда, ; пер. с англ. И. Г. Абидора, Н. М. Алпатовой, С. Х. Айтьяна // М.: Мир, 1977. – 475с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:118845&theme=FEFU>
16. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М.: Химия, 1987. – 856с. <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:68622&theme=FEFU>

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»

1. База данных о веществах и их свойствах:
<http://www.chemspider.com/>
2. База данных о веществах и их свойствах:
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
3. Вшивков, В.А. Использование Современных информационных технологий для численного решения прямых химической кинетики / В.А. Вшивков, И.Г. Черных, В.Н. Снытников // Вычислительные методы и программирование: новые вычислительные технологии. 2005. – Т. 6, № 2. С. 71–76. Режим доступа : <http://elibrary.ru/item.asp?id=9085629>

4. Цаплин, С.В. Математическое моделирование процессов массопереноса и химических превращение в каталитических мембранных реакторах / С.В. Цаплин, Э.М. Кольцова // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. 21, № 1 (69). – С. 95-103.– Режим доступа : <http://elibrary.ru/item.asp?id=20174083>

5. Математическое моделирование химического реактора с диффузионной структурой потока для реакции n-го порядка / А. Б. Голованчиков, Н. А. Дулькина, Ю. В. Аристова, Н. Н. Дикарева // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2013. – Т. 18, № 22 (1250). – С. 5-29. – Режим доступа : <http://elibrary.ru/item.asp?id=20891892>

VI. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Материалы учебно-методического комплекса охватывают все этапы подготовки по дисциплине «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов». Они позволяют магистранту сосредоточить свое внимание на наиболее важных ее проблемах.

Тематический план данной дисциплины построен таким образом, чтобы, сочетая возможности различных форм и методов обучения, достичь оптимального результата в усвоении учебного материала.

Основными видами занятий с магистрантами предусмотрены лекции, лабораторные работы и практические занятия. В лекциях предполагается дать магистрантам определенную систему знаний по изучаемой дисциплине, обозначить узловые ее проблемы, связав их с содержанием профессиональной подготовки обучаемых. Практические занятия имеют своей целью закрепить и углубить полученные на лекции знания посредством активного участия каждого магистранта в обсуждении вынесенных на рассмотрение вопросов. Для этого необходимо к каждому занятию изучать рекомендованную литературу и нормативно-правовые акты, а также самому вести поиск новейших источников, отражающих современный уровень разработки той или иной проблемы.

Существенную роль в освоении учебного материала призвана сыграть самостоятельная работа магистрантов, четкие представления о которой получены обучаемыми в процессе выполнения бакалаврской программы.

В рамках данной дисциплины предусмотрено 90 часов самостоятельной работы, которая необходима при проработке материала лекции; подготовке к лабораторным работам, экзамену.

В самостоятельную работу по дисциплине «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов» включены следующие виды деятельности:

- изучение литературных источников;
 - ознакомление с целями и с порядком выполнения лабораторных работ;
 - выполнение индивидуальных заданий, направленных на развитие у студентов самостоятельности и инициативы.
- - подготовка к промежуточному и итоговому контролю.

Для закрепления навыков и знаний, полученных на практических занятиях, студента в течение курса выдается 5 домашних заданий. Домашние задания закрепляют навыки текущей темы практических занятий.

Студенту следует тщательно планировать и организовывать время, необходимое для изучения дисциплины. Недопустимо откладывать ознакомление с теоретической частью, подготовку отчетов к лабораторным работам и выполнение домашних заданий, поскольку это неминуемо приведет к снижению качества освоения материала, оформления отчетов и домашних заданий. Все виды работ по дисциплине рекомендуется выполнять по календарному плану, приведенному в приложении 1.

Рекомендации по работе с литературой

Следует отметить, что представленный в учебно-методическом комплексе список литературных источников не является исчерпывающим, а предлагается как определенный ориентир при изучении указанных в планах практических занятий проблем. В связи с этим, каждый магистрант должен уметь вести поиск имеющейся в библиотечных фондах научной информации, следить за новыми публикациями и самостоятельно определяться относительно их теоретической и практической значимости.

На этой основе рекомендуется вырабатывать собственные критерии сравнительной оценки имеющихся источников и основания осознанного предпочтения одних публикаций перед другими.

Методические рекомендации для подготовки к вопросам по лабораторным работам

Для качественного выполнения лабораторных работ каждый студент должен заранее подготовиться к очередной работе. Подготовка складывается из изучения цели, задач и содержания лабораторной работы, повторения теоретического материала, относящегося к работе, и теоретическом ознакомления со свойствами химических веществ до выполнения работы. Результаты подготовки отражаются студентами в рабочих тетрадях, куда записываются перечень необходимых измерительных приборов и аппаратура, план выполнения лабораторной работы, расчетные формулы и зарисовываются схемы установок, таблицы для записи опытных и расчетных данных. Все

записи в рабочих тетрадях как при подготовке к работе, так и в процессе выполнения ее должны вестись аккуратно.

В начале занятия преподаватель путем опроса и ознакомления с записями в рабочих тетрадях проверяет подготовленность каждого студента. Неподготовленные студенты к выполнению лабораторной работы не допускаются.

Требования к представлению и оформлению лабораторных работ

Подготовка к лабораторным работам оценивается в ходе устного опроса по пятибалльной системе.

Отчеты по лабораторным работам составляются студентами индивидуально и защищаются устно, оцениваются по пятибалльной системе.

Отчеты по лабораторным работам представляются в электронной форме, подготовленные как текстовые документы в редакторе MSWord.

Отчет по работе должен быть обобщающим документом, включать всю информацию по выполнению заданий, в том числе, уравнения реакций, таблицы, методику проведения лабораторных опытов, список литературы, расчеты и т. д.

Структурно отчет по лабораторной работе, как текстовый документ, комплектуется по следующей схеме:

Титульный лист – обязательная компонента отчета, первая страница отчета, по принятой для лабораторных работ форме (титульный лист отчета должен размещаться в общем файле, где представлен текст отчета).

Исходные данные к выполнению заданий – обязательная компонента отчета, с новой страницы, содержат указание варианта, темы и т.д.).

Основная часть – материалы выполнения заданий, разбивается по рубрикам, соответствующих заданиям работы, с иерархической структурой: пункты – подпункты и т. д.

Рекомендуется в основной части отчета заголовки рубрик (подрубрик) давать исходя из формулировок заданий, в форме отглагольных существительных.

Выводы – обязательная компонента отчета, содержит обобщающие выводы по работе (какие задачи решены, оценка результатов, что освоено при выполнении работы).

Список литературы – обязательная компонента отчета, с новой страницы, содержит список источников, использованных при выполнении работы, включая электронные источники (список нумерованный, в соответствии с правилами описания библиографии).

Оформление плана-конспекта занятия и отчета по лабораторной работе. План-конспект занятия и отчет по лабораторной работе относится к категории

«письменная работа», оформляется по правилам оформления письменных работ студентами ДВФУ.

Необходимо обратить внимание на следующие аспекты в оформлении отчетов работ:

- набор текста;
- структурирование работы;
- оформление заголовков всех видов (рубрик-подрубрик-пунктов-подпунктов, рисунков, таблиц, приложений);
- оформление перечислений (списков с нумерацией или маркировкой);
- оформление таблиц;
- оформление иллюстраций (графики, рисунки, фотографии, схемы);
- набор и оформление математических выражений (формул);
- оформление списков литературы (библиографических описаний) и ссылок на источники, цитирования.

Набор текста осуществляется на компьютере, в соответствии со следующими требованиями:

- печать – на одной стороне листа белой бумаги формата А4 (размер 210 на 297 мм.);
- интервал межстрочный – полуторный;
- шрифт – Times New Roman;
- размер шрифта - 14 пт., в том числе в заголовках (в таблицах допускается 10-12 пт.);
- выравнивание текста – «по ширине»;
- поля страницы левое – 25-30 мм, правое – 10 мм, верхнее и нижнее – 20 мм;
- нумерация страниц – в правом нижнем углу страницы (для страниц с книжной ориентацией), сквозная, от титульного листа до последней страницы, арабскими цифрами (первой страницей считается титульный лист, на котором номер не ставится, на следующей странице проставляется цифра «2» и т. д.).
- режим автоматического переноса слов, за исключением титульного листа и заголовков всех уровней (перенос слов для отдельного абзаца блокируется средствами MSWord с помощью команды «Формат» – абзац при выборе опции «запретить автоматический перенос слов»).

Если рисунок или таблица размещены на листе формата больше А4, их следует учитывать как одну страницу. Номер страницы в этих случаях допускается не проставлять.

Список литературы и все приложения включаются в общую сквозную нумерацию страниц работы.

Рекомендации по подготовке к экзамену

Подготовка к экзамену должна начинаться с внимательного ознакомления с перечнем вопросов, вынесенных кафедрой на итоговую форму контроля по данной учебной дисциплине. Затем, следует подобрать необходимую литературу, где содержатся ответы на подлежащие проработке вопросы и еще раз изучить соответствующие ее темы и разделы. Правильное распределение времени на подготовку к зачету, планомерность проработки учебного материала – залог успешной сдачи предстоящего испытания.

VII. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Для осуществления образовательного процесса по дисциплине «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов» на лекциях используется мультимедийное оборудование: ноутбук, проектор, экран.

Практические занятия по данной дисциплине проводятся в компьютерной лаборатории.

При осуществлении образовательного процесса по дисциплине «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов» используется следующее программное обеспечение

Программное обеспечение:

- Системные программные средства: Microsoft Windows XP, Microsoft Vista

- Прикладные программные средства: Microsoft Office 2007 Pro, FireFox

- Специализированные программные комплексы «OXT_LAB»

- Программное обеспечение для работы на электрохимическом оборудовании:

- «Nova 1.5» для работы на потенциостате-гальваностате AUTOLAB/PGSTAT 302N

- «Zplot» для работы на потенциостате-гальваностате «Solartron» 12608W

Лабораторные занятия проводятся в лаборатории Теоретической электрохимии (L656).

Приборное обеспечение:

- Электрохимический комплекс нанесения покрытий на материалы ЭХК-02024 (Россия) – 1 шт.
- Потенциостат-гальваностатPGU200V-500mA(Германия – 1 шт.
- Агрегат теристорный ТП4-500/460ОН-2-УХЛ4 – 1 шт.
- Высокочастотная система электрохимического анализа и обработки поверхности материалов Solartron 12608W (Великобритания) – 1 шт.
- Комплекс для исследований и электрохимических и технологических процессов в материалах AUTOLAB 302N (Великобритания) – 1 шт.
- Потенциостат-гальваностатPGU1000V-1A-E (Германия) – 2 шт.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ
РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ**
по дисциплине «Макрокинетика химических, электрохимических и
каталитических процессов»
Направление подготовки 04.04.01 Химия
магистерская программа «Физическая и аналитическая химия»
Форма подготовки очная

Владивосток
2017

План-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине

№ п/п	Дата/сроки выполнения	Вид самостоятельной работы	Примерные нормы времени на выполнение	Форма контроля
1	1 неделя	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 1.	9	Опрос перед началом занятия.
2	2 неделя	Работа с литературой, выполнение домашнего задания № 1, подготовка к выполнению лабораторной работе № 2, и практической работе 1.	9	Опрос перед началом занятия.
3	3 неделя	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 3, выполнение домашнего задания № 2.	9	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении практической работы. Проверка домашнего задания.
4	4 неделя	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 4, выполнение домашнего задания № 3, подготовка к выполнению практической работы № 2.	9	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторной и практической работ. Проверка домашнего задания.
5	5 неделя	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 5, выполнение домашнего задания № 3, подготовка к выполнению практической работы № 3.	9	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторной и практической работ. Проверка домашнего задания.
6	6 неделя	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 5, выполнение домашнего задания № 4, подготовка к выполнению практической работы № 4.	9	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторной и практической работ. Проверка домашнего задания.

7	7 неделя	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 6, выполнение домашнего задания № 5.	9	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторной и практической работ. Проверка домашнего задания.
8	8 неделя	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 7, подготовка к выполнению практической работы № 4.	9	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторной и практической работ. Проверка домашнего задания.
9	9 неделя	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 8, подготовка к выполнению практической работы № 5.	9	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторной и практической работ. Проверка домашнего задания.
10	10 неделя	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 9, подготовка к выполнению практической работы № 6.	9	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторной и практической работ. Проверка домашнего задания.
11	11 неделя	Работа с литературой, подготовка к экзамену.	9	Принятие отчета о выполнении лабораторной и практической работ. Проверка домашнего задания.
12	12 неделя	Работа с литературой, подготовка к экзамену.	9	Принятие отчета о выполнении лабораторной и практической работ. Проверка домашнего задания.

Домашнее задание № 1. «Термодинамика в расчетах химических процессов»

В1

1. Вывести уравнение для расчета равновесной степени превращения

реагента А по известной величине K_c для реакции $2A \rightleftharpoons R$.

2. Рассчитать константу равновесия и равновесные концентрации окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе, если кислорода в смеси находится в 2 раза больше, чем требуется по стехиометрии. Степень превращения диоксида серы равна 0,99. Процесс проводится под атмосферным давлением. Исходная концентрация SO_2 составляет 10% объемных долей.

В2

1. Вывести уравнение для расчета равновесной степени превращения реагента А в газофазной реакции по известным значениям константы равновесия K_p и давления P в системе для реакции $A + B \rightleftharpoons R$.

2. Рассчитать константу равновесия и равновесные концентрации реакции восстановления диоксида углерода на графите, если степень превращения диоксида углерода равна 0,96. Процесс проводится под атмосферным давлением.

В3

1. Вывести уравнение для расчета равновесного состава компонентов реакции синтеза аммиака по известным значениям константы равновесия K_p и давления P в системе.

2. Обратимая реакция $A + B \rightleftharpoons 2R$ протекает при температуре 298 К и характеризуется тепловым эффектом $\Delta H_{298}^0 = -30\,000$ кДж/кмоль и изменением удельной энтропии $\Delta S_{298}^0 = -80$ кДж/(кмоль·К). Определить, во сколько раз изменится равновесная степень превращения реагентов, если соотношение начальных концентраций реагентов $C_{A0}:C_{B0}$ изменится от 0,5 до 0,25.

В4

1. Вывести уравнение для расчета равновесного состава компонентов реакции синтеза аммиака по известным значениям константы равновесия K_p и давления P в системе.

2. Константа равновесия реакции



равна четырем. Рассчитать равновесный состав реакционной смеси, если для реакции взяты 1 моль кислоты и 1,5 моль спирта.

В5

1. Найти константы равновесия при температурах 500 и 2000 К для реакции $H_2O + CO \rightleftharpoons H_2O + CO_2$,

если $\Delta G_{500}^0 = -20,2$ и $\Delta G_{2000}^0 = 25,3$ кДж/моль.

2. Рассчитать константу равновесия при температуре 573 К, равновесную степень превращения x_{pA} и равновесный состав смеси для жидкофазной реакции



если $\Delta H_{573}^0 = -24,5$ кДж/моль,

$\Delta S_{573}^0 = -58$ кДж/кмоль·К), $C_{A0} = 2$ кмоль/м³,

$$C_{\text{B0}} = 2 \text{ кмоль/м}^3, C_{\text{R0}} = 0.$$

В6

1. Рассчитать константу равновесия синтеза аммиака, если выход аммиака равен 0,15. Синтез проводится под давлением $3 \cdot 10^7$ Па. Азотоводородная смесь поступает на синтез в соотношении 1:3.
2. Обратимая реакция первого порядка $A \rightleftharpoons R$ характеризуется следующими термодинамическими параметрами: $\Delta H^0 = -26\,000$ кДж/кмоль, $K_{p,298} = 17,5$. Определить во сколько раз изменится значение равновесной степени превращения x_{pA} , если температуру проведения процесса изменить с 298 до 348 К. Считать, что ΔH^0 и ΔS^0 не зависят от температуры.

В7

1. Рассчитать константу равновесия синтеза аммиака, если выход аммиака равен 0,15. Синтез проводится под давлением $3 \cdot 10^7$ Па. Азотоводородная смесь поступает на синтез в соотношении 1:3.
2. Определить равновесную степень превращения реагента А и производительность по продукту R для реакции $2A \rightleftharpoons R + S$, протекающей в газовой фазе, если константа равновесия $K_c = 0,36$, температура проведения реакции $T = 400$ К, парциальное давление компонента в исходной смеси $P_{\text{A0}} = 0,1$ МПа, объемный расход через реактор $2 \text{ м}^3/\text{с}$, выход по продукту $E_R = 0,9$.

В8

1. Рассчитать константу равновесия синтеза хлористого водорода из водорода и хлора, если равновесная степень превращения по хлору равна 0,65. Синтез проводится под давлением $3 \cdot 10^5$ Па. Реакционная смесь взята в стехиометрическом соотношении.
2. Определить константу равновесия, равновесную степень превращения компонента А и состав равновесной реакционной смеси для реакции $A + 2B \rightleftharpoons 3R$, если $\Delta G_{373}^0 = -11,2$ кДж/кмоль, $C_{\text{A0}} = 1 \text{ кмоль/м}^3$, $C_{\text{B0}} = 2 \text{ кмоль/м}^3$, $T = 373$ К.

В9

1. Рассчитать константу равновесия для реакции $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{CO}$, если известно, что для углекислого газа величина $\Delta G^0 = -394572$ Дж/моль и для монооксида углерода $\Delta G^0 = -137334$ Дж/моль.
2. В газовой фазе протекает реакция $A \rightleftharpoons 2R$. Вычислить равновесную степень превращения компонента А при давлении $P = 5$ МПа, если $K_p = 2,05 \text{ МПа}^{-1}$.

В10

1. Обратимая реакция $A + B \rightleftharpoons R + S$ характеризуется следующими термодинамическими параметрами: $\Delta H_{300}^0 = -59\,500$ кДж/кмоль, $\Delta S_{300}^0 = -175,5$ кДж/(кмоль·К). Определить, состав равновесной реакционной смеси, если $C_{\text{A0}} = C_{\text{B0}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$; температура проведения процесса $T = 330$ К.
2. Для обратимой реакции $2A \rightleftharpoons R + S$ $\Delta G_{298}^0 = -5620$ кДж/кмоль. Определить равновесный состав смеси при температуре 298 К, если $C_{\text{A0}} = 0,2 \text{ кмоль/м}^3$,

$$C_{R0} = C_{S0} = 0.$$

B11

1. Для реакции гидрирования бензола $C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$, проводимой при начальном мольном соотношении реагентов $H_2:C_6H_6 = 10:1$, равновесная степень превращения бензола равна 0,95. Рассчитать состав равновесной смеси.

2. . Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода x_p в газофазной реакции $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, протекающей при давлении 0,5 МПа. Исходные реагенты взяты в стехиометрическом соотношении. Константа равновесия реакции $k = 8$. Найти также мольное отношение $H_2O:CO$, необходимое для увеличения x_p на 10%.

B12

1. Для обратимой реакции $A + B \rightleftharpoons R + S$ константы скорости прямой и обратной реакций, л/(моль·с), могут быть рассчитаны по уравнениям: $k_1 = 6,2 \cdot 10^4 \exp[-27\,600/(RT)]$, $k_{-1} = 7,5 \cdot 10^5 \exp[-32\,000/(RT)]$. Определить состав равновесной реакционной смеси, если $C_{A0} = C_{B0} = 2$ кмоль/м³, $T = 500$ К.

2. Обратимая реакция первого порядка $A \rightleftharpoons R$ характеризуется следующими термодинамическими параметрами: $\Delta H^0 = -26\,000$ кДж/кмоль, $K_{p,298} = 17,5$. Определить во сколько раз изменится значение равновесной степени превращения x_{pA} , если температуру проведения процесса изменить с 298 до 348 К. Считать, что ΔH^0 и ΔS^0 не зависят от температуры.

B13

1. Константа равновесия K_p для реакции $SO_2 + 0,5O_2 \rightleftharpoons SO_3$ при температуре 723 К и давлении 0,1 МПа равна $431,7 \text{ МПа}^{-0,5}$. Найти для заданных условий K_c .

2. . Дегидрирование этилбензола протекает при температуре 850 К и общем давлении $9,81 \cdot 10^4$ Па по реакции $C_6H_5C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5C_2H_3 + H_2$. Для сдвига равновесия реакции вправо используют введение в исходную смесь инертного компонента (водяного пара).

Определить, каким должно быть соотношение пар/этилбензол, чтобы равновесная степень превращения увеличилась на 20% по сравнению со степенью равновесия, рассчитанной для стехиометрической смеси. Константа равновесия равна $5 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}$.

B14

1. Газовую смесь, содержащую 20% объемных долей CO и 80% объемных долей N_2 , пропускают при температуре 1273 К и давлении 0,1 МПа над оксидом железа, который восстанавливается до железа по реакции $FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$.

Найти состав равновесной смеси, объемные доли, %, и количество образовавшегося Fe, кг, если константа равновесия равна 0,403. Расчет вести на 1000 м³ исходного газа.

2. Обратимая реакция $A + B \rightleftharpoons 2R$ с тепловым эффектом $\Delta H^0 = -30,5$ кДж/моль и энтропией $\Delta S^0 = -80$ кДж/(кмольград) протекает при температуре 298 К.

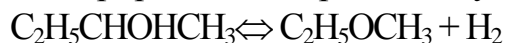
Определить, во сколько раз изменится значение равновесной степени превращения вещества A, если соотношение начальных концентраций реагентов

А и В уменьшить от 0,5 до 0,25.

B15

1. Вывести уравнение для расчета равновесной степени превращения реагента А в газофазной реакции по известным значениям константы равновесия K_p и давления P в системе для реакции $A + B \rightleftharpoons R$.

2. Зависимость константы равновесия K_p , Па⁻¹, от температуры для реакции дегидрирования вторичного бутилового спирта



имеет вид $\lg K_p = -2790/T + 1,511 \lg T + 6,869$.

Найти состав в молярных долях, %, равновесной газофазной реакционной смеси при температуре 600 К и общем давлении 0,2 МПа, если исходная смесь состоит из 1 моль бутилового спирта и 1 моль водорода.

B16

1. Рассчитать константу равновесия для реакции $CO_2 + C \rightleftharpoons CO$, если известно, что для углекислого газа величина $\Delta G^0 = -394572$ Дж/моль и для монооксида углерода $\Delta G^0 = -137334$ Дж/моль.

2. Для реакции гидрирования бензола $C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$, проводимой при начальном молярном соотношении реагентов $H_2:C_6H_6 = 10:1$, равновесная степень превращения бензола равна 0,95. Рассчитать состав равновесной смеси.

B17

1. Найти константы равновесия при температурах 500 и 2000 К для реакции $H_2O + CO \rightleftharpoons H_2O + CO_2$,

если $\Delta G_{500}^0 = -20,2$ и $\Delta G_{2000}^0 = 25,3$ кДж/моль.

2. Рассчитать константу равновесия при температуре 573 К, равновесную степень превращения x_{pA} и равновесный состав смеси для жидкофазной реакции



если $\Delta H_{573}^0 = -24,5$ кДж/моль,

$\Delta S_{573}^0 = -58$ кДж/кмоль·К), $C_{A0} = 2$ кмоль/м³,

$C_{B0} = 2$ кмоль/м³, $C_{R0} = 0$.

B18

1. Рассчитать константу равновесия и равновесные концентрации окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе, если кислорода в смеси находится в 2 раза больше, чем требуется по стехиометрии. Степень превращения диоксида серы равна 0,99. Процесс проводится под атмосферным давлением. Исходная концентрация SO_2 составляет 10% объемных долей.

2. Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода x_p в газофазной реакции $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, протекающей при давлении 0,5 МПа. Исходные реагенты взяты в стехиометрическом соотношении. Константа равновесия реакции $k = 8$. Найти также молярное отношение

H₂O:CO, необходимое для увеличения x_p на 10%.

В 19

1. Рассчитать константу равновесия и равновесные концентрации реакции восстановления диоксида углерода на графите, если степень превращения диоксида углерода равна 0,96. Процесс проводится под атмосферным давлением.

2. Рассчитать константу равновесия синтеза хлористого водорода из водорода и хлора, если равновесная степень превращения по хлору равна 0,65. Синтез проводится под давлением $3 \cdot 10^5$ Па. Реакционная смесь взята в стехиометрическом соотношении.

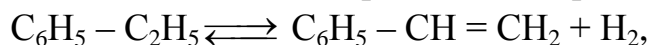
В 20

1. Вывести уравнение для расчета равновесного состава компонентов реакции синтеза аммиака по известным значениям константы равновесия K_p и давления P в системе.

2. Обратимая реакция $A + B \rightleftharpoons 2R$ протекает при температуре 298 К и характеризуется тепловым эффектом $\Delta H_{298}^0 = -30\,000$ кДж/кмоль и изменением удельной энтропии $\Delta S_{298}^0 = -80$ кДж/(кмоль·К). Определить, во сколько раз изменится равновесная степень превращения реагентов, если соотношение начальных концентраций реагентов $C_{A0}:C_{B0}$ изменится от 0,5 до 0,25.

В21

1. Вычислите величины K_c, K_N, K_n для равновесной реакции



если при температуре 580 °С найдена $K_p = 0,20$, общее давление $p = 0,005$ МПа.

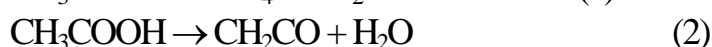
2. Найдите константу равновесия при температурах 500 и 2000 К для реакции $H_2O + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2$, если $\Delta G_{500}^0 = 20,2$ кДж/моль и $\Delta G_{2000}^0 = 25,3$ кДж/моль.

Домашнее задание № 2. «Кинетика в расчетах химических процессов»

В 1

1. Определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для константы скорости реакции, значения которой при температурах 273 и 293 К равны соответственно 2,46 и 47,5 с⁻¹.

2. При высокой температуре уксусная кислота разлагается по двум направлениям:



Константа скорости и энергия активации реакции (1) при температуре 1189 К равны соответственно 3,74 с⁻¹ и 155 000 Дж/моль; для реакции (2) соответственно - 4,65 с⁻¹ и 184 000 Дж/моль. Рассчитать время, необходимое для того, чтобы уксусная кислота прореагировала на 99%, и

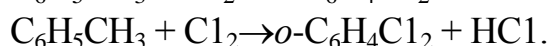
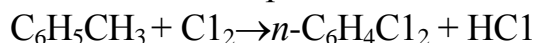
<p>максимальный выход кетена.</p>
<p style="text-align: center;">В 2</p> <p>1. Определить энергию активации реакции, если при изменении температуры с 723 до 773 К ее скорость возрастает в 2,73 раза.</p> <p>2. Протекает последовательная реакция первого порядка $A \rightarrow R \rightarrow S$. Концентрация промежуточного продукта достигает максимального значения через 170 мин. Рассчитайте константы скоростей этих реакций, если $x_A = 0,4$.</p>
<p style="text-align: center;">В 3</p> <p>1. При температуре 748 К константа скорости реакции составляет $3,2 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$. Определить константу скорости при 793 К, если энергия активации реакции равна 87,9 кДж/моль.</p> <p>2. Реакция $A + B \rightarrow R + S$ проводится при температуре 507 К и начальной концентрации вещества А $0,05 \text{ кмоль/м}^3$ в течение 40 мин. Константа скорости реакции равна $1,28 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{мин}$). Оценить количественно влияние начального мольного соотношения реагентов ($C_{A0}:C_{B0} = 1:1; C_{A0}:C_{B0} = 1:1,5; C_{A0}:C_{B0} = 1:2$) на достигаемую степень превращения вещества А.</p>
<p style="text-align: center;">В 4</p> <p>1. Дана реакция $2A + 3B = S + 4R + 2F$. Определить скорость расходования компонента В и скорость образования продуктов реакции, если скорость исчезновения компонента А составляет 5 моль в единицу времени на единицу объема.</p> <p>2. Для обратимой реакции $2A \leftrightarrow R$, протекающей в газовой фазе при постоянном давлении, выразить изменение степени превращения вещества dx_A/dt как функцию от степени превращения x_A. Прямая реакция второго порядка, обратная - первого.</p>
<p style="text-align: center;">В 5</p> <p>1. Константа скорости реакции равна $0,025 \text{ с}^{-1}$. Исходная концентрация реагента составляет 1 кмоль/м^3. Определить скорости реакции, протекающей в замкнутом объеме через 10, 20, 30, 40, 50 с. Определить порядок реакции и вычислить константу скорости.</p> <p>2. Для последовательной реакции первого порядка $A \rightarrow R \rightarrow S$ рассчитайте $C_{R_{\max}}$, если: 1) $k_1 \gg k_2$; 2) $k_1 = k_2$; 3) $k_1 \ll k_2$.</p>
<p style="text-align: center;">В 6</p> <p>1. Выразить скорость реакции гидролиза уксусного ангидрида при его взаимодействии с водой как функцию степени превращения уксусного ангидрида: $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{COOH}$. Реакция проводится в большом избытке воды.</p> <p>2. Для параллельной реакции</p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{l} \text{A} \xrightarrow{k_1} 2\text{R} \\ \text{A} \xrightarrow{k_2} 3\text{S} \end{array}$ </div> <p>с константами скоростей $k_1 = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ определить время, при</p>

котором в продуктах будет содержаться $0,8 \text{ кмоль/м}^3$ вещества R, концентрацию вещества S и степень превращения вещества A. Перед началом реакции концентрация вещества A была $1,4 \text{ кмоль/м}^3$, а вещества R и S отсутствовали.

В 7

1. Для реакции второго порядка $2A \rightarrow R + S$ определить степень превращения и скорость реакции через 10, 30 и 50 с. Константа скорости равна $0,02 \text{ м}^3 (\text{кмоль} \cdot \text{с})^{-1}$, начальная концентрация вещества A – 2 кмоль/м^3 .

2. Хлорирование метилбензола дает смесь *para*-и *ortho*-изомеров в соответствии с реакционной схемой



Экспериментально получены следующие результаты:

Время, мин	0	102	114	150	190	282	913	4782
Концентрация, г/л								
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	787	729	646	610	578	511	287	78
<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	0	34	105	132	160	210	280	537
<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	0	36	98	110	126	170	305	436

Учитывая, что обе реакции первого порядка, определить их константы.

В 8

1. При температуре 456 К константа скорости реакции составляет $3,2 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. Определить константу скорости при 793 К, если энергия активации реакции равна 187,9 кДж/моль.

1. Параллельную реакцию



Можно осуществить в диапазоне температур от 500 до 700 К. При какой температуре должна протекать реакция, чтобы обеспечит образование максимального количества продукта R, если константы скоростей, с^{-1} , описываются уравнениями $k_1 = 10^{15} \exp[-20000/(RT)]$, $k_2 = 10^{14} \exp[-10000/(RT)]$. Ответ обосновать.

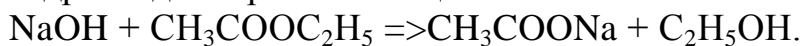
В 9

1. Выразить скорость обратимой реакции $A \rightleftharpoons 2R$ как функцию степени превращения. Реакция протекает в газовой фазе при постоянном давлении.

2. Протекает последовательная реакция первого порядка $A \rightarrow R \rightarrow S$. Максимальная концентрация продукта R при температуре 250 °С составляет $0,57 C_{A0}$. При какой температуре следует проводить реакции, чтобы $C_{R\text{max}} \geq C_{A0}$? Энергия активации целевой реакции равна 48000 Дж/моль, побочной - 39 000 Дж/моль. При этом предэкспоненциальные множители в выражениях для констант скоростей обеих реакций примерно равны.

В 10

1. Выразить скорость необратимой реакции как функцию степени превращения исходных веществ для гомогенной реакции взаимодействия гидроксида натрия с этилацетатом

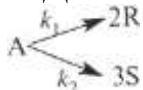


2. Проводится реакция $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{R}$ с константой скорости $k = 1 \cdot 10^2$ л/(моль·ч). Исходные концентрации веществ А и В равны по 0,08 моль/л. Найти время, необходимое для снижения концентрации веществ до 0,04 моль/л.

В 11

1. Дана обратимая реакция $\text{H}_2 + \text{J}_2 \leftrightarrow 2\text{HJ}$. Определить время, необходимое для образования 1 моль HJ в реакторе вместимостью 1 л при температуре 550 °С, если исходная смесь состоит из 2 моль водорода и 1 моль йода. При данной температуре константа скорости прямой реакции равна $1,25 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), а константа скорости обратной реакции - $0,25 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с).

2. Для параллельной реакции



с константами скоростей $k_1 = 10^{-2} \text{с}^{-1}$ и $k_2 = 10^{-3} \text{с}^{-1}$ определить время, при котором в продуктах будет содержаться 0,8 кмоль/м³ вещества R, концентрацию вещества S и степень превращения вещества А. Перед началом реакции концентрация вещества А была 1,4 кмоль/м³, а вещества R и S отсутствовали.

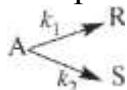
В 12

1. Для обратимой экзотермической реакции $\text{A} \leftrightarrow \text{R} + \text{Q}_p$ зависимость константы равновесия от температуры задана в виде $\ln K_p = 9000/T - 27$. Экспериментально установлено, что при температуре 30 °С за время 1140 с степень превращения вещества А $x_A = 0,79$, при 40 °С за 480 с - $x_A = 0,65$. Построить зависимость степени превращения вещества А от температуры и определить оптимальную температуру, при которой достигается максимальная степень превращения, если продолжительность реакции составляет 300 с.

2. Реакция $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{R} + \text{S}$ проводится при температуре 700 К и начальной концентрации вещества А 0,05 кмоль/м³ в течение 20 мин. Константа скорости реакции равна 1,28 (м³/кмоль·мин). Оценить количественно влияние начального мольного соотношения реагентов ($\text{C}_{\text{A}0}:\text{C}_{\text{B}0} = 1:1$; $\text{C}_{\text{A}0}:\text{C}_{\text{B}0} = 1:1,5$; $\text{C}_{\text{A}0}:\text{C}_{\text{B}0} = 1:2$) на достигаемую степень превращения вещества А.

В 13

1. При постоянной температуре протекает параллельная реакция



с константами скоростей $k_1 = 10^{-3} \text{с}^{-1}$ и $k_2 = 10^{-2} \text{с}^{-1}$. Перед началом реакции $\text{C}_{\text{A}0} = 2 \text{ моль/м}^3$, $\text{C}_{\text{R}0} = \text{C}_{\text{S}0} = 0$. Определить значение скорости превращения

реагента А и продукта S в момент времени, когда $C_R = 0,05$ кмоль/м³, $C_S = 0,5$ кмоль/м³. Каким будет это время?

2. Вычислить время, за которое достигается максимальная концентрация целевого продукта R в последовательной реакции $A \rightarrow R \rightarrow S$. Константы скоростей $k_1 = 2$ с⁻¹ и $k_2 = 5$ с⁻¹, в начале реакции с константами скоростей $C_{A0} = 1$ кмоль/м³, $C_{S0} =$ и $C_{R0} = 0$.

Какими при этом будут степень превращения вещества А и селективность по продукту R?

В 14

1. Для обратимой реакции $A \leftrightarrow R$ первого порядка определить константы скоростей, исходя из следующих данных:

Время, мин	0	19	38	∞
Степень превращения вещества А, %	2	6,9	10,4	21,2

2. Две параллельные реакции



$a_2A + b_2B = yY + zZ$ (побочная реакция) характеризуются кинетическими уравнениями

$$W_{\text{цел}} = k_1 C_A^{0,8} C_B^{1,54}$$

$$W_{\text{поб}} = k_2 C_A^{1,5} C_B^{0,5}$$

и энергиями активации $E_1 = 45$ кДж/моль, $E_2 = 65$ кДж/моль.

Проанализируйте зависимость дифференциальной селективности для такой системы реакций от: а) концентрации реагентов А и В; б) температуры. Какие можно дать рекомендации по выбору технологического режима для этого процесса?

В -15

1. Для обратимой реакции $A \leftrightarrow R$ начальный момент времени парциальное давление реагента А составляет $1,275 \cdot 10^{-4}$ Па, а вещества R - 0. Через 10 мин парциальное давление реагента А стало $5,2 \cdot 10^{-3}$ Па, а вещества R - $7,554 \cdot 10^{-3}$ Па. Рассчитать парциальное давление реагента А через 20 и 40 мин, если отношение $k_1/k_{-1} = 3$.

2. При проведении последовательной реакции типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ в изотермических условиях степень превращения реагента составила 0,9. Определить дифференциальную и интегральную селективности по целевому продукту R, если $k_1 = 0,2$ с⁻¹, $k_2 = 0,1$ с⁻¹.

В 16

1. При изотермическом проведении параллельной реакции



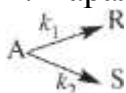
константы скоростей $k_1 = 0,175$ мин⁻¹ и $k_2 = 0,025$ мин⁻¹. Рассчитать состав реакционной смеси и селективность по целевому продукту S через 10 мин после начала реакции, если исходная концентрация реагента равна 1,75 моль/л.

2. Газофазная реакция $A \rightarrow R + S$ проводится при постоянном давлении и

постоянное температуре. В исходной смеси содержится 100 % вещества А. Равновесная степень превращения составляет 0,6. Как увеличить степень превращения до 0,8, не меняя давления и температуры?
 температуре 507 К и начальной концентрации вещества А 0,05 кмоль/м³ в течение 40 мин.

В 17

1. Параллельную реакцию



Можно осуществить в диапазоне температур от 500 до 700 К. При какой температуре должна протекать реакция, чтобы обеспечит образование максимального количества продукта R, если константы скоростей, с⁻¹, описываются уравнениями $k_1 = 10^{15} \exp[-20000/(RT)]$, $k_2 = 10^{14} \exp[-10000/(RT)]$. Ответ обосновать.

2. Проводится реакция $A + B \rightarrow R$ с константой скорости $k = 1 \cdot 10^3$ л/(моль·ч). Исходные концентрации веществ А и В равны по 1,00 моль/л. Найти время, необходимое для снижения концентрации веществ до 0,01 моль/л.

В 18

1. Для обратимой реакции $2A \leftrightarrow R$, протекающей в газовой фазе при постоянном давлении, выразить изменение степени превращения вещества dx_A/dt как функцию от степени превращения x_A . Прямая реакция второго порядка, обратная - первого.

2. Для обратимой реакции этерификации этилового спирта с концентрацией 56,5 % массовых долей с помощью муравьиной кислоты с концентрацией 0,07 моль/л $k_1 = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_{-1} = 0,85 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Определите равновесную концентрацию муравьиной кислоты и время, необходимое для того, чтобы этерификация прошла на 90%.

В 19

1. Для обратимой реакции $A \leftrightarrow R$ первого порядка определить константы скоростей, исходя из следующих данных:

Время, мин	0	19	38	∞
Степень превращения вещества А, %	2	6,9	10,4	21,2

2. Проводится реакция $A + B \rightarrow R$ с константой скорости $k = 1 \cdot 10^2$ л/(моль·ч). Исходные концентрации веществ А и В равны по 0,08 моль/л. Найти время, необходимое для снижения концентрации веществ до 0,04 моль/л.

В 20

2. Для последовательной реакции первого порядка $A \rightarrow R \rightarrow S$ рассчитайте $C_{R\max}$, если: 1) $k_1 \gg k_2$; 2) $k_1 = k_2$; 3) $k_1 \ll k_2$.

2. Две параллельные реакции



$a_2A + b_2B = yY + zZ$ (побочная реакция) характеризуются кинетическими уравнениями

$$W_{\text{цел}} = k_1 C_A^{0,8} C_B^{1,54}$$

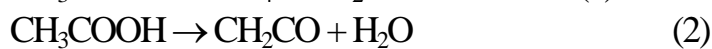
$$W_{\text{поб}} = k_1 C_A^{1,5} C_B^{0,5}$$

и энергиями активации $E_1 = 45$ кДж/моль, $E_2 = 65$ кДж/моль. Проанализируйте зависимость дифференциальной селективности для такой системы реакций от: а) концентрации реагентов А и В; б) температуры. Какие можно дать рекомендации по выбору технологического режима для этого процесса?

В 21

1. Для обратимой экзотермической реакции $A \leftrightarrow R + Q_p$ зависимость константы равновесия от температуры задана в виде $\ln K_p = 9000/T - 27$. Экспериментально установлено, что при температуре 30°C за время 1140 с степень превращения вещества А $x_A = 0,79$, при 40°C за 480 с - $x_A = 0,65$. Построить зависимость степени превращения вещества А от температуры и определить оптимальную температуру, при которой достигается максимальная степень превращения, если продолжительность реакции составляет 300 с.

2. При высокой температуре уксусная кислота разлагается по двум направлениям:



Константа скорости и энергия активации реакции (1) при температуре 1189 К равны соответственно $3,74 \text{ с}^{-1}$ и $155\,000$ Дж/моль; для реакции (2) соответственно - $4,65 \text{ с}^{-1}$ и $184\,000$ Дж/моль. Рассчитать время, необходимое для того, чтобы уксусная кислота прореагировала на 99%, и максимальный выход кетена.

В 22

1. При изотермическом проведении параллельной реакции

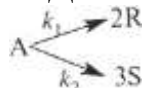


константы скоростей $k_1 = 0,175 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,025 \text{ мин}^{-1}$. Рассчитать состав реакционной смеси и селективность по целевому продукту S через 10 мин после начала реакции, если исходная концентрация реагента равна 1,75 моль/л.

2. Протекает последовательная реакция первого порядка $A \rightarrow R \rightarrow S$. Концентрация промежуточного продукта достигает максимального значения через 170 мин. Рассчитайте константы скоростей этих реакций, если $x_A = 0,4$.

В 23

2. Для параллельной реакции



с константами скоростей $k_1 = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ определить время, при

котором в продуктах будет содержаться $0,8 \text{ кмоль/м}^3$ вещества R, концентрацию вещества S и степень превращения вещества A. Перед началом реакции концентрация вещества A была $1,4 \text{ кмоль/м}^3$, а вещества R и S отсутствовали

2. Газофазная реакция $A \rightarrow R + S$ проводится при постоянном давлении и постоянной температуре. В исходной смеси содержится 100 % вещества A. Равновесная степень превращения составляет 0,6. Как увеличить степень превращения до 0,8, не меняя давления и температуры?

температуре 507 К и начальной концентрации вещества A $0,05 \text{ кмоль/м}^3$ в течение 40 мин.

Домашнее задание № 3. «Гетерогенные процессы и гетерогенные реакторы»

В -1

Горение жидкого топлива протекает во внешнедиффузионной области. Топливо впрыскивается в камеру сгорания, образуя капли диаметром $0,1 \text{ мм}$, летящие со скоростью $1,5 \text{ м/с}$. Известно, что капля топлива диаметром $0,3 \text{ мм}$ полностью сгорает в потоке такой же скорости за 2 с .

Какова длина участка пламени, в котором полностью сгорает топливо?

В -2

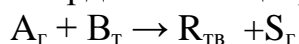
Гранулированный колчедан подается в печь обжига с движущимся слоем колчедана. Фракционный состав колчедана следующий: 10 % массовых долей частиц с $R_0 = 3 \text{ мм}$; 20 % массовых долей частиц с $R_0 = 4 \text{ мм}$, 70 % массовых долей частиц с $R_0 = 6 \text{ мм}$. Среднее время пребывания частиц в зоне реакции равно 6 мин. Время полного сгорания частиц равно соответственно 3,5; 5 и 8 мин.

Определить среднюю степень превращения колчедана, если процесс лимитируется:

- 1) химической реакцией;
- 2) внешней диффузией;
- 3) внутренней диффузией.

В -3

Твердые частицы размером 10 мм реагируют по реакции



в потоке газа за 600 с на 80 %. Процесс протекает во внешнедиффузионной области.

Какое должно быть время пребывания вещества для достижения 95%-ной степени превращения по твердому веществу, если гранулометрический состав смеси следующий: 10% - частицы размером 5 мм , 15 % - частицы размером 6 мм и 75 % - частицы размером 8 мм ?

В -4

Обжиг ZnS проводится в наклонном вращающемся трубчатом реакторе.

<p>Частицы твердого вещества движутся в реакторе со скоростью 10 см/с. Известно, что при данных условиях за 1 мин степень превращения ZnS составляет 70 %.</p> <p>Определить длину реактора, обеспечивающую 95%-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится в кинетической области.</p>
<p style="text-align: center;">В -5</p> <p>Гетерогенный процесс описывается реакцией</p> $A_r + B_r \rightarrow R_r + S_{ТВ}$ <p>в котором твердые частицы размером 6 мм за 10 мин реагируют на 95 %. Процесс лимитируется внутренней диффузией.</p> <p>Определить время для достижения той же степени превращения для частиц размером 10 мм.</p>
<p style="text-align: center;">В -6</p> <p>Твердые частицы размером 6 мм реагируют по реакции $A_r + B_r \rightarrow R_{ТВ} + S_r$ в потоке газа за 400 с на 90%. Процесс протекает в кинетической области. Определить среднюю степень превращения твердого вещества за 360 с, если гранулометрический состав смеси следующий: 15% - частицы размером 2 мм, 60 % - частицы размером 3 мм, 25% - частицы размером 4 мм.</p>
<p style="text-align: center;">В -7</p> <p>Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_r + B_r \rightarrow R_r + S_{ТВ}$ и лимитируется внешнедиффузионной областью. Твердые частицы размером 10 мм полностью реагируют за 15 мин. За время пребывания твердая часть реагирует на 80 %. При переводе процесса в кинетическую область время полного превращения частиц твердого вещества становится равным 12 мин, а при переводе его во внешнедиффузионную область – 10 мин.</p> <p>Определить степень превращения твердого вещества в кинетической и внешнедиффузионной областях за аналогичное время пребывания.</p>
<p style="text-align: center;">В -8</p> <p>Обжиг ZnS проводится в наклонном вращающемся трубчатом реакторе. Частицы твердого вещества движутся в реакторе со скоростью 10 см/с. Известно, что при данных условиях за 1 мин степень превращения ZnS составляет 70 %.</p> <p>Определить длину реактора, обеспечивающего 95%-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится во внешнедиффузионной области.</p>
<p style="text-align: center;">В -9</p> <p>В реакторе с кипящим слоем осуществляется восстановление CO_2 на углероде. В реактор непрерывно подается свежий углерод, так чтобы объем твердого вещества оставался постоянным и равным $0,1 \text{ м}^3$. За 10 мин реакции размер частиц уменьшается в 2 раза.</p> <p>Определить степень превращения по углероду на данный момент времени,</p>

время полного превращения углерода и среднюю массовую скорость подачи углерода в реактор, если насыпная плотность углерода 480 кг/м^3 .

В - 10

Горение жидкого топлива протекает во внешнедиффузионной области. Топливо впрыскивается в камеру сгорания, образуя капли диаметром $0,1 \text{ мм}$, летящие со скоростью $1,5 \text{ м/с}$. Известно, что капля топлива диаметром $0,3 \text{ мм}$ полностью сгорает в потоке такой же скорости за 2 с .
Какова длина участка пламени, в котором полностью сгорает топливо?

В - 11

Гранулированный колчедан подается в печь обжига с движущимся слоем колчедана. Фракционный состав колчедана следующий: 10% массовых долей частиц с $R_0 = 3 \text{ мм}$; 20% массовых долей частиц с $R_0 = 4 \text{ мм}$, 70% массовых долей частиц с $R_0 = 6 \text{ мм}$. Среднее время пребывания частиц в зоне реакции равно 6 мин . Время полного сгорания частиц равно соответственно $3,5$; 5 и 8 мин .
Определить среднюю степень превращения колчедана, если процесс лимитируется:
1) химической реакцией;
2) внешней диффузией;
3) внутренней диффузией.

В - 12

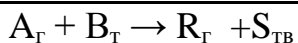
Твердые частицы размером 10 мм реагируют по реакции
 $A_T + B_T \rightarrow R_{ТВ} + S_T$
в потоке газа за 600 с на 80% . Процесс протекает во внешнедиффузионной области.
Какое должно быть время пребывания вещества для достижения 95% -ной степени превращения по твердому веществу, если гранулометрический состав смеси следующий: 10% - частицы размером 5 мм , 15% - частицы размером 6 мм и 75% - частицы размером 8 мм ?

В - 13

Обжиг ZnS проводится в наклонном вращающемся трубчатом реакторе. Частицы твердого вещества движутся в реакторе со скоростью 10 см/с . Известно, что при данных условиях за 1 мин степень превращения ZnS составляет 70% .
Определить длину реактора, обеспечивающую 95% -ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится в кинетической области.

В - 14

Гетерогенный процесс описывается реакцией



в котором твердые частицы размером 6 мм за 10 мин реагируют на 95 %.

Процесс лимитируется внутренней диффузией.

Определить время для достижения той же степени превращения для частиц размером 10 мм.

В -15

Твердые частицы размером 6 мм реагируют по реакции $A_T + B_T \rightarrow R_{ТВ} + S_T$ в потоке газа за 400 с на 90%. Процесс протекает в кинетической области.

Определить среднюю степень превращения твердого вещества за 360 с, если гранулометрический состав смеси следующий: 15% - частицы размером 2 мм, 60 % - частицы размером 3 мм, 25% - частицы размером 4 мм.

В -16

Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_T + B_T \rightarrow R_T + S_{ТВ}$ и лимитируется внешнедиффузионной областью. Твердые частицы размером 10 мм полностью реагируют за 15 мин. За время пребывания твердая часть реагирует на 80 %. При переводе процесса в кинетическую область время полного превращения частиц твердого вещества становится равным 12 мин, а при переводе его во внешнедиффузионную область – 10 мин.

Определить степень превращения твердого вещества в кинетической и внешнедиффузионной областях за аналогичное время пребывания.

В -17

Обжиг ZnS проводится в наклонном вращающемся трубчатом реакторе. Частицы твердого вещества движутся в реакторе со скоростью 10 см/с. Известно, что при данных условиях за 1 мин степень превращения ZnS составляет 70 %.

Определить длину реактора, обеспечивающего 95%-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится во внешнедиффузионной области.

В -18

В реакторе с кипящим слоем осуществляется восстановление CO_2 на углероде. В реактор непрерывно подается свежий углерод, так чтобы объем твердого вещества оставался постоянным и равным $0,1 \text{ м}^3$. За 10 мин реакции размер частиц уменьшается в 2 раза.

Определить степень превращения по углероду на данный момент времени, время полного превращения углерода и среднюю массовую скорость подачи углерода в реактор, если насыпная плотность углерода 480 кг/м^3 .

В -19

Рассчитайте время, необходимое для полного сжигания графита в 8%-ном потоке кислорода. Радиус частиц 3 мм, плотность графита 2.2 г/см^3 , температура процесса 900°C , константа скорости реакции горения 20 см/с .

В -20

Описание процесса: сферические частицы вещества В изотермически обжигаются в печи газом постоянного состава $A(g) + B(тв) = P(g) + S(тв)$.

Исходные данные:

- концентрация газа $C_A = 0.01$ кмоль/м³,
- плотность твердого вещества $\rho_B = 20$ кмоль/м³,
- диаметр частиц 1 мм,
- за 2 секунды частицы реагируют на 30%, а за 5 с – на 75%.

Определите лимитирующую стадию гетерогенного процесса, если он подчиняется модели с фронтальным перемещением зоны реакции.

В -21

Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_r + B_r \rightarrow R_r + S_{тв}$ и лимитируется внутридиффузионной областью. Твердые частицы размером 10 мм полностью реагируют за 15 мин. За время пребывания твердая часть реагирует на 80 %. При переводе процесса в кинетическую область время полного превращения частиц твердого вещества становится равным 12 мин, а при переводе его во внешнедиффузионную область – 10 мин.

Определить степень превращения твердого вещества в кинетической и внешнедиффузионной областях за аналогичное время пребывания.

В -22

Обжиг ZnS проводится в наклонном вращающемся трубчатом реакторе. Частицы твердого вещества движутся в реакторе со скоростью 10 см/с. Известно, что при данных условиях за 1 мин степень превращения ZnS составляет 70 %.

Определить длину реактора, обеспечивающего 95%-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится в кинетической области.

В -23

В реакторе с кипящим слоем осуществляется восстановление CO₂ на углероде. В реактор непрерывно подается свежий углерод, так чтобы объем твердого вещества оставался постоянным и равным 0,1 м³. За 30 мин реакции размер частиц уменьшается в 4 раза.

Определить степень превращения по углероду на данный момент времени, время полного превращения углерода и среднюю массовую скорость подачи углерода в реактор, если насыпная плотность углерода 580 кг/м³.

В -24

Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_r + B_r \rightarrow R_r + S_{тв}$

в котором твердые частицы размером 6 мм за 10 мин реагируют на 95 %. Процесс лимитируется внешней диффузией.

Определить время для достижения той же степени превращения для частиц размером 10 мм.

В -25

Твердые частицы размером 6 мм реагируют по реакции $A_{г} + B_{т} \rightarrow R_{тв} + S_{г}$ в потоке газа за 400 с на 90%. Процесс протекает во внешнедиффузионной области.

Определить среднюю степень превращения твердого вещества за 360 с, если гранулометрический состав смеси следующий: 15% - частицы размером 2 мм, 60 % - частицы размером 3 мм, 25% - частицы размером 4 мм.

Домашнее задание № 4 «Пористое зерно катализатора»

Вариант 1

1. Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на цилиндрическом пористом катализаторе с радиусом 0,4 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением

$$k = 2.1 \cdot 10^6 \exp(-3600/T).$$
 Температура проведения реакции составляет 400 К.

Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,2 см²/с. Начальная концентрация компонента А равна 0,3 моль/л, концентрация компонента В равна 0,6 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0,34.

Определить, как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0,2 мм.

Вариант 2

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на шарообразном пористом катализаторе с радиусом 0.5 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением

$$k = 3.4 \cdot 10^6 \exp(-7600/T).$$
 Температура проведения реакции составляет 800 К.

Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,3 см²/с. Начальная концентрация компонента А равна 0,6 моль/л, концентрация компонента В равна 0,4 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0,24.

Определить, как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0,2 мм.

Вариант 3

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на цилиндрическом пористом катализаторе с радиусом 0.4 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением

$$k = 6.7 \cdot 10^6 \exp(-6900/T).$$
 Температура проведения реакции составляет 900 К.

Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,1 см²/с. Начальная концентрация компонента А равна 0,3 моль/л, концентрация компонента В равна 0,6 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0,14.

Определить, как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0,02 мм.

Вариант 4

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на пластинчатом пористом катализаторе с толщиной 0.8 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением $k = 2.1 \cdot 10^6 \exp(-3600/T)$. Температура проведения реакции составляет 670 К. Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,12 см²/с. Начальная концентрация компонента А равна 0,3 моль/л, концентрация компонента В равна 0,6 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0,27. Определить, как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с толщиной 0,5 мм.

Вариант 5

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на цилиндрическом пористом катализаторе с радиусом 0.73 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением $k = 6.1 \cdot 10^6 \exp(-6400/T)$. Температура проведения реакции составляет 460 К. Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,02 см²/с. Начальная концентрация компонента А равна 0,3 моль/л, концентрация компонента В равна 0,6 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0,33. Определить, как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0,2 мм.

Вариант 6

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на пластинчатом пористом катализаторе с толщиной 0.3 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением $k = 7.1 \cdot 10^6 \exp(-1600/T)$. Температура проведения реакции составляет 500 К. Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,23 см²/с. Как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с толщиной 0.46 мм. Начальная концентрация компонента А равна 0,3 моль/л, концентрация компонента В равна 0,6 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0,23. Определить, как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с толщиной 0.46 мм.

Вариант 7

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на цилиндрическом пористом катализаторе с радиусом 0.8 мм. Реакция определяется уравнением $k = 8.1 \cdot 10^6 \exp(-9600/T)$. Температура проведения реакции составляет 1000 К. Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,12 см²/с. Начальная концентрация компонента А равна 0,3 моль/л, концентрация компонента В равна 0,6 моль/л. Степень превращения x при

$R=R_0$ равна 0,09.

Определить, как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0.22 мм.

Вариант 8

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на шарообразном пористом катализаторе с радиусом 0.43 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением

$k = 2.1 \cdot 10^6 \exp(-3600/T)$. Температура проведения реакции составляет 780 К.

Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,56 см²/с. Начальная концентрация компонента А равна 0,3 моль/л, концентрация компонента В равна 0,6 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0.124.

Определить, как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0.78 мм.

Вариант 9

Проводится обратимая реакция первого порядка $A \leftrightarrow C + D$ на шарообразном пористом катализаторе с радиусом 0.84 мм. Температурные зависимости констант скорости определяются уравнениями $k_1 = 2.1 \cdot 10^6 \exp(-3600/T)$,

$k_{-1} = 2.1 \cdot 10^4 \exp(-2700/T)$ Температура проведения реакции составляет 980 К.

Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,38 см²/с. Начальная концентрация компонента А равна 0,5 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0.08.

Определить, как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0.45 мм.

Вариант 10

1. Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на цилиндрическом пористом катализаторе с радиусом 0.4 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением

$k = 2.1 \cdot 10^6 \exp(-3600/T)$. Температура проведения реакции составляет 400 К.

Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,2 см²/с.

Начальная концентрация компонента А равна 0,3 моль/л, концентрация компонента В равна 0,6 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0.34.

Определить, как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0.2 мм.

Вариант 11

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на шарообразном пористом катализаторе с радиусом 1.1 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением

$k = 3.4 \cdot 10^6 \exp(-7600/T)$. Температура проведения реакции составляет 950 К.

Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,3 см²/с. Как изменится

наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0.2 мм. Начальная концентрация компонента А равна 0,5 моль/л, концентрация компонента В равна 0,5 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0.03.

Вариант 12

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на цилиндрическом пористом катализаторе с радиусом 1.9 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением $k = 6.7 \cdot 10^6 \exp(-6900/T)$. Температура проведения реакции составляет 900 К. Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,12 см²/с. Как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0.1 мм. Начальная концентрация компонента А равна 0,9 моль/л, концентрация компонента В равна 0,5 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0.14.

Вариант 13

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на пластинчатом пористом катализаторе с толщиной 0.8 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением $k = 2.1 \cdot 10^6 \exp(-3600/T)$. Температура проведения реакции составляет 370 К. Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,32 см²/с. Как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с толщиной 1,2 мм. Начальная концентрация компонента А равна 0,9 моль/л, концентрация компонента В равна 0,4 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0.02.

Вариант 14

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на цилиндрическом пористом катализаторе с радиусом 0.9 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением $k = 6.1 \cdot 10^6 \exp(-6400/T)$. Температура проведения реакции составляет 460 К. Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,02 см²/с. Как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0.2 мм. Начальная концентрация компонента А равна 1,1 моль/л, концентрация компонента В равна 0,89 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0.001.

Вариант 15

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на пластинчатом пористом катализаторе с толщиной 0.3 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением $k = 7.1 \cdot 10^6 \exp(-1600/T)$. Температура проведения реакции составляет 500 К. Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,63 см²/с. Как изменится

наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с толщиной 0.42 мм. Начальная концентрация компонента А равна 0,9 моль/л, концентрация компонента В равна 0,9 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0.04.

Вариант 16

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на цилиндрическом пористом катализаторе с радиусом 0.09 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением $k = 8.1 \cdot 10^6 \exp(-9600/T)$. Температура проведения реакции составляет 1000 К. Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,34 см²/с. Как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0.32 мм. Начальная концентрация компонента А равна 0,23 моль/л, концентрация компонента В равна 0,64 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0.19.

Вариант 17

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на шарообразном пористом катализаторе с радиусом 0.45 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением $k = 2.1 \cdot 10^6 \exp(-3600/T)$. Температура проведения реакции составляет 380 К. Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,26 см²/с. Как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0.58 мм. Начальная концентрация компонента А равна 0,15 моль/л, концентрация компонента В равна 0,8 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0.095.

Вариант 18

Проводится обратимая реакция первого порядка $A \leftrightarrow C + D$ на пластинчатом пористом катализаторе с радиусом 0.056 мм. Температурные зависимости констант скорости определяются уравнениями $k_1 = 2.1 \cdot 10^6 \exp(-3600/T)$, $k_{-1} = 2.1 \cdot 10^4 \exp(-2700/T)$. Температура проведения реакции составляет 980 К. Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,68 см²/с. Начальная концентрация компонента А равна 0,8 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0.01.
Определить, как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0.05 мм.

Вариант 19

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на пластинчатом пористом катализаторе с толщиной 0.8 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением $k = 2.1 \cdot 10^6 \exp(-3600/T)$. Температура проведения реакции составляет 370 К. Эффективный коэффициент диффузии составляет 0.004 см²/с. Как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней

поверхности катализатора, если взять катализатор с толщиной 5 мм. Начальная концентрация компонента А равна 0,9 моль/л, концентрация компонента В равна 0,4 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0.02.

Вариант 20

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на цилиндрическом пористом катализаторе с радиусом 0.9 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением $k = 6.1 \cdot 10^6 \exp(-6400/T)$. Температура проведения реакции составляет 800 К. Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,005 см²/с. Как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0.003 мм. Начальная концентрация компонента А равна 1,1 моль/л, концентрация компонента В равна 0,89 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0.

Вариант 21

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на пластинчатом пористом катализаторе с толщиной 0.3 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением $k = 7.1 \cdot 10^6 \exp(-1600/T)$. Температура проведения реакции составляет 500 К. Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,63 см²/с. Как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с толщиной 0.9 мм. Начальная концентрация компонента А равна 0,9 моль/л, концентрация компонента В равна 0,2 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0.04.

Вариант 22

Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ на цилиндрическом пористом катализаторе с радиусом 0.1 мм. Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением $k = 8.1 \cdot 10^6 \exp(-9600/T)$. Температура проведения реакции составляет 750 К. Эффективный коэффициент диффузии составляет 0,34 см²/с. Как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с радиусом 0.8 мм. Начальная концентрация компонента А равна 0,5 моль/л, концентрация компонента В равна 0,5 моль/л. Степень превращения x при $R=R_0$ равна 0.19.

Домашнее задание № 5. «Внутридиффузионная область»

1. Рассчитать D_{eff} для диффузии газа при 700 К и 10 атм (1 МПа) в порах алюмосиликатного катализатора ($S_{\text{уд}}=198$ м²/г, $D_{\text{ср}}=147$ Å) с долей

незаполненного объема 40% и узким распределением пор по размерам. Определить преобладающую диффузию (по вариантам).

Коэффициенты диффузии некоторых бинарных смесей газов.

№ п/п	Смесь газов	Т.К	D_{12} , см ² /с	№ п/п	Смесь газов	Т.К	D_{12} , см ² /с
1	Азот-аммиак	298	0,230	16	Водород-кислород	273	0,697
2	Азот-иод	273	0,070	17	Водород-метан	288	0,694
3	Азот-кислород	273	0,181	18	Водород-пропан	300	0,450
4	Азот-этилен	298	0,163	129	Водород-этанол	340	0,576
5	Аргон-неон	293	0,329	20	Водород-этилен	298	0,602
6	Вода-азот	307,5	0,256	21	Воздух-аммиак	273	0,198
7	Вода-водород	307,2	1,020	22	Воздух-бензол	298	0,0952
8	Вода-гелий	307	0,902	23	Воздух-вода	298	0,250
9	Вода-диоксид углерода	307,4	0,198	24	Воздух-диоксид серы	273	0,122
10	Вода-кислород	332	0,352	25	Воздух-диоксид углерода	273	0,136
11	Вода-метан	307,6	0,292	26	Воздух-дифенил	491	0,160
12	Вода-этилен	307,7	0,204	27	Воздух-иод	298	0,0834
13	Водород-азот	293	0,760	28	Воздух-кислород	273	0,175
14	Водород-аммиак	298	0,783	29	Воздух-метанол	298	0,162
15	Водород-бензол	273	0,317	30	Воздух-этанол	298	0,132

2. Изучали каталитическое дегидрирование циклогексана при пропускании его при 450 °С и 2,5 МПа через неподвижный слой катализатора алюмоплатинового катализатора с диаметром частиц 4,8 мм. Чтобы предотвратить отложение кокса, к исходному реагенту обычно добавляют большой избыток водорода. Принять отношение водород/углеводород = 4. $\Delta H = +220$ кДж/моль. При объемной скорости подачи, равной 50 (см³/ч см³ реактора) степень превращения составляла 90 %. Эффективная плотность слоя катализатора равна 0,55 (г/см³ реактора). Характеристики промышленного алюмоплатинового катализатора: средний радиус пор 54,3 нм, плотность частиц катализатора 0,98 г/см³, порозность слоя 0,389, удельная поверхность 6,4 м²/г, коэффициент теплопроводности = 0,22 Вт/(мК).

Задания:

1. Определить Φ_s и сделать заключение о степени внутренне-диффузионного торможения.
2. Оценить разогрев внутри гранулы катализатора и сделать заключение об изотермичности или неизотермичности процесса.

Задание на дом к лабораторным работам № 1-8

Просмотреть учебники и методическое пособие к лабораторным занятиям и подготовиться выполнению работы.

Требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы

Самостоятельная работа включает в себя повторение теоретического и практического материала дисциплины, заслушиваемого и конспектируемого в ходе аудиторных занятий; изучение основной и дополнительной литературы, указанной в рабочей учебной программе дисциплины, самоконтроль ответов на основные проблемные вопросы по темам занятий; самостоятельный разбор заданий и задач, решаемых на практических занятиях; самостоятельный повтор действий, осуществляемых в ходе выполнения лабораторных работ, в том числе при работе со специальным программным обеспечением.

Результаты самостоятельной работы представляются и оформляются в виде ответов на основные положения теоретического и практического материала дисциплины по темам; письменного разбора процесса решения практических заданий и задач; собственных действий, осуществляемых в ходе выполнения лабораторных работ.

Критерии оценки выполнения самостоятельной работы

Критерии оценки выполнения самостоятельной работы – правильность ответов на вопросы по темам теоретической части дисциплины, верность получаемых ответов в ходе решения практических заданий и задач, достижение правильного результата при осуществлении собственных действий по лабораторным работам.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ
по дисциплине «Макрокинетика химических, электрохимических и
каталитических процессов»
Направление подготовки 04.04.01 Химия
магистерская программа «Физическая и аналитическая химия»
Форма подготовки очная

Владивосток
2017

**Паспорт
Фонда оценочных средств
по дисциплине «Методология научных исследований в химии»**

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции	
<p style="text-align: center;">ОПК-1 Способность использовать и развивать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач</p>	Знает	<ul style="list-style-type: none"> - основные понятия, соотношения и способы теоретического описания макрокинетики химических реакций; - основные методы исследований в области электрохимии; основное современное оборудования и приборы, применяемые для исследований в области электрохимии.
	Умеет	<ul style="list-style-type: none"> - переходить от языка изложения основных положений фундаментальных дисциплин к доминирующему в теоретических основах химической технологии языку сплошных сред и обратно; - применять полученные знания при выполнении практических заданий, расчётов, осваивать вопросы, выносимые на самостоятельное изучение.
	Владеет	<ul style="list-style-type: none"> - основами математического аппарата применяемого для описания макрокинетики химических реакций, навыками проведения теоретического исследования при диффузионном режиме химических процессов; - навыками анализа и систематизации научно-технической информации; - техникой проведения экспериментов.
<p style="text-align: center;">ОПК-3 Способность реализовать нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях</p>	Знает	<ul style="list-style-type: none"> - современное оборудование и приборы, необходимые для выполнения исследовательских работ; - нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях.
	Умеет	<ul style="list-style-type: none"> - пользоваться современным оборудованием и приборами при проведении исследовательских работ согласно нормам техники безопасности.
	Владеет	<ul style="list-style-type: none"> - навыками работы на технологическом оборудовании, лабораторных установках и современных приборах и компьютерах.
<p style="text-align: center;">ПК-1 Способность проводить научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно</p>	Знает	<ul style="list-style-type: none"> - теоретические и экспериментальные основы макрокинетики химических и каталитических процессов; - современные методы исследований химических и каталитических процессов на микро- и макроуровне; - методы математической обработки результатов эксперимента.

составлять план исследования и получать новые научные и прикладные результаты	Умеет	- применять знания о макрокинетике химических и каталитических процессов и методологии математического и макрокинетического моделирования, при проведении научных исследований.
	Владеет	- навыками самостоятельного проведения теоретических и экспериментальных исследований с использованием современных компьютерных технологий; -навыками обработки экспериментальных данных с помощью специальных компьютерных программ.
ПК-2 Владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии	Знает	- начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики; методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах; термодинамику растворов электролитов и электрохимических систем; уравнения формальной кинетики и кинетики сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций; основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа; -основные понятия и соотношения термодинамики поверхностных явлений, основные свойств дисперсных систем; - основы теории переноса тепла и массы; принципы физического моделирования химико-технологических процессов; основные уравнения движения жидкостей; основы теории тепло- и массопередачи, типовые процессы и аппараты химической технологии; - современное состояние науки в области электрохимии; - современные способы использования информационно-коммуникационных технологий в области электрохимии
	Умеет	- определять характер движения жидкостей и газов; характеристики процессов тепло- и массопередачи; рассчитывать параметры, выбирать аппаратуру для конкретного химико-технологического процесса; - проводить расчеты с использованием основных соотношений термодинамики поверхностных явлений и расчеты основных характеристик дисперсных систем; - составлять кинетические уравнения. - выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования; - представлять результаты научной работы; - профессионально использовать возможности методов и принципов работы современного исследовательского оборудования и приборов в

		области электрохимии
	Владеет	<ul style="list-style-type: none"> - навыками выполнять расчеты химико-технологических процессов с использованием математических моделей, моделирующих систем и современных прикладных программ с учетом макрокинетики; - навыками поиска (в том числе с использованием информационных систем и баз данных) и критического анализа информации по тематике проводимых исследований; - навыками представления и продвижения результатов интеллектуальной деятельности; - базовыми теоретическими представлениями, синтетическими и физико-химическими методами исследований в электрохимии

Для формирования вышеуказанных компетенций в рамках дисциплины

№ п/п	Контролируемые разделы дисциплины	Коды и этапы формирования компетенций		Оценочные средства		
				текущий контроль	промежуточная аттестация	
1	Раздел 1. Гетерогенно-каталитические процессы. Тема 1. Процессы переноса в каталитических реакциях.	ПК-2	Владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии	Знает: начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики; методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах; термодинамику растворов электролитов и электрохимических систем; уравнения формальной кинетики и кинетики сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций;	Домашние задания № 1-3	Экзаменационные вопросы № 1-3.

			<p>основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа;</p> <p>основные понятия и соотношения термодинамики поверхностных явлений, основные свойств дисперсных систем;</p> <p>основы теории переноса тепла и массы; принципы физического моделирования химико-технологических процессов;</p> <p>основные уравнения движения жидкостей;</p> <p>основы теории тепло- и массопередачи, типовые процессы и аппараты химической технологии.</p>		
			<p>Умеет:</p> <p>определять характер движения жидкостей и газов;</p> <p>характеристики процессов тепло- и массопередачи;</p> <p>рассчитывать параметры, выбирать аппаратуру для конкретного химико-технологического процесса;</p>		

			<p>проводить расчеты с использованием основных соотношений термодинамики поверхностных явлений и расчеты основных характеристик дисперсных систем; составлять кинетические уравнения.</p>		
			<p>Владеет: навыками выполнять расчеты химико-технологических процессов с использованием математических моделей, моделирующих систем и современных прикладных программ с учетом макрокинетики.</p>		
2	<p>Раздел 1. Гетерогенно-каталитические процессы. Тема 1. Процессы переноса в каталитических реакциях.</p>	<p>ОПК-1 Способность использовать и развивать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач</p>	<p>Знает основные понятия, соотношения и способы теоретического описания макрокинетики химических реакций.</p>	<p>Домашние задания № 1-3</p>	<p>Экзаменационные вопросы № 1-3.</p>
			<p>Умеет переходить от языка изложения основных положений фундаментальных дисциплин к доминирующему в теоретических основах химической</p>	<p>Домашние задания № 1-3</p>	<p>Экзаменационные вопросы № 1-3.</p>

			технологии языку сплошных сред и обратно; применять полученные знания при выполнении практических заданий, расчетов, осваивать вопросы, выносимые на самостоятельное изучение.		
2	Раздел 1. Гетерогенно- каталитические процессы. Тема 1. Процессы переноса в каталитических реакциях.		Владеет основами математического аппарата применяемого для описания макрокинетики химических реакций, навыками проведения теоретического исследования при диффузионном режиме химических процессов.	Домашние задания № 1-3	Экзаменационн ые вопросы № 1-3.
3	Раздел 1. Гетерогенно- каталитические процессы. Тема 2. Внешнедиффуз ионная область.	ПК-2 Владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии	Знает: начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики; методы термодинамичес кого описания химических и фазовых равновесий в многокомпонент ных системах; термодинамику растворов электролитов и электрохимическ	Отчет по лабораторной работе № 2 Домашнее задание № 4	Экзаменацион ные вопрос № 5

			<p>их систем; уравнения формальной кинетики и кинетики сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций; основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа; основные понятия и соотношения термодинамики поверхностных явлений, основные свойств дисперсных систем; основы теории переноса тепла и массы; принципы физического моделирования химико- технологических процессов; основные уравнения движения жидкостей; основы теории тепло- и массопередачи, типовые процессы и аппараты химической технологии.</p>		
			<p>Умеет: определять характер движения жидкостей и газов; характеристики</p>		

			<p>процессов тепло- и массопередачи; рассчитывать параметры, выбирать аппаратуру для конкретного химико-технологического процесса; проводить расчеты с использованием основных соотношений термодинамики поверхностных явлений и расчеты основных характеристик дисперсных систем; составлять кинетические уравнения.</p> <p>Владеет навыками выполнять расчеты химико-технологических процессов с использованием математических моделей, моделирующих систем и современных прикладных программ с учетом макрокинетики.</p>		
3	<p>Раздел 1. Гетерогенно-каталитические процессы. Тема 3. Внутридиффузионная область.</p>	<p>ПК-2 Владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии</p>	<p>Знает: начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики; методы термодинамического описания</p>	<p>Отчеты по лабораторным работам № 3-8</p> <p>Домашнее задания № 5</p>	<p>Экзаменационные вопросы № 6-17</p>

			<p>химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах; термодинамику растворов электролитов и электрохимических систем; уравнения формальной кинетики и кинетики сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций; основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа; основные понятия и соотношения термодинамики поверхностных явлений, основные свойства дисперсных систем;</p> <p>основы теории переноса тепла и массы; принципы физического моделирования химико-технологических процессов; основные уравнения движения жидкостей; основы теории тепло- и массопередачи, типовые процессы и аппараты</p>		
--	--	--	---	--	--

			<p>химической технологии.</p> <p>Умеет: определять характер движения жидкостей и газов; характеристики процессов тепло- и массопередачи; рассчитывать параметры, выбирать аппаратуру для конкретного химико-технологического процесса; проводить расчеты с использованием основных соотношений термодинамики поверхностных явлений и расчеты основных характеристик дисперсных систем; - составлять кинетические уравнения.</p> <p>Владеет: навыками выполнять расчеты химико-технологических процессов с использованием математических моделей, моделирующих систем и современных прикладных программ с учетом макрокинетики.</p>		
4	Раздел 1.	ПК-1	Знает:	Отчет по	Экзаменацион

	<p>Гетерогенно-каталитические процессы Тема 4. Теоретические и экспериментальные критерии влияния диффузии.</p>	<p>Способность проводить научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные результаты</p>	<p>теоретические и экспериментальные основы макрокинетики химических и каталитических процессов; современные методы исследований химических и каталитических процессов на микро- и макроуровне; методы математической обработки результатов эксперимента.</p> <p>Умеет: применять знания о макрокинетики химических и каталитических процессов и методологии математического и макрокинетического моделирования, при проведении научных исследований.</p> <p>Владеет: навыками самостоятельного проведения теоретических и экспериментальных исследований с использованием современных компьютерных технологий; навыками обработки экспериментальных данных с</p>	<p>лабораторной работе № 9</p>	<p>ные вопросы № 18-21</p>
--	---	--	---	--------------------------------	----------------------------

			помощью специальных компьютерных программ.		
	<p>Раздел 1. Гетерогенно-каталитические процессы</p> <p>Раздел 2. Лабораторные работы №1-5</p>	<p>ПК-2 Владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии</p>	<p>Знает начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики; методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах; термодинамику растворов электролитов и электрохимических систем; уравнения формальной кинетики и кинетики сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций; основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа; основные понятия и соотношения термодинамики поверхностных явлений, основные свойств дисперсных систем; основы теории переноса тепла и массы; принципы физического моделирования</p>	<p>Отчет по лабораторным работам № 1-9</p>	<p>Экзаменационные вопросы № 18-21</p>

			<p>химико-технологических процессов; основные уравнения движения жидкостей; основы теории тепло- и массопередачи, типовые процессы и аппараты химической технологии.</p>		
	<p>Раздел 2. Лабораторные работы №1-5</p>	<p>ПК-2 Владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии</p>	<p>Знает: начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики; методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах; термодинамику растворов электролитов и электрохимических систем; уравнения формальной кинетики и кинетики сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций; основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа; основные понятия и соотношения термодинамики</p>	<p>Отчет по лабораторным работам № 1-9</p>	<p>Экзаменационные вопросы № 18-21</p>

			<p>поверхностных явлений, основные свойства дисперсных систем; основы теории переноса тепла и массы; принципы физического моделирования химико-технологических процессов; основные уравнения движения жидкостей; основы теории тепло- и массопередачи, типовые процессы и аппараты химической технологии.</p>		
	<p>Раздел 2. Лабораторные работы №1-5</p>		<p>Умеет: определять характер движения жидкостей и газов; характеристики процессов тепло- и массопередачи; рассчитывать параметры, выбирать аппаратуру для конкретного химико-технологического процесса; проводить расчеты с использованием основных соотношений термодинамики поверхностных явлений и расчеты</p>	<p>Отчет по лабораторным работам № 1-9</p>	<p>Экзаменационные вопросы № 18-21</p>

			основных характеристик дисперсных систем; составлять кинетические уравнения.		
	Раздел 2. Лабораторные работы №1-5		Владеет навыками выполнять расчеты химико-технологических процессов с использованием математических моделей, моделирующих систем и современных прикладных программ с учетом макрокинетики.	Отчет по лабораторным работам № 1-9	Экзаменационные вопросы № 18-21
	Раздел 2. Лабораторные работы №1-5	ОПК-1 Способность использовать и развивать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач	Знает основные понятия, соотношения и способы теоретического описания макрокинетики химических реакций. Умеет: переходить от языка изложения основных положений фундаментальных дисциплин к доминирующему в теоретических основах химической технологии языку сплошных сред и обратно; применять полученные знания при выполнении практических заданий,	Отчет по лабораторным работам № 1-9	Экзаменационные вопросы № 18-21

			<p>расчётов, осваивать вопросы, выносимые на самостоятельное изучение.</p> <p>Владеет: основами математического аппарата применяемого для описания макрокинетики химических реакций, навыками проведения теоретического исследования при диффузионном режиме химических процессов.</p>		
	<p>Раздел 2. Лабораторные работы №1-5</p>	<p>ОПК-3 Способность реализовать нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях</p>	<p>Знает: современное оборудование и приборы, необходимые для выполнения исследовательских работ; нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях.</p> <p>Умеет пользоваться современным оборудованием и приборами при проведении исследовательских работ согласно нормам техники безопасности.</p>	<p>Отчет по лабораторным работам № 1-9</p>	<p>Экзаменационные вопросы № 18-21</p>

			Владеет навыками работы на технологическом оборудовании, лабораторных установках и современных приборах и компьютерах.		
--	--	--	--	--	--

Шкала оценивания уровня сформированности компетенций

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции		критерии	показатели
ОПК-1 Способность использовать и развивать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач	знает (пороговый уровень)	- основные понятия, соотношения и способы теоретического описания макрокинетики химических реакций; - основные методы исследований в области электрохимии; основное современное оборудование и приборы, применяемые для исследований в области электрохимии.	Знание основных методов исследований в области электрохимии; основное современное оборудование и приборы, применяемые для исследований в области электрохимии	Знания основных инструкций по работе на электрохимическом оборудовании, а также навыки безопасной работы в электрохимической лаборатории.
	умеет (продвинутый)	- переходить от языка изложения основных положений фундаментальных дисциплин к доминирующему в теоретических основах	Умение применить методы исследований в области электрохимии; на основном современном оборудовании и приборах, применяемых для исследований в области	Умение выбрать методы и средства для решения задач; умение организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты;

		химической технологии языку сплошных сред и обратно; - применять полученные знания при выполнении практических заданий, расчётов, осваивать вопросы, выносимые на самостоятельное изучение.	электрохимии; методик экспериментов и исследований	проводить исследования на экспериментальных установках, навыками анализа и систематизации научно-технической информации; техникой проведения экспериментов
	владеет (высокий)	- основами математического аппарата применяемого для описания макрокинетики химических реакций, навыками проведения теоретического исследования при диффузионном режиме химических процессов; - навыками анализа и систематизации и научно-технической информации; - техникой проведения экспериментов.	Способность уверенно владеть умениями и навыками работы на каталитическом и электрохимическом оборудовании	Способность организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты; проводить исследования на экспериментальных установках, навыками анализа и систематизации научно-технической информации; техникой проведения экспериментов Уверенное владение умениями и навыками в данной области.
ОПК-3 Способность реализовать нормы техники безопасности в лабораторных и	знает (пороговый уровень)	- современное оборудование и приборы, необходимые для выполнения исследовательских работ; - нормы	Знание норм и правил техники безопасности при работе в лаборатории электрохимии, знания основных инструкций по работе на	Знание методов безопасной работы в электрохимической лаборатории

технологических условиях		техники безопасности в лабораторных и технологических условиях.	электрохимическом оборудовании	
	умеет (продвинутый)	- пользоваться современным оборудованием и приборами при проведении исследовательских работ согласно нормам техники безопасности.	Умение применять знания норм и правил техники безопасности при работе в лаборатории электрохимии, основных инструкций по работе на электрохимическом оборудовании	Умение провести работы в электрохимической лаборатории с соблюдением норм и правил техники безопасности
	владеет (высокий)	- навыками работы на технологическом оборудовании, лабораторных установках и современных приборах и компьютерах.	Владение прочными и глубокими знаниями норм и правил техники безопасности при работе в лаборатории электрохимии, основных инструкций по работе на электрохимическом оборудовании,	Способность провести работы на электрохимическом оборудовании с соблюдением норм и правил техники безопасности
ПК-1 Способность проводить научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные результаты	знает (пороговый уровень)	- теоретические и экспериментальные основы макрокинетики химических и каталитических процессов; - современные методы исследований химических и каталитических процессов на микро- и макроуровне; - методы математической обработки результатов	знания основ теоретической электрохимии	Знание теоретических и экспериментальных основ макрокинетики химических и каталитических процессов; современных методов исследований химических и каталитических процессов на микро- и макроуровне; методов математической обработки результатов

		эксперимента.		
	умеет (продвинутый)	- применять знания о макрокинетике химических и каталитических процессов и методологии математического и макрокинетического моделирования, при проведении научных исследований.	Умение применять знания о макрокинетике химических и каталитических процессов и методологии математического и макрокинетического моделирования, при проведении научных исследований	Умение Не достаточно уверенное, хотя и сформированное умение проведения стандартных электрохимические измерений, обработки результатов электрохимических исследований. Умения ориентироваться в современной литературе по электрохимии
	владеет (высокий)	- навыками самостоятельного проведения теоретических и экспериментальных исследований с использованием современных компьютерных технологий; -навыками обработки экспериментальных данных с помощью специальных компьютерных программ.	Способность проведения теоретических и экспериментальных исследований с использованием современных компьютерных технологий	Способность проведения электрохимические измерений, обработки результатов электрохимических исследований, ориентироваться в современной литературе по электрохимии
ПК-2 Владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии	знает (пороговый уровень)	- начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики ; методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах;	знания основ каталитических и электрохимических процессов	Знание методик стандартных электрохимические измерений, обработки результатов электрохимических исследований

		<p>термодинамику растворов электролитов и электрохимических систем; уравнения формальной кинетики и кинетики сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций; основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа; -основные понятия и соотношения термодинамики поверхностных явлений, основные свойств дисперсных систем;</p> <p>- основы теории переноса тепла и массы; принципы физического моделирования химико-технологических процессов; основные уравнения движения жидкостей; основы теории тепло- и массопередачи, типовые процессы и аппараты химической</p>		
--	--	--	--	--

		<p>технологии;</p> <ul style="list-style-type: none"> - современное состояние науки в области электрохимии; - современные способы использования информационных коммуникационных технологий в области электрохимии 		
	<p>умеет (продвинутый)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - определять характер движения жидкостей и газов; характеристики процессов тепло- и массопередачи; рассчитывать параметры, выбирать аппаратуру для конкретного химико-технологического процесса; - проводить расчеты с использованием основных соотношений термодинамики поверхностных явлений и расчеты основных характеристик дисперсных систем; - составлять кинетические уравнения. - выбирать и применять в профессиональ 	<p>Умение использовать базовые теоретические представления, синтетические и физико-химические методы исследований</p>	<p>Умение провести электрохимические исследования, обработку результатов электрохимических исследований. Умение ориентироваться в современной литературе по электрохимии</p>

		<p>ной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования;</p> <p>- представлять результаты научной работы;</p> <p>- профессионально использовать возможности методов и принципов работы современного исследовательского оборудования и приборов в области электрохимии</p>		
	<p>владеет (высокий)</p>	<p>- навыками выполнять расчеты химико-технологических процессов с использованием математических моделей, моделирующих систем и современных прикладных программ с учетом макрокинетики ;</p> <p>- навыками поиска (в том числе с использованием информационных систем и баз</p>	<p>Способность выполнять расчеты химико-технологических процессов с использованием математических моделей, моделирующих систем и современных прикладных программ с учетом макрокинетики</p>	<p>Способность выполнять расчеты химико-технологических процессов с использованием математических моделей, овладеть навыками поиска (в том числе с использованием информационных систем и баз данных) и критического анализа информации по тематике проводимых исследований и навыками представления и продвижения результатов интеллектуальной деятельности;</p> <p>- базовыми</p>

		<p>банных) и критического анализа информации по тематике проводимых исследований;</p> <ul style="list-style-type: none"> - навыками представления и продвижения результатов интеллектуальной деятельности; - базовыми теоретическим и представлениями, синтетическим и физико-химическими методами исследований в электрохимии 		<p>теоретическими представлениями, синтетическими и физико-химическими методами исследований в электрохимии</p>
--	--	--	--	---

Методические рекомендации, определяющие процедуры оценивания результатов освоения дисциплины

Промежуточная аттестация студентов. Промежуточная аттестация студентов по дисциплине проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной.

Оценочные средства для промежуточной аттестации

1. Устный опрос

1. Экзамен

Вопросы к экзамену

1. Термодинамика в расчетах химических процессов. Изменение энтальпии в результате химической реакции. Закон действующих масс. Химическое равновесие в многокомпонентной смеси. Константы равновесия.

Расчет равновесного состава реагирующей смеси.

2. Кинетика в расчетах химических процессов. Скорость превращения вещества (W), определение скорости химической реакции (r) для необратимых, обратимых, последовательных, параллельных реакций первого, второго, нулевого порядков. Температурная зависимость константы скорости реакции (k). Изотерма адсорбции. Уравнение Ленгмюра. Метод стационарных концентраций Боденштейна. Кинетика химических реакций, протекающих в потоке. Вывод основных уравнений в потоке.

3. Общие сведения о гетерогенных процессах. Схема гетерогенного процесса.

4. Гетерогенно-каталитические реакции. Теория Ленгмюра-Хиншельвуда. Кинетика гетерогенных каталитических реакций в потоке. Уравнение Фроста.

5. Процессы переноса в каталитических реакциях. Понятие лимитирующей стадии. Внешнедиффузионная область. Общие закономерности. Скорость процесса. Тепловые режимы. Влияние различных факторов. Процесс на поверхности непористого катализатора.

6. Внутренне-диффузионная область. Пористая структура катализаторов, модели их пористой структуры. Выражения скорости реакции. Схема и математическая модель процесса в пористом зерне катализатора. Кинетические уравнения, метод решения. Перенос в гранулах и фактор эффективности (степень использования внутренней поверхности катализатора). Эффективная глубина проникновения реакции N в гранулы катализатора. Модуль Зельдовича-Тиле.

7. Вынужденный диффузионный поток. Эффекты теплопереноса. Влияние внутренне-диффузионных факторов на скорость процессов.

8. Переходные области. Внутренняя переходная область. Внешняя переходная область. Внешняя кинетическая область.

9. Коэффициент диффузии. Критерии влияния диффузии.

Критерии влияния внешней диффузии. Критерии влияния внутренней диффузии. Критерии теплопереноса. Внешняя диффузия.

10. Внутренняя диффузия. Молекулярная диффузия. Кнудсеновская диффузия. Поверхностная (фольмеровская) диффузия. Влияние диффузии на скорость реакций. Влияние диффузии на порядок реакции. Влияние диффузии на экспериментально определяемую энергию активации. Влияние диффузии на селективность. Градиент температуры внутри зерна катализатора.

11. Процессы в слоях катализатора. Параметры, характеризующие зерно и слой катализатора. Параметры переноса в зернистом слое. Параметры зернистого слоя и явлений переноса в нем. Геометрические параметры зернистого слоя. Критерии подобия для расчета параметров теплопереноса.

Коэффициенты теплопереноса в слое. Параметры математической модели процесса в зернистом слое.

12. Кажущаяся энергия активации гетерогенных реакций.

13. Основные подходы к решению проблем химической кинетики: Физико-химический, или микроскопический и формально-кинетический, или макроскопический.

14. Определение понятия "макрокинетика".

15. Элементы макрокинетической модели.

16. Основные этапы построения макрокинетических моделей.

17. Построение кинетических уравнений гетерогенно-каталитических реакций с использованием представлений о детальном механизме.

18. Макрокинетический эксперимент. Численные методы идентификации и анализа кинетических моделей.

19. Интегральный метод оценивания параметров.

20. "Error-in-Variable" (EVM) метод идентификации кинетических моделей на базе экспериментов, получаемых в реакторе идеального смешения.

21. Апостериорный анализ результатов идентификации.

Текущая аттестация

Оценочные средства для текущей аттестации

1. Устный опрос

1. Собеседование (УО-1) (Средство контроля, организованное как специальная беседа преподавателя с обучающимся на темы, связанные с изучаемой дисциплиной, и рассчитанное на выяснение объема знаний

обучающегося по определенному разделу, теме, проблеме и т.п.) - Вопросы по темам/разделам дисциплины.

2. Письменный опрос

1. Контрольная работа (ПР-2) Средство проверки умений применять полученные знания для решения задач определенного типа по теме или разделу
2. Лабораторная работа (ПР-6) Средство для закрепления и практического освоения материала по определенному разделу.

Лабораторные работы (36 час)

Лабораторная работа № 1

Формирование электродов-катализаторов термическим и гальваническим способами (6 час).

В процессе работы студенты проводят подготовку поверхности титановой основы, затем формирование активного покрытия методом термического разложения солей соответствующих металлов (Mn, Co, Ru, Ti и др.) и последующей термообработкой, а также гальваническое нанесение покрытий на основе марганца, кобальта на титановую основу. Исследование электрокаталитической активности сформированных анодов в процессе электролиза разбавленных хлоридных растворов.

Лабораторная работа № 2

Определение состояния поверхности различных электродов потенциодинамическим методом. Получение вольтамперных зависимостей для платинового электрода, а также для анодов, сформированных в лабораторной работе №1. (6 час)

Лабораторная работа № 3

Электрохимические методы изучения процессов адсорбции органических веществ, механизма реакций электровосстановления и электроокисления (6 час), в том числе с использованием интерактивного метода обучения – работа в малых группах (3 час)

Лабораторная работа № 4

Формирование нанотрубок на титане методом анодного окисления (6 час).

Приготовление водных и неводных растворов электролитов для формирования наноструктурированных покрытий на титане и алюминии. Изучение процесса формирования наноструктурированных материалов.

Лабораторная работа № 5

Измерение электрохимического импеданса (12 час).

А) Измерение электрохимического импеданса. (6 час). Получение импедансного спектра титановой основы, а также систем, сформированных в предыдущих лабораторных работах, по индивидуальному заданию.

Б) Подбор электрохимической ячейки по результатам импедансных измерений (6 час), в том числе с использованием интерактивного метода обучения – работа в малых группах по индивидуальному заданию (3 час)

Лабораторная работа № 6

Формирование оксидных покрытий на металлах методом (ПЭО)

В зависимости от поставленной задачи электроды для плазменно-электролитического оксидирования изготавливают либо из листового титана в виде пластинок размером 0,5x2,5см² (или 2,2x2,2см²) либо в виде спиралей из титановой проволоки, общей площадью 10-20 см². В обоих случаях обычно используют титан марки ВТ1-0. Предварительно образцы подвергают механической обработке с целью скруглить острые углы.

В качестве источника питания используют тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н-2-2-УХЛ4 с однополярной импульсной формой тока (7).

Обработку осуществляют в гальваностатических или потенциостатических условиях. Время обработки составляет 1-30 мин. После ПЭО образцы ополаскивают дистиллированной и сушат на воздухе при комнатной температуре.

Лабораторная работа № 7

Получение двумерных структур методом анодного травления

Цель работы: изучение принципов изготовления двумерных структур методом анодного травления, изучение физико-химических основ анодного травления алюминия.

Применяемое оборудование: установка для анодного травления (охлаждаемая электрохимическая ячейка, потенциостат); оборудование для проведения химических реакций при высоких температурах.

Задание: освоить порядок работы на установке для анодного травления, получить образец пористого оксида алюминия, исследовать поверхность полученных образцов при помощи микроскопа.

Подготовка к выполнению работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами, изучить принцип работы установки, ознакомиться с порядком включения электрохимической ячейки и

порядком работы на оптическом микроскопе, изучить разделы, рекомендованные в библиографическом списке.

Вопросы к работе:

1. Запишите реакцию образования оксида алюминия при анодном травлении.
2. Какова роль кислоты при анодном травлении? Чем определяется тип кислоты для анодного травления алюминия?
3. Какие типы оксидов могут образовываться при анодном травлении? От каких параметров зависит тип образующегося оксида?
4. Что такое коэффициент объемного увеличения при формировании оксида? От чего он зависит?
5. С какой целью проводят охлаждение электролита? Чем определяется оптимальная температура травления?
6. Как влияет на процесс анодного травления увеличение плотности тока?
7. Изобразите качественно процесс формирования упорядоченной пористой структуры.
8. Как подготавливается поверхность для анодного травления? Каковы требования на шероховатость? Какова роль отжига?
9. С какой целью применяют двухстадийное травление?
10. Опишите методику двухстадийного травления, применяемого в данной работе? Какие химические реактивы используются для каждой операции?
11. Изобразите устройство электрохимической ячейки для анодного травления и укажите роль отдельных ее частей

Лабораторная работа № 8

Изучение кинетики гетерогенно-каталитических органических реакций.
Дегидратация спиртов

Дегидратация спиртов может быть проведена в присутствии различных катализаторов: γ - Al_2O_3 , сульфата магния, фосфата железа или циркония и других солей.

Цель работы: познакомить с широко применяемой в настоящее время методикой исследования кинетики гетерогенно-каталитических реакций.

Лабораторная работа № 8

Гомогенно-каталитический распад пероксида водорода в присутствии бихромат-иона

Вопросы к работе:

1. Теория промежуточных соединений, метод стационарных концентраций.
2. Вывод уравнения гомогенно-каталитического распада перекиси водорода в присутствии бихромат-иона.
3. Методы определения порядка реакции.
4. Расчет энергии активации химических реакций.
5. обработка экспериментальных данных.

Критерии выставления оценки студенту на экзамене

Оценка экзамена (стандартная)	Требования к сформированным компетенциям
«отлично»	Оценка «отлично» выставляется студенту, если он глубоко и прочно усвоил программный материал, исчерпывающе, последовательно, четко и логически стройно его излагает, умеет тесно увязывать теорию с практикой, свободно справляется с задачами, вопросами и другими видами применения знаний, причем не затрудняется с ответом при видоизменении заданий, использует в ответе материал монографической литературы, правильно обосновывает принятое решение, владеет разносторонними навыками и приемами выполнения практических задач
«хорошо»	Оценка «хорошо» выставляется студенту, если он твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, недопуская существенных неточностей в ответе на вопрос, правильно применяет теоретические положения при решении практических вопросов и задач, владеет необходимыми навыками и приемами их выполнения.
«удовлетворительно»	Оценка «удовлетворительно» выставляется студенту, если он имеет знания только основного материала, но не усвоил его деталей, допускает неточности, недостаточно правильные формулировки, нарушения логической последовательности в изложении программного материала, испытывает затруднения при выполнении практических работ.
«неудовлетворительно»	Оценка «неудовлетворительно» выставляется студенту, который не знает значительной части программного материала, допускает существенные ошибки, неуверенно, с большими затруднениями выполняет практические работы. Оценка «неудовлетворительно» ставится студентам, которые не могут продолжить обучение без дополнительных занятий по данной дисциплине.

Составители _____ Васильева М.С., Щитовская Е.В.

« ____ » _____ 20__ г.

Приложение

Примерное содержание методических рекомендаций, определяющих процедуры оценивания результатов освоения дисциплины «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов».

Текущая аттестация студентов. Текущая аттестация студентов по дисциплине «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов» проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной.

Текущая аттестация по дисциплине «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов» проводится в форме контрольных мероприятий (выполнения домашних заданий, сдачи отчетов по лабораторным работам) по оцениванию фактических результатов обучения студентов и осуществляется ведущим преподавателем.

Объектами оценивания выступают:

- учебная дисциплина (активность на занятиях, своевременность выполнения различных видов заданий, посещаемость всех видов занятий по аттестуемой дисциплине);
- степень усвоения теоретических знаний;
- уровень овладения практическими умениями и навыками по всем видам учебной работы;
- результаты самостоятельной работы.

По каждому объекту дается характеристика процедур оценивания в привязке к используемым оценочным средствам.

Промежуточная аттестация студентов. Промежуточная аттестация студентов по дисциплине «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов» проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной. В зависимости от вида промежуточного контроля по дисциплине и формы его организации могут быть использованы различные критерии оценки знаний, умений и навыков. Для промежуточной аттестации (экзамен) дисциплине предусмотрен дифференцированный зачет в письменной форме по вопросам экзамена.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДВФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ*
по дисциплине «Теоретическая электрохимия»
Направление подготовки 04.04.01 Химия
Магистерская программа «Фундаментальная химия»
Форма подготовки очная

Владивосток
2017

**При наличии опубликованных методических указаний по дисциплине*

Щитовская, Е.В.

Щ64 Практикум к спецкурсу «Теоретическая электрохимия» : для проведения лабораторных работ, выполняемых на электрохимическом комплексе AUTOLAB-302N / Е.В. Щитовская, Н.Б. Кондриков, А.С. Лапина ; Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук, кафедра физической и аналитической химии. – Владивосток : Дальневост. федерал. ун-т, 2013. – 50 с.

Практикум предназначен для выполнения лабораторных работ по спецкурсу «Теоретическая электрохимия» для студентов 4-го и 5-го курсов кафедры физической и аналитической химии ШЕН ДВФУ, специализирующихся по направлению «Физическая химия».

Практическая работа 1. Вводное занятие

Электрохимические ячейки и электроды. Особенности проведения электрохимического эксперимента. Принцип работы электрохимической аппаратуры. Приготовление растворов и электродов.(6 часов).

Курс «Теоретическая электрохимия» посвящен изучению ряда совершенно новых теоретических и прикладных направлений, а также новых концепций, относящихся к структуре электрохимических межфазных границ и закономерностям туннелирования заряженных частиц.

Основные задачи дисциплины состоят в формировании у студентов понимания возможности различных электрохимических методов, роли электрохимии в создании принципиально новых видов технологии, в том числе и нанотехнологии, новых источников энергии, борьбы с коррозией в медицинской химии, в получении сверхчистых материалов функционального значения. Знакомство с аппаратурным оснащением и условиями проведения эксперимента, привития навыков интерпретации и грамотной оценки экспериментальных данных, в том числе публикуемых в научной литературе.

Задача специального практикума – дать возможность студенту закрепить и применить теоретические знания по электрохимии к изучению различных электрохимических процессов, использовать современное оборудование, приборы, материалы; привить навыки рационального поиска, отбора и использования информации; умения вести обработку результатов эксперимента с тем, чтобы подготовить студента к его будущей самостоятельной работе в различных областях химической науки и современной технологии.

В настоящем методическом пособии представлены лабораторные работы по спецкурсу с использованием современного электрохимического комплекса AUTOLAB-302N.

AUTOLAB/PGSTAT302N



Прибор AUTOLAB/PGSTAT302N это высокомоощный потенциостат/гальваностат с максимальным выходным током 2 А (20 А с BOOSTER20A) и с выходным напряжением 30 В. Устройство PGSTAT302N является эталоном для высокоскоростных потенциостатов/гальваностатов.

При частотной полосе свыше 1 МГц, инструмент PGSTAT302N может быть оснащен всеми доступными модулями Autolab, благодаря чему этот прибор является самым высокоскоростным и наиболее универсальным. В распоряжении имеются аналоговые и цифровые входы и выходы для интерфейсов и внешних управляющих устройств.

Основные параметры

Присоединения электродов.....	2, 3 или 4
Диапазон потенциалов	+/- 10 В
Выходное напряжение	+/- 30 В
Максимальный ток	+/- 2 А (20 А с BOOSTER20A)
Диапазоны токов	1 А до 10 нА, на 9 декадах (расширение вниз до 100 пА с применением модуля ECD)
Точность по потенциалу	+/- 0,2 %
Разрешающая способность	0,3 мкВ по потенциалу
Точность по току	+/- 0,2 %
Разрешающая способность	0,0003 % по току (текущего диапазона)
Входной импеданс	> 1 ТОм
Частотная полоса потенциостата	1МГц
Интерфейс компьютера	USB
Программное обеспечение	NOVA

Специальная опция Динамическая компенсация омического падения (iR-drop)

Порядок работы на электрохимическом комплексе «Autolab/pgstat302n»

1) Подключить электроды к ячейке.

Рабочий электрод – красный штекер с биркой WE (Working electrode), с подсоединенным штекером с биркой S (Sensor Electrode)

Вспомогательный электрод – черный штекер с биркой CE (Counter electrode)

Электрод сравнения – голубой штекер с биркой RE (Reference electrode)

2) Включить прибор. Кнопка включения находится слева на корпусе прибора.

Убедиться, что появилась надпись слева внизу о том, что загружается программное обеспечение (Uploading firmware 1..100%); Запустить программу NOVA (ярлык Nova 1.5 на рабочем столе) При включении прибора может появиться надпись Booster not detected. Нажимаем ОК. Включаем ячейку. Кнопка включения ячейки находится справа на корпусе прибора. Приступаем к созданию программы эксперимента (см. приложение).

3) Запускаем проверку программы эксперимента (menu / tools / check procedure или горячие клавиши Alt + F1). Если ошибок не найдено, запускаем эксперимент (кнопка Start слева внизу в программе NOVA)

Лабораторная работа 2. Метод кривых заряжения (12 час).

А) Кривые заряжения гладкого платинового электрода (6 час)

Краткая теория.

Снятие кривых заряжения на гладких электродах вследствие быстрого изменения потенциала во времени производится с помощью электронных самопишущих потенциометров, позволяющих автоматически регистрировать потенциал исследуемого электрода при поляризации его постоянным током.

Цель работы: знакомство с методикой автоматического снятия кривых заряжения на гладких электродах для определения их истинной поверхности.

Под величиной площади поверхности (S) наиболее часто подразумевают видимую (геометрическую) площадь поверхности металла. Она практически совпадает с истинной поверхностью лишь в случае очень гладких электродов – жидких (ртуть, амальгамы) и твердых металлов, подвергнутых высококачественной полировке или приготовленных в форме так называемых каплевидных электродов. В большинстве же случаев приходится иметь дело с более или менее шероховатыми твердыми образцами. Для них, как известно, отношение истинной поверхности к геометрической характеризуется фактором шероховатости: $f_{\phi} = \frac{S_{\text{инд.}}}{S}$. Фактор шероховатости обычных твердых электродов часто находится в пределах 2 – 4.

В настоящей работе применяется электронный автоматический потенциометр ЭПП – 09. Схема экспериментальной установки приведена на рис.1. Система состоит из двух частей: измерительной /В/ и поляризационной /А/.

В измерительную часть входят: электрод сравнения (С_р) для измерения потенциала; высокоомный потенциометр постоянного тока Р – 307; гальванометр с теневой стрелкой типа М 198/1 для определения момента компенсации; электронный самописец типа ЭПП – 09; переключатели.

Поляризационная часть электрической схемы включает источник тока – батарею щелочных аккумуляторов типа АКН – 2 с общим напряжением 250 В; каскад реостатов различной мощности, необходимых для плавного регулирования тока поляризации в

широких пределах; дифференциальный миллиамперметр типа М – 104; специальную электрохимическую ячейку для проведения исследуемой реакции.

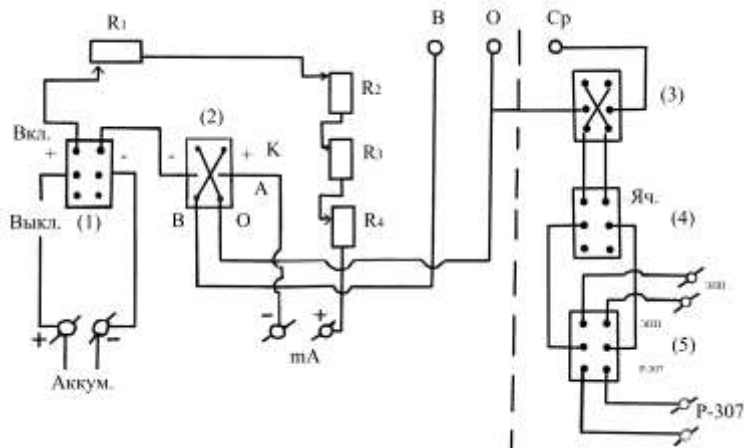


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки

Щиток управления позволяет измерять потенциал основного электрода по потенциометру, переключать измерение на самописец, проводить настройку компенсационной схемы потенциометра и самописца.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. Подготовка электрода.

В работе большое внимание должно быть уделено предварительной подготовке электродов, которая необходима не только для удаления с поверхности электрода случайных загрязнений, но и удаления поглощенного кислорода, присутствие которого замедляет установление равновесия.

Обезжирить электрод в горячем растворе 0,1 н NaOH, промывают дистиллированной водой, протравливают в смеси концентрированной H_2SO_4 и H_2O_2 (3:1 по объему), промыть дистиллированной водой и подвергнуть электрохимической чистке в следующей последовательности:

катодно	в 0,1 н NaOH	I = 150 мА	t = 30 минут
анодно	в 0,1 н NaOH	I = 100 мА	t = 30 минут
катодно	в 0,1 н H_2SO_4	I = 200 мА	t = 30 минут

Очищенный платиновый электрод промывают бидистиллатом.

2. Включить самописец ЭПП – 09 и усилитель в розетку переменного тока.

3. Заполнить водородный электрод 0,1 н раствором H_2SO_4 , включить электролизер для получения водорода в цепь постоянного тока (в соответствии со знаком, указанным на розетке и вилке). Следить за уровнем раствора в электролизере и током в его цепи, величина которого не должна превышать 1,5 А.

4. Предварительно вымытую ячейку и электролитический ключ заполнить рабочим раствором – очищенный 0,1 (или 1 н) раствор H_2SO_4 , поместить в нее подготовленный электрод и поляризовать его катодным током сначала ($I = 100 - 200$ мкА)*, одновременно пропуская аргон (в течение 1 часа), как только потенциал достигнет 0,0 В, постепенно уменьшать ток до 40 - 100 мкА пока потенциал электрода не достигнет 0,0 В.

5. Пока происходит поляризация, подготовить прибор для снятия неполной кривой заряжения (0,2 – 0,7 В), для чего необходимо произвести настройку шкалы самописца на 1 В. Для этого подсоединить провода от усилителя самописца к клемме « U_K » потенциометра P-307, на щитке управления тумблер «ЭПП-09» поставить в положение «P-307», а тумблер на усилителе на «0» и с помощью переменного сопротивления на нем установить перо самописца на нуль. Затем на P-307 выставить потенциал 0,5 В (тумблер на P-307-«грубо» должен быть включен), на усилителе тумблер поставить в положение «Ячейка». Перо самописца при этом отклонится от нуля, и с помощью магазина сопротивлений P-307

* В зависимости от скорости падения потенциала.

установить его на деление 50 шкалы самописца, соответствующее значению потенциала электрода 0,5 В. Затем проверить нуль самописца, для чего тумблер на усилителе поставить в положение «0», и если стрелка самописца не становится на нулевое значение, подвести ее с помощью сопротивления на усилителе.

Переведя переключатель на усилителе в положение «Яч», проверить, установится ли перо самописца на делении 50. Если нет, то снова с помощью магазина сопротивлений Р-33 поставить перо самописца точно на 50. После этого, задавая на поренциометре Р-307 последовательно значения потенциала 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,6; 0,7 В, следят за соответствующими отклонениями пера самописца.

6. Снятие неполной кривой заряжения.

Поставить переключатель усилителя «0 – Яч» в положение «0», перебросить провода от самописца, присоединенные ранее к «U_к» потенциометра Р-307 на щиток, подключив их к клемме «ЭПП». Отключить катодную поляризацию (на щитке тумблер (1) поставить на «выкл.») и дегазацию раствора, измерить потенциал исследуемого электрода с помощью потенциометра Р-307 (тумблер (5) в положении «Р-307»); на усилителе переключатель поставить в положение «Ячейка».

Затем снимают кривую заряжения, задав анодный ток (I – 20 – 100 мкА)* и одновременно включив диаграмму самописца ЭПП. Неполную кривую заряжения снимают до потенциала E = 0,7 В (по водородному электроду сравнения в том же растворе 0,1 н Н₂SO₄), что соответствует положению стрелки самописца – 70. При достижении E = 0,7 В переключают поляризацию на катодную и доходят до E = 0,4 В. Затем снова включают анодный ток до достижения E = 0,6 В, переключают на катодный и т. д., проводят параллельную анодно-катодную поляризацию электрода в интервале потенциалов 0,4 – 0,6 В до тех пор, пока «зубцы» на диаграмме самописца не станут одинаковыми и симметричными.

7. Снятие полной кривой заряжения (E = 0,02 – 1,45 В).

Предварительно необходимо перестроить шкалу самописца на 23 (см.п.5). Потенциал электрода путем катодной поляризации (E = 10 – 20 мкА) (или 100 мкА)* довести до 0,02 В. С этого значения снять анодную кривую заряжения в интервале потенциалов E = 0,02 – 1,45 В, а затем катодную. Последнюю кривую называют полной кривой заряжения, т.к. в этом случае охватывается практически весь интервал потенциалов между соответствующими ионизации атомов водорода и выделению кислорода.

На полной кривой заряжения выделить 3 области:

- 1) водородную (0,02 – 0,35 В),
- 2) двойнослойную (0,4 – 0,75 В),
- 3) кислородную (0,75 – 1,45 В).

По неполной кривой заряжения рассчитывают:

- 1) количество адсорбированных атомов водорода (по водородной области),
- 2) истинную поверхность электрода (по двойнослойной области – пилообразной кривой в интервале потенциалов 0,4 – 0,6 В,
- 3) фактор шероховатости.

Расчет количества адсорбированных атомов водорода проводят по формуле:

$$A_H = \frac{\theta_H \cdot N_A}{F} = \frac{I \cdot t_H \cdot N_A}{F}, \quad (1)$$

где I – ток поляризации, А;

t_н – время, необходимое для снятия всего адсорбированного водорода (с учетом поправки на заряжение двойного электрического слоя), с;

N_А – число Авогадро, 6,02 · 10²³ атомов;

F – число Фарадея, 96500, Кл/моль.

Степень заполнения поверхности N_{адс.} находят из выражения:

$$\theta_H = \frac{A_H}{S_{\text{ист.}} \cdot 1,31 \cdot 10^{15}}, \quad (2)$$

где $S_{ист.}$ – истинная поверхность электрода, см²;
 $1,31 \cdot 10^{15}$ – количество атомов водорода на 1 см² поверхности платины, соответствующее монослойному покрытию.

Для определения истинной поверхности электрода, необходимо по «пиле» рассчитать его дифференциальную емкость (C), т.к.:

$$S_{ист.} = \frac{C}{C_0}, \text{ где } C = \frac{\Delta Q}{\Delta E} = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta E},$$

C_0 – емкость 1 см² поверхности, равная $36 \cdot 10^{-6}$ Ф/см².

$\Delta E = 0,6 - 0,4 = 0,2$ В;

Δt – время в с, за которое произошло это изменение потенциала. Его можно найти, зная скорость продвижения диаграммной ленты (v) и расстояние (l), которое прошла лента самописца при смещении потенциала.

Скорость продвижения диаграммной ленты зависит от расположения зубчатых колес на осях редуктора самописца. Ее можно узнать, сняв щиток, закрывающий редуктор самописца, по имеющейся на нем таблице.

$$\Delta t = \frac{l}{v}.$$

Фактор шероховатости электрода определяют по формуле:

$$f_{шер.} = \frac{S_{ист.}}{S_{вид.}}$$

$S_{вид.}$ – это геометрическая площадь поверхности электрода.

Вопросы к работе

1. Что представляет собой кривая заряжения? Для чего она снимается? Методы снятия кривой заряжения.
2. Адсорбция атомов водорода и кислорода на платиновом электроде. Свойства адсорбированных атомов Н и О. Логарифмическая изотерма адсорбции атомов водорода, ее теоретическое обоснование.
3. Поляризационная емкость платинового электрода. Расчет емкости двойного электрического слоя из «водородной области» кривой заряжения.
4. Представление о полном и свободном заряде поверхности.
5. Влияние материала электрода и состава электролита на форму кривой заряжения.

Литература

1. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий // Учебник для вузов. – М. : Высш. шк., 1983. – 416 с.
2. Практикум по электрохимии: учебное пособие для химических специальностей вузов / О.А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, Б. И. Подловченко, М. : Высшая школа, 1991. – 288 с.

Б) Кривые заряжения платинированного платинового электрода (6 час)

1. Общая теоретическая часть

Строение двойного электрического слоя для металлов группы платины в водных растворах электролитов отличается следующими особенностями:

- 1) участием в образовании двойного слоя, наряду с ионами раствора и молекулами растворителя, адсорбирующихся на поверхности электродов атомов водорода и кислорода;
- 2) образованием прочных хемосорбционных связей между поверхностью металла и адсорбирующимися ионами;

3) необратимым характером адсорбции органических соединений.

Основные данные о строении двойного электрического слоя и адсорбционных явлениях для металлов группы платины были получены методами кривых заряжения, потенциодинамических кривых и адсорбционным.

Сущность метода кривых заряжения состоит в том, что при постоянной силе тока пропускают электричество в таких условиях, когда длительное протекание электрохимического процесса при постоянном потенциале исключено. Потенциал электрода в этом случае непрерывно изменяется в зависимости от количества пропущенного электричества. *Кривой заряжения* называют зависимость потенциала электрода E от количества электричества ΔQ , сообщенного электроду. Наиболее удобно при измерении кривых заряжения для металлов группы платины использовать в качестве электрода сравнения обратимый водородный электрод в том же растворе. Потенциалы, измеренные относительно этого электрода, обозначают через E_r .

Чаще всего при снятии кривых заряжения поддерживают постоянным ток, пропускаемый через ячейку ($I = const$), т.е. измерения проводят в гальваностатических условиях. При $I = const$ количество электричества и время t связаны между собой прямо пропорциональной зависимостью $\Delta Q = It$, поэтому, наряду с изображением кривой заряжения в координатах $E_r - \Delta Q$, можно пользоваться координатами $E_r - t$.

Для того чтобы при снятии кривых заряжения получить данные о строении двойного электрического слоя, необходимо исключить возможность протекания посторонних электрохимических реакций, например, электровосстановление кислорода и электроокисление водорода, растворенных в электролите, процессы с участием различных загрязнений и т.д. В случае идеально поляризуемого электрода все электричество идет на заряжение двойного электрического слоя, так что кривая заряжения представляет собой прямую (рис.1), наклон которой характеризует емкость двойного электрического слоя

$$C: \quad C = \frac{\Delta Q}{\Delta E} \quad (1),$$

где ΔE - изменение потенциала электрода,
 ΔQ - количество пропущенного электричества.

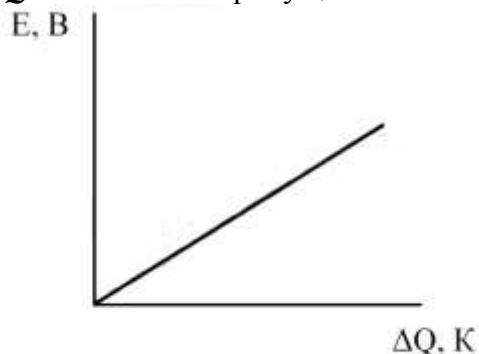
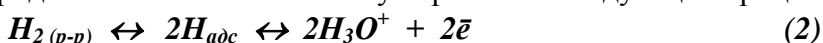


Рис.1 Кривая заряжения идеально поляризуемого электрода.

Если на электроде, кроме двойного электрического слоя, состоящего из ионов, имеются адсорбированные нейтральные атомы водорода, то ток будет идти как на заряжение двойного электрического слоя, так и на ионизацию атомов водорода. Такой электрод уже не является идеально поляризуемым. Примером такого рода электродов может служить платинированный платиновый электрод, погруженный в раствор кислоты, насыщенный водородом. В такой системе могут протекать следующие процессы:

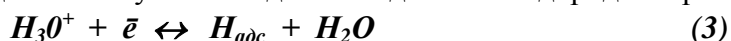


При снятии анодной кривой заряжения на таком электроде убывает адсорбированный на поверхности электрода водород, который находится в равновесии с растворенным

молекулярным водородом, будет пополняться в результате диффузии последнего к поверхности электрода и перехода его в адсорбированные атомы. Этот процесс мешает снятию кривой заряжения, и для того, чтобы исключить его и другие посторонние электрохимические реакции, используются два метода. В методе быстрого заряжения токами большой плотности (Боуден, Райдил и Батлер) время заряжения составляло $\sim 0,1$ сек, причем предполагалось, что за это время растворенный водород не успевает продиффундировать к поверхности электрода в значительном количестве. Однако этот метод имеет тот недостаток, что из-за медленности протекания адсорбционных процессов на электроде новые значения потенциалов не будут соответствовать состоянию равновесия на электроде. Чтобы равновесие успело установиться, необходимо увеличить время заряжения и поляризовать электрод малыми плотностями тока.

В методе Шлыгина-Фрумкина используются электроды с очень большой истинной поверхностью: отношение истинной поверхности к видимой (геометрической) составляет несколько тысяч. Снятие кривых заряжения по этому методу производят на платинированном электроде, покрытым слоем платиновой черни. После насыщения раствора очищенным водородом растворенный водород выдувается из объема раствора током аргона. Так как энергия связи атомов водорода с платиной очень велика, то количество адсорбированного водорода при этом практически не изменяется.

Если применение газообразного водорода по каким-либо причинам невозможно, то посадку водорода на поверхность платинированного платинового электрода можно осуществить путем катодного выделения водорода по реакции:



Поскольку энергия связи адсорбированного водорода на платине достаточно велика, а истинная поверхность платинированного платинового электрода значительно превышает видимую, то насыщение водорода будет наблюдаться только на поверхности электрода и почти не происходит в объеме. Если при этом предварительно пропустить через раствор ток аргона в течение 15-20 мин, то кривая заряжения не будет искажена следами кислорода. Но даже при использовании сравнительно больших платинированных платиновых электродов и ячеек с малым объемом электролита снятие кривых заряжения можно начинать лишь в том случае, если потенциал электрода превышает обратимый водородный в том же растворе не менее чем на 30 мВ.

Общий вид кривой заряжения платинированного платинового электрода в 0,1 н H_2SO_4 представлен на рис.2.

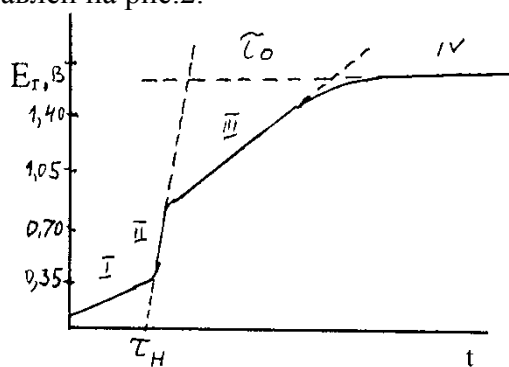


Рис.2. Анодная кривая заряжения, полученная на Pt/Pt в кислом растворе:
 I - водородная область; II - двойнослойная область; III - кислородная область;
 IV - область выделения кислорода.

Эта кривая, снятая в интервале 0,05-1,5 В, называется полной кривой заряжения, так как охватывает практически весь интервал потенциалов между соответствующими выделению водорода и выделению кислорода. На полной кривой заряжения платинированного платинового электрода выделяют три области: водородную ($E_r = 0,03-0,035$ В); двойнослойную (0,4-0,75 В) и кислородную (0,75-1,45 В). Однако это деление

условно. Действительно, количество электричества ΔQ , сообщенное электроду, затрачивается на изменение количества адсорбированного водорода ΔA_H или кислорода ΔA_O и изменение свободного заряда поверхности q :

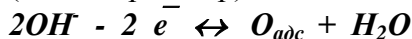
$$\Delta Q_I = -\Delta A_H SF + \Delta qS \quad (4)$$

$$\Delta Q_{III} = 2\Delta A_O SF + \Delta qS \quad (5),$$

где S - истинная поверхность электрода. Коэффициент 2 перед ΔA_O означает, что на посадку одного атома кислорода требуется два электрона:



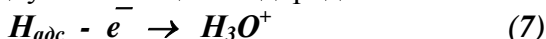
(кислый раствор)



(щелочной раствор)

(6)

В водородной области кривой заряжения $|\Delta A_H SF| > \Delta qS$, а кислородной $2\Delta A_O SF > \Delta qS$, т.е. основная часть подводимого электричества затрачивается соответственно на посадку - ионизацию водорода:



или кислорода (реакция 6). В двойнослойной области основная часть подводимого электричества затрачивается на изменение заряда двойного электрического слоя:

$$Q_{II} = \Delta qS \quad (8).$$

Измерения изоэлектрических сдвигов потенциала показали, что в сернокислых растворах в двойнослойной области потенциалов происходит постепенное уменьшение количества адсорбированного водорода и возрастание количества адсорбированного кислорода, т.е. перекрывание областей адсорбции водорода и кислорода. Степень этого перекрывания зависит от pH раствора и концентрации сульфат-ионов и уменьшается с ростом концентрации SO_4^{2-} и уменьшением pH . В целом, однако, количество адсорбированного водорода и кислорода в сернокислых растворах на платине в двойнослойной области невелико. Степень перекрывания областей адсорбции водорода и кислорода зависит также от природы металла. Так, она наименьшая в сернокислых растворах на палладии и возрастает при переходе к платине, иридию, родию, рутению и осмию. Рассмотренная кривая заряжения имеет три участка с различными наклонами. Поскольку

$\frac{\Delta Q}{\Delta E} = C_{полн} \cdot S$ (9), то наклон кривой дает дифференциальную поляризационную емкость электрода. Расчет показывает, что в водородной и кислородной областях $C_{полн}$ значительно превышает емкость двойного электрического слоя. Такие значения $C_{полн}$ обусловлены протеканием электрохимических реакций посадки-ионизации водорода или кислорода при изменении потенциала электрода. Однако и в двойнослойной области емкость платинового электрода оказывается выше по сравнению с емкостью ртутного электрода при положительном заряде поверхности в растворах сульфатов. Этот факт подтверждает представление о присутствии в двойнослойной области в сернокислых растворах адсорбированного водорода и кислорода.

Для того, чтобы дифференциальная емкость, определяемая по наклону кривой заряжения в двойнослойной области, действительно соответствовала емкости двойного электрического слоя, снимают неполную кривую заряжения в интервале потенциалов 0,03-0,70 В с последующей попеременной катодно-анодно-катодной. поляризацией в интервале $E_r = 0,4 \div 0,6 В$ (рис.3) до тех пор, пока время изменения потенциала от 0,6 до 0,4 В (t_k), определяемое точно с помощью секундомера, не совпадет со временем изменения потенциала от 0,4 до 0,6 В (t_a).

Равенство $t_k = t_a$ означает, что поверхность платины свободна от атомов водорода и кислорода, так что все подводимое электричество затрачивается на изменение заряда двойного электрического слоя, и дифференциальная емкость платинового электрода при этом равна емкости двойного электрического слоя.

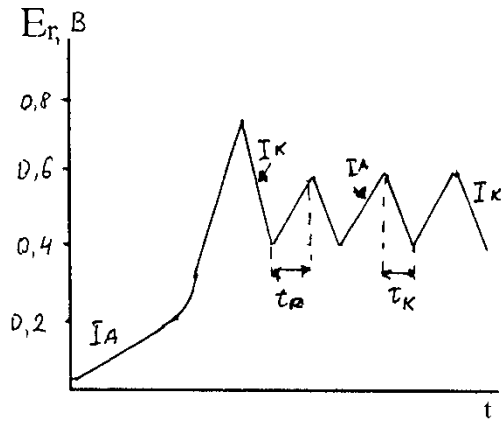


Рис. 3. Неполная кривая заряжения Pt/Pt

Так как $Q_H = \Delta qS$, а дифференциальная емкость двойного слоя

$$C_{DC} = \frac{\Delta Q_H}{\Delta E} = \frac{I \Delta t_{DC}}{\Delta E} = \frac{\Delta qS}{\Delta E}, \text{ то } \frac{\Delta q}{\Delta E} = C_0 - \text{емкость } 1 \text{ см}^2 \text{ поверхности,}$$

поэтому, зная емкость электрода в двойном слое, можно непосредственно вычислить его истинную поверхность:

$$S_{ист} = \frac{I \Delta t_{DC}}{\Delta E C_0},$$

где I - сила поляризующего тока (А), ΔE - изменение потенциала в двойнослойной области при снятии неполной кривой заряжения (рис.3), равное 0,2 В, Δt_{DC} - время в секундах, за которое это изменение происходит. Величина C_0 зависит от заряда поверхности электрода и составляет 18-20 мкФ/см^2 для отрицательно заряженной поверхности и 36 мкФ/см^2 для положительно заряженной поверхности. Как показали адсорбционные измерения, двойнослойная область кривой заряжения на платине отвечает положительному заряду поверхности, поэтому величину истинной поверхности следует рассчитывать по уравнению

$$S_{ист} = \frac{I \cdot \Delta t_{DC}}{0,2 \cdot 36 \cdot 10^{-6}}, \text{ см}^2 \quad (10)$$

Водородная область кривой заряжения характеризует адсорбционную способность Pt/Pt по водороду, поэтому по ней можно определить:

- 1) количество адсорбированных атомов (ΔA_H);
- 2) энергию связи $Pt-H_{адс}$,
- 3) степень заполнения поверхности платины адсорбированными атомами водорода (Θ_H),
- 4) а также, построив изотерму адсорбции водорода, рассчитать фактор неоднородности поверхности (f).

Для проведения этих расчетов нужно знать количество электричества ΔQ_H , необходимое для ионизации адсорбированных атомов водорода $\Delta Q_H = -\Delta A_H \cdot S \cdot F$, которое также равно $\Delta Q_H = I \cdot \tau_H$, причем время τ_H должно определяться с учетом заряжения двойного слоя, как показано на рис.2.

Так, количество водорода, адсорбированного на платине равно:

$$\Delta A_H (\text{ммоль/см}^2) = -\frac{\Delta Q_H}{F \cdot S_{ист}} = -\frac{I \tau_H}{F \cdot S_{ист}} \quad (11),$$

или

$$\Delta A_H \text{ атомов/см}^2 = -\frac{I \tau_H}{F \cdot S_{ист}} \cdot N_A \quad (11a)$$

здесь F - число Фарадея (96500 К/моль-эков); $S_{ист}$ - истинная поверхность электрода, рассчитываемая по двойной области кривой заряжения (уравнение 10); N_A - число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ ат/моль).

В настоящее время установлено, что в растворах серной кислоты при обратимом водородном потенциале на каждом поверхностном атоме платины адсорбирован один атом водорода, а на каждом квадратном сантиметре поверхности электрода находится $1,31 \cdot 10^{15}$ атомов платины, значит, на нем может адсорбироваться столько же атомов водорода. В соответствии с этим, степень заполнения поверхности электрода атомами водорода определяется как:

$$\Theta_H = \frac{\Delta A_H}{1,31 \cdot 10^{15}} \quad (12)$$

Под энергией связи водорода с поверхностью электрода, в частности $Pt-H$, понимают работу, которую необходимо затратить на десорбцию атомов водорода с платины, точнее на ионизацию адсорбированного водорода. Работу эту можно выразить следующим уравнением:

$$W'_{адс} = \int_0^Q E_r dQ = \int_0^t E_r I dt = I \int_0^t E_r dt \quad (13)$$

т.е. она равна площади под кривой заряжения (в водородной области). Площадь эта, как следует из кривых заряжения (рис.4) увеличивается при переходе от кислого раствора к щелочному.

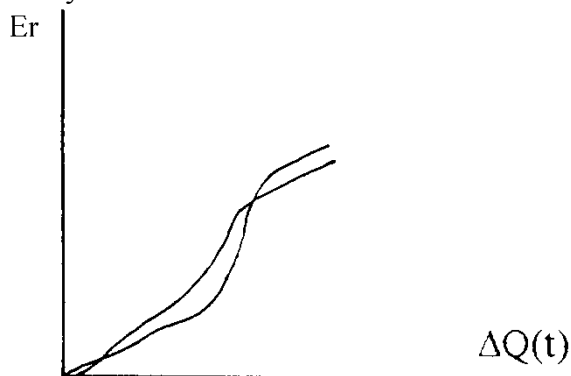


Рис.4. Кривые заряжения Pt/Pt электрода в 0,5 М Н₂SO₄ (1) и 1 М КОН (2).

Увеличение работы адсорбции, т.е. упрочнение связи адсорбированного водорода с поверхностью платины, с увеличением pH раствора является результатом дипольного характера связи $Pt-H_{адс}$, что приводит к электростатическому взаимодействию между ионами двойного электрического слоя и указанными диполями. В кислых растворах в области средних и малых заполнений поверхности адсорбированным водородом двойной электрический слой образован положительными зарядами металла и отрицательными зарядами анионов раствора. В щелочных растворах, как показывают адсорбционные данные, во всей области потенциалов двойной электрический слой образован отрицательными зарядами металла и катионами раствора. Если учесть, что диполь $Pt-H_{адс}$ в области малых и средних заполнений поверхности обращен отрицательным концом к раствору, то, очевидно, присутствие анионов в двойном слое будет ослаблять энергию связи водорода с платиной, а присутствие катионов - ее увеличивать.

В первом приближении ход кривой заряжения в водородной области можно считать линейным, так что площадь под кривой заряжения можно вычислить как площадь треугольника, т.е.

$$W_{адс} = 1/2 Q_H \cdot E_r = 1/2 I \tau_H E_r \quad (14).$$

Линейная зависимость между потенциалом и количеством электричества означает, что количество адсорбированного водорода зависит от логарифма давления молекулярного водорода.

Действительно, поскольку в водородной области $\Delta Q_H = kE_r$ и $\Delta A_H = -\frac{\Delta Q_H}{F \cdot S} = -\frac{kE_r}{F \cdot S}$,

то, подставив значение потенциала водородного электрода

$E_r = \frac{2,3RT}{F} \lg a(H_3 O^+) - \frac{2,3RT}{2F} \lg P(H_2)$ в уравнение для ΔA_H , получим, что

$$A_H = a + b \lg P(H_2) \quad (15),$$

где **a** и **b** - константы.

Выполнение этого уравнения означает, что адсорбция водорода на платине описывается логарифмической изотермой. Если бы адсорбция водорода подчинялась изотерме Ленгмюра, то должно было бы выполняться соотношение справедливое для адсорбции двухатомного газа, диссоциирующего на атомы.

$$A_H = A_H^{\max} \frac{a' \sqrt{P(H_2)}}{1 + a' \sqrt{P(H_2)}} \quad (16),$$

или

$$\Theta = \frac{a' \sqrt{P(H_2)}}{1 + a' \sqrt{P(H_2)}} \quad (16a)$$

Наблюдаемая экспериментально логарифмическая изотерма означает, что заполнение поверхности водородом с увеличением его давления возрастает медленнее, чем можно было бы ожидать для изотермы Ленгмюра. Такую зависимость можно объяснить наличием сил отталкивания между адсорбированными частицами, а также энергетической неоднородностью поверхности. Действительно, частицы из первых порций адсорбирующегося вещества будут располагаться на больших расстояниях друг от друга, и силы отталкивания между ними будут малы. По мере заполнения поверхности силы отталкивания возрастают, и новым порциям вещества адсорбироваться труднее. В соответствии с этим энергия адсорбции уменьшается по мере заполнения поверхности адсорбатом.

Энергетическая неоднородность поверхности электрода предполагает наличие на поверхности центров адсорбции с различной энергией связи. Первые порции адсорбирующихся частиц садятся на наиболее активные центры, тогда как последующие - на центры с более низкой энергией связи.

Логарифмическая изотерма адсорбции была выведена теоретически М.И.Темкиным для истолкования результатов измерения кривых заряжения на Pt/Pt электроде. В области средних заполнений поверхности адсорбатом ($0,2 \leq \Theta \leq 0,8$), теоретическая изотерма имеет вид:

$$\Theta = const + \frac{2,3}{f} \lg P(H_2) \quad (17),$$

где **f** - фактор неоднородности поверхности, характеризующий разницу теплот адсорбции на центрах с максимальной и минимальной теплотами адсорбции. Поэтому, чем больше **f**, тем сильнее выражена неоднородность поверхности.

Как видно из уравнения изотермы (17), для определения фактора неоднородности платинового электрода необходимо построить изотерму адсорбции водорода $\Theta = f(\lg P(H_2))$. Для этого пересчитывают значения потенциала E_r в величины давлений водорода в соответствии с уравнением Нернста:

$$\lg P_{H_2} = 2 \lg a_{H^+} - \frac{E_r}{0,029} \quad (18),$$

где a_{H^+} - средняя активность H_2SO_4 , $a_{H^+} = \gamma_{\pm} c$. Средние коэффициенты активности γ_{\pm} для 0,1 N и 1N растворов серной кислоты соответственно равны 0,34 и 0,156.

Затем проводят горизонтальные линии через ординаты, которые отвечают давлениям, отличающимся друг от друга на порядок (рис.5).

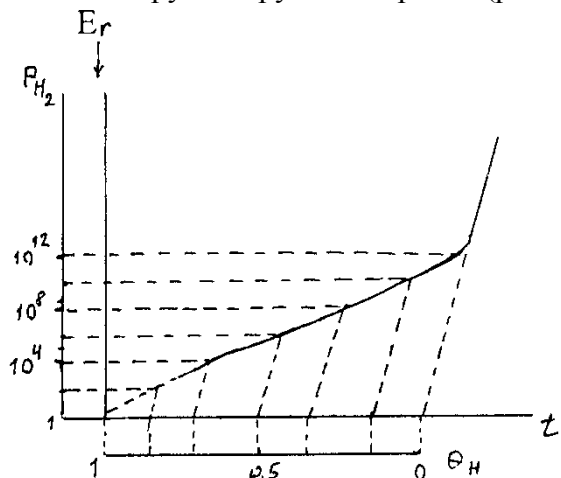


Рис.5. Иллюстрация к построению изотермы адсорбции водорода из водородного участка кривой заряжения в H_2SO_4 на Pt/Pt электроде

Из точек пересечения этих прямых с кривой заряжения проводят прямые параллельно участку $E_r, \Delta Q$ - кривой в двойнослойной области до пересечения с осью абсцисс. Это делается для введения поправки на зарядение двойного электрического слоя. Принимая $\Theta_H = 1$ при $\lg P(H_2) = 0$ ($P(H_2) = 1$ атм) и $\Theta_H = 0$ в двойнослойной области, пересчитывают абсциссы точек пересечения в величины Θ_H и строят изотерму адсорбции атомов водорода в координатах $\Theta_H - \lg P(H_2)$ (рис.6).

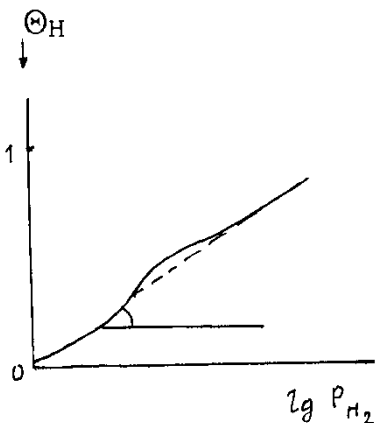


Рис. 6. Изотерма адсорбции водорода на платине в растворе H_2SO_4

В области средних заполнений изотерму адсорбции водорода можно приближенно аппроксимировать прямой линией, по наклону которой в соответствии с уравнением (17) рассчитывают фактор неоднородности f :

$$\operatorname{tg} \angle = \frac{2,3}{f} \quad (19).$$

Детальное рассмотрение кривой заряжения и изотермы адсорбции водорода показывает, что в действительности они не являются строго линейными и на них наблюдаются два перегиба. Эти перегибы свидетельствуют о том, что поверхность платинового электрода не является идеально равномерно - неоднородной, как это

предполагалось М.И.Темкиным при теоретическом выводе логарифмической изотермы адсорбции водорода. Представление о существовании на поверхности металла очень широкого спектра энергетически различных адсорбционных центров требует физического обоснования, хотя небольшое число разных типов адсорбционных центров на твердой поверхности имеется всегда (например, ребра, грани, дефекты решетки). Эти центры обуславливают так называемую “биографическую” неоднородность поверхности.

Адсорбция водорода на платинированном платиновом электроде является обратимой, так как кривые заряжения (рис.7), снятые в прямом и обратном направлениях, начиная с любой точки I или III участков, практически совпадают.

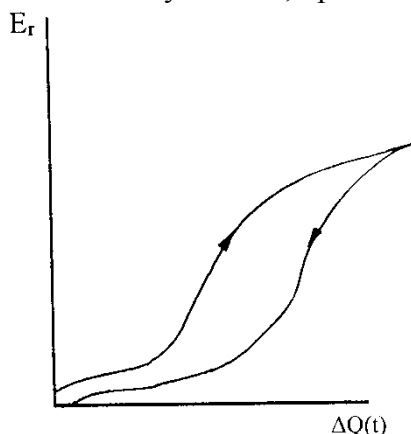


Рис.7. Кривая заряжения на платине

Обратимость кривой заряжения указывает, что состояния, через которые проходит электрод при снятии кривой заряжения, являются равновесными. В отличие от обратимой адсорбции атомов водорода адсорбция кислорода на платине является необратимой. Этот вывод следует из наличия гистерезиса при снятии обратного хода кривой заряжения.

2. Экспериментальная часть

Для снятия кривой заряжения платинированного электрода используется трехэлектродная ячейка, представленная на рис.8.

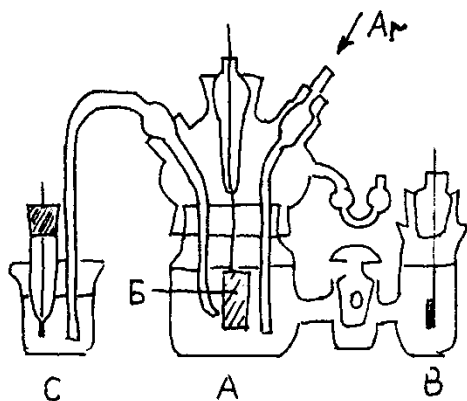


Рис. 8. Ячейка для снятия кривых заряжения

В центральной ее части (А) находится исследуемый электрод (Б). Пропускание тока через него осуществляется с помощью вспомогательного электрода, представляющего собой платиновую проволоку, помещенную в боковой сосуд (В).

Потенциал исследуемого электрода измеряется по отношению к хлорсеребряному электроду (С), который соединяется с ячейкой с помощью электролитического мостика (Д), заполненного рабочим раствором.

Платинированный платиновый электрод представляет собой кусок платиновой жести (или сетки), на котором электролитически высажена платина. Платинирование ведется из 2%-го раствора гексахлорплатиновой кислоты (H_2PtCl_6) с платиновым анодом в виде цилиндра при плотности тока $2,9 \cdot 10^{-3} A/cm^2$ видимой поверхности. Электрод при этом покрывается черным бархатным слоем платиновой черни. Оставшиеся в порах черни следы газообразного хлора восстанавливаются водородом в хлороводород, который вымывается гораздо легче, чем хлор. Для восстановления хлора электрод поляризуется катодным током в течение 1 часа в растворе $0,1 N H_2SO_4$.

Приготовление платинированного платинового электрода

Перед платинировкой электрод обезжирить в горячем растворе $0,1 N NaOH$, промыть дистиллированной водой. Затем протравить его в смеси концентрированной H_2SO_4 с H_2O_2 (в соотношении 3:1 по объему), промыть дистиллированной водой и подвергнуть электрохимической чистке в следующей последовательности:

катодно	в $0,1 N NaOH$	$I = 150 mA$	$t = 30 мин$
анодно	в $0,1 N NaOH$	$I = 100 mA$	$t = 30 мин$
катодно	в $0,1 N H_2SO_4$	$I = 200 mA$	$t = 30 мин$

На каждом этапе электрод тщательно промывают бидистиллятом.

Плотность тока платинирования $2,9 \cdot 10^{-3} A/cm^2$. Время платинирования определяется из расчета высадки на поверхность электрода $0,1 г$ платины. Грамм-эквивалент платины равен $195,23:4=48,8 г$.

Если видимая поверхность электрода $S_{вид.}$, то для электролиза требуется сила тока $J = 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot S_{вид.} (A)$.

Для выделения $48,8 г$ платины требуется 96500 кулонов электричества, а для выделения $0,1 г$ платины требуется X кулонов, отсюда:

$$X = \frac{96500 \cdot 0,1}{48,8} = 197,74 \text{ кул.}$$

Выход по току составляет 70 %, поэтому с поправкой требуется:

$$Q = \frac{197,74 \cdot 100}{70} = 282,48 \text{ кул.}$$

Время электролиза определяется по формуле:

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{282,48 \text{ кул.}}{2,9 \cdot 10^{-3} \cdot S_{вид.} (A)} \text{ (сек)}$$

$S_{вид.}$ для Pt-лист = $(1 см \cdot 1,5 см) \cdot 2$; $S_{вид.}$ для Pt-сетка = $(1 см \cdot 1,5 см) \cdot 2,4$ где $(1 см \cdot 1,5 см)$ - размеры электрода, а **2** и **2,4** - коэффициент пересчета.

Порядок проведения работы

1. **Подготовка электрода.** Платинированный платиновый электрод предварительно очищают путем его катодно-анодно-катодной поляризации. Необходимость очистки вызвана тем, что во время хранения электрода на его поверхности могут адсорбироваться случайные примеси, как содержащиеся в бидистилляте, так и попадающие на электрод или в бидистиллят из атмосферы. Для того чтобы Pt/Pt электроды могли быть использованы в течение длительного времени, их следует в перерыве между измерениями хранить в бидистилляте, избегая высушивания электродов и контакта их с воздухом. Очистку проводят в стаканчике, в котором находится вспомогательный платиновый электрод. Стаканчик и вспомогательный электрод должны быть предварительно тщательно вымыты и не менее трех раз ополоснуты бидистиллятом. Для поляризации электрода используют специально собранную установку (чистку) или потенциостат. В стаканчик заливают $0,1 N$ раствор H_2SO_4 . Вначале через электрод в течение 30 минут пропускают катодный ток, затем анодный и снова катодный в течение того же промежутка времени. Плотность тока при поляризации

рабочего электрода составляет $50-60 \text{ мА/см}^2$ видимой поверхности (для Pt/Pt электродов с $S_{\text{вид.}} = (1 \text{ см} \cdot 1,5 \text{ см})^2 \cdot 2,4$

$J = 150-250 \text{ мА}$), при этом с поверхности электрода выделяются пузырьки водорода или кислорода. При смене направления тока необходимо заменить раствор электролита, ополоснув после удаления старого раствора электроды и стаканчик бидистиллятом.

2. Пока проводится очистка электрода, следует тщательно промыть и собрать ячейку для снятия кривых заряжения (см. рис.8). Затем заполнить ее 0,1 N раствором H_2SO_4 , закрыть кран (или шлиф), отделяющий катодное пространство от анодного, чтобы избежать попадания за счет диффузии к поверхности исследуемого электрода продуктов, возникающих при прохождении тока на вспомогательном электроде. В качестве вспомогательного электрода используют платиновую проволоку.

3. Подготовленный электрод промывают бидистиллятом и помещают в ячейку, которую подключают к потенциостату (П-5827М). Обязательно записывают начальный потенциал электрода. Если электрод чистый, то $E_{\text{нач.}}$ не должен находиться в области двойного электрического слоя 0,4-0,6 В по обратимому водородному электроду ($\cong 0,130-0,330 \text{ В}$ по хлорсеребряному электроду сравнения).

4. Установить на потенциостате гальваностатический режим работы, выставить катодный ток (-) 0,5-1 мА (U_2), включить ячейку (в режиме “ток”) и поляризовать (т.е. пропускать ток) до тех пор, пока не установится постоянное значение потенциала электрода, указывающее на полное насыщение поверхности электрода водородом. Потенциал электрода при отключении тока поляризации должен составлять 0 В по обратимому водородному электроду (или $\cong -0,270 \text{ В}$ по хлорсеребряному электроду сравнения) и удерживаться при этом потенциале в течение 5-10 мин.

5. Устанавливают на потенциостате потенциостатический режим, выставляют на блоке задающих напряжений (U_1) потенциал $\cong -0,270 \text{ В}$, включают ячейку (в режиме “потенциал”) и, открыв соответствующий кран ячейки и зажим на шланге, пропускают аргон в течение 30 мин, регулируя его давление таким образом, чтобы газ проходил через раствор ячейки в виде отдельных пузырьков (ток поддержки при отключении аргона в режиме “потенциал” не должен превышать 10 мкА).

6. Выключают ячейку и перекрывают аргон. Потенциал рабочего электрода в течение 5-10 мин должен практически оставаться постоянным и составлять 0,020-0,030 В (0,250-0,240 В). Такой потенциал гарантирует отсутствие растворенного водорода в электролите и водорода в газовой фазе над раствором ячейки в количестве, способном оказать влияние на результаты измерения кривых заряжения.

7. Приступают к снятию кривых заряжения.

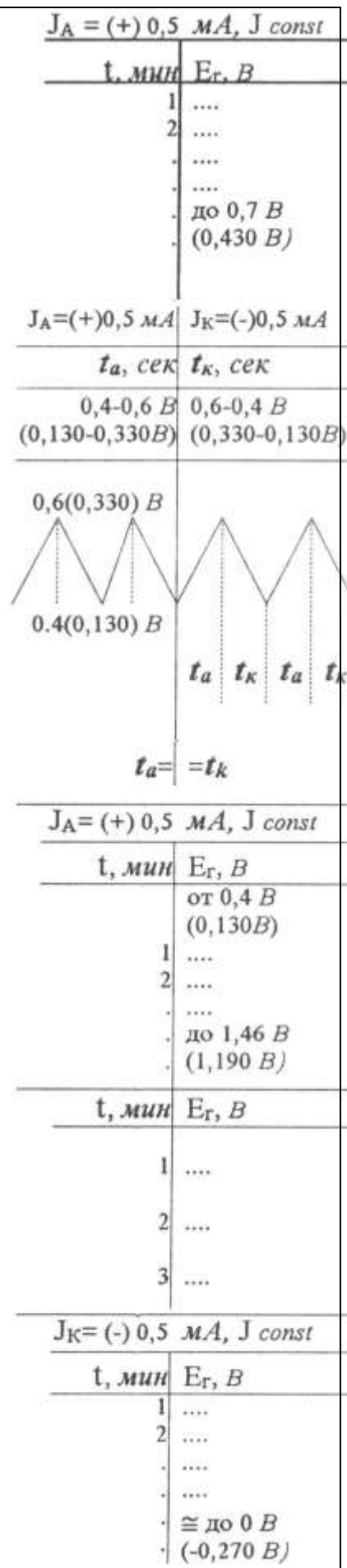
а) Для этого на потенциостате вновь устанавливают гальваностатический режим работы, задают на U_1 или U_2 силу тока (0,5 мА или 1 мА), включают ячейку (режим “ток”) и записывают значение потенциала электрода каждую минуту до $E_r = 0,7 В (0,430 В)$.

б) При достижении величины $E_r = 0,7 В (0,430 В)$ изменить направление тока на катодное (-) и дойти до $E_r = 0,4 В (0,130 В)$, не фиксируя время изменения потенциала; затем переключить ток на анодный (+) и дойти до $E_r = 0,6 В (0,330 В)$, опять включить катодный ток (-) и т.д., снимать “пилообразную” кривую заряжения (0,4-0,6 В - 0,6-0,4 В), отмечая по секундомеру время, за которое происходит изменение потенциала в интервале 0,4-0,6 В и наоборот. Кривые попеременной катодно-анодной поляризации снимают до тех пор, пока $t_k = t_a$.

в) Как только достигли этого равенства, от $E_r = 0,4 В (0,130 В)$ включить анодный ток (+) 0,5 мА или 1 мА (на U_1 или U_2) и поляризовать до тех пор, пока не достигнем величины $E_r = 1,46 В (1,190 В)$, записывая значение потенциала электрода каждую минуту.

г) Анодная поляризация прекращается по достижении значения потенциала $E_r = 1,46 В (1,190 В)$, ток размыкается на 3 мин (ячейка отключена) и определяется свободное падение потенциала во времени (записывается значение потенциала электрода каждую минуту).

д) Затем включается катодная поляризация (-) с той же плотностью тока и снимается кривая катодного хода до начала выделения пузырьков водорода. Значение потенциала электрода записывают каждую минуту до $E_r = 0 В (-0,270 В)$.



3. Задание к работе

По указанию преподавателя снять следующие кривые заряжения:

- 1) анодную и катодную кривые в интервале потенциалов $E_r = 0,03-0,35 B$;
- 2) после возвращения к потенциалу $0,03 B$ и проверки его стабильности (при разомкнутой цепи) снять анодную кривую в интервале потенциалов $0,03 - 0,75 B$. При достижении величины $E_r = 0,75 B$ изменить направление тока на катодное и дойти до $E_r = 0,4 B$, переключить ток на анодный и дойти до $E_r = 0,6 B$, опять включить катодный ток и т.д. снимать “пилообразную” кривую заряжения ($0,6-0,4 B$), отмечая по секундомеру время, за которое происходит изменение потенциала в интервале $0,4-0,6 B$ и наоборот. Кривые попеременной катодно-анодной поляризации снимают до тех пор, пока $t_k=t_a$ (см. рис.3).
- 3) полную анодную и катодную кривые заряжения в интервале потенциалов $E_r = 0,03 - 1,46 B$.

4. Обработка результатов

I. На основании полученных данных построить кривые заряжения $E - t$. Сравнить кривые заряжения, измеренные в различных интервалах потенциалов. На полной кривой заряжения выделить водородную, двойнослойную и кислородную области.

II. По водородной области кривой заряжения

1. Определить:

- а) количество адсорбированных атомов водорода (A_H);
- б) энергию связи $Pt/Pt - H_{адс}$;
- в) степень заполнения поверхности адсорбированными атомами водорода (Θ_H).

2. Построить изотерму адсорбции атомов водорода и определить фактор неоднородности поверхности (f).

III. По двойнослойной области “пилообразной” кривой заряжения рассчитать емкость платинового электрода, его истинную поверхность и фактор шероховатости.

Вопросы к работе

1. Что представляет собой кривая заряжения? Для чего она снимается? Методы снятия кривых заряжения.
2. Адсорбция атомов водорода и кислорода на платиновом электроде.
3. Свойства адсорбированных атомов H и O. Логарифмическая изотерма адсорбции атомов водорода, ее теоретическое обоснование.
4. Поляризационная емкость платинового электрода. Расчет емкости двойного электрического слоя из водородной области кривой заряжения (метод изоэлектрических сдвигов потенциала).
5. Представление о полном и свободном заряде поверхности.
6. Влияние материала электрода и состава электролита на форму кривой заряжения.

Литература

1. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия: учебник для вузов. / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Лань, 2015. – 672с.
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=58166
2. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии, учебное пособие / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург – Долгопрудный: Интеллект, 2013. – 446с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:719079&theme=FEFU>
3. Бонд, А.М. Электроаналитические методы. Теория и практика / А.М. Бонд, Д. Инцельт, Ш. Коморски-Ловрич, Р. Дж. Комптон, М. Ловрич, Х. Лозе, Ф. Маркен, А. Нойдек,

У. Реттер, З. Стойек, Д. А. Фидлер, Ф. Шольц // Под ред. Ф. Шольца. Пер. с англ. под ред. В. Н. Майстренко. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 326с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:253266&theme=FEFU>

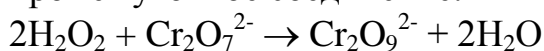
4. Миомандр, Ф. Электрохимия / Ф. Миоиандер, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Рено – М. : Техносфера, 2008. – 360 с.

5. Электрохимические методы. Теория и практика / А.М. Бонд, Д. Инцельт, Ш. Коморски-Ловрич, Р. Дж. Комптон, М. Ловрич, Х. Лозе, Ф. Маркен, А. Нойдек, У. Реттер, З. Стойек, Д.а. Фидлер, Ф. Шольц // Под ред. Ф. Шольца. Пер. с англ. под ред. В.Н. Майстренко. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 326 с.

Лабораторная работа № 8

Гомогенно-каталитический распад перекиси водорода в присутствии бихромат-иона

Гомогенно-каталитический распад перекиси водорода происходит в две стадии. Вначале при взаимодействии $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с перекисью водорода образуется промежуточное соединение:



В результате мономолекулярной рекомбинации оно распадается:



Скорость процесса прямо пропорциональна концентрации промежуточного продукта:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = K_2[\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}] \quad (1)$$

где K_2 – константа скорости внутримолекулярной рекомбинации.

Чтобы найти концентрацию промежуточного продукта, необходимо учесть равновесность первой стадии:

$$K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}]}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2 \{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] - [\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}]\}} \quad (2)$$

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ – концентрация катализатора до начала реакции;

$\{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] - [\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}]\}$ – концентрация катализатора после установления равновесия.

Из уравнения (2) получаем:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}] = K_2 \frac{K[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{1 + K[\text{H}_2\text{O}_2]^2} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad (3)$$

откуда:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = K_2 \frac{K[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{1 + K[\text{H}_2\text{O}_2]^2} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что, во-первых, порядок реакции дробный и может меняться от 0 до 2, во-вторых, скорость процесса всегда пропорциональна концентрации катализатора.

Опытные данные обрабатывают в координатах:

$$-\frac{1}{d[\text{H}_2\text{O}_2]} = f\left(\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}\right)$$

Согласно уравнению:

$$\frac{1}{d[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{1}{K_2 K [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} \cdot \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2} + \frac{1}{K_2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} \quad (5)$$

Тангенс угла наклона опытной прямой позволяет найти произведение $K_2 \cdot K$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат – значение K_2 . Таким образом из опыта определяется и константа равновесия – K , и константа внутримолекулярной рекомбинации K_2 .

Описание установки

Опыт проводится газометрическим методом на установке Уолтона-Шпитальского, схема которого приведена на рис. 1.

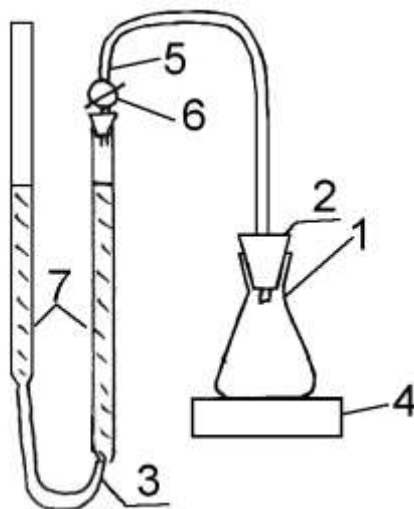


Рис. 1. Схема газометрической установки Уолтона-Шпитальского

Перекись водорода залить в реактор (1) с двойными стенками, которые служат для термостатирования. Вода подается из термостата, в котором с помощью контактного термометра поддерживается постоянная температура. Катализатор помещается в реактор через отверстие (2), которое закрывают пробкой со шлифом.

Измерительная система состоит из двух газометрических бюреток с двумя уравнивающими склянками (7), которые сообщаются с помощью резиновой трубки (3). Реактор соединен с помощью шланга (5) с измерительной системой трехходовым краном (6). Реактор помещается во встряхиватель (4).

Порядок подготовки установки к работе

Прежде чем приступить к проведению кинетических опытов, необходимо сделать следующее:

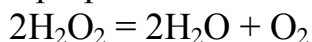
1. Открыть кран (6) на атмосферу и привести с помощью уравнивающей склянки уровень жидкости в бюретке к нулю.
2. Установить с помощью контактного термометра нужную температуру воды в термостате (при выполнении второй части работы – обратиться за указанием к преподавателю).
3. Тщательно вымыть и высушить реактор.
4. В реактор налить раствор перекиси водорода (количество и концентрация по указанию инженера или преподавателя). Реактор закрепить в качалке.
5. Отмерить необходимое количество катализатора цилиндром и как можно быстрее добавить его в реактор.
6. Быстро закрыть шлиф (2), соединить его с измерительной системой с помощью крана (6) и одновременно включить секундомер и качалку.
7. Отсчет проводить каждую минуту до тех пор, пока в течение 4-5 мин объем кислорода будет оставаться постоянным.

Ход работы

1. Поместить в коническую колбу 30 мл H_2O_2 (0,2 N).
2. Поместить туда же 5 мл $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
3. Смочить шлиф колбы водой.
4. Проверить систему на герметичность.
5. Закрыть кран от атмосферы.
6. Включить секундомер.
7. Записывать V_{O_2} через каждую минуту.
8. Выравнивать уровни бюреток на момент измерения.
9. Опыт продолжать до тех пор, пока в течение 10 минут значение V_{O_2} будет неизменным.
10. Опыт провести для 4 – 5 значений $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$.

Таким образом, в распоряжении исследователя оказывается число мл кислорода, выделившихся в определенный момент времени. Реакцию необходимо вести до конца, тогда полное число мл выделившегося кислорода дает полное количество перекиси.

При расчете надо помнить, что согласно суммарному уравнению



каждому молю получившегося кислорода соответствует два распавшихся моля перекиси. Очевидно, что в каждый момент времени разность $[\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]$ дает количество оставшейся в реакционной смеси перекиси, т.е. $2\{[\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]\} = [\text{H}_2\text{O}_2]$

Полученные данные оформляются в виде таблицы:

t, мин	O_2 , см ³	$[\text{O}_2]$, моль	$2\{[\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]\} = [\text{H}_2\text{O}_2]$	$\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$

Графическое дифференцирование можно вести как по кривой $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$, так и по кривой $[\text{O}_2] = f(t)$.

Типы выполняемых заданий про гомогенном распаде пероксида водорода

1. Зависимость скорости реакции от концентрации катализатора

Для выполнения работы необходимо провести при одной температуре 5-6 опытов, в которых концентрация $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ варьируется в пределах от 0,05 н до 0,25 н (при концентрации перекиси 0,2 н). Для каждого опыта вычисляются K_2 и K .

Данные представляются в виде таблицы:

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$	K_2	K

И двух графиков: $K_2 = f([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}])$ и $K = f([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}])$.

2. Зависимость скорости реакции от температуры

Цель работы – нахождение энергии активации внутримолекулярного распада, энтропии и теплоты образования промежуточного продукта, нахождения температурных условий изменения полрядка реакции.

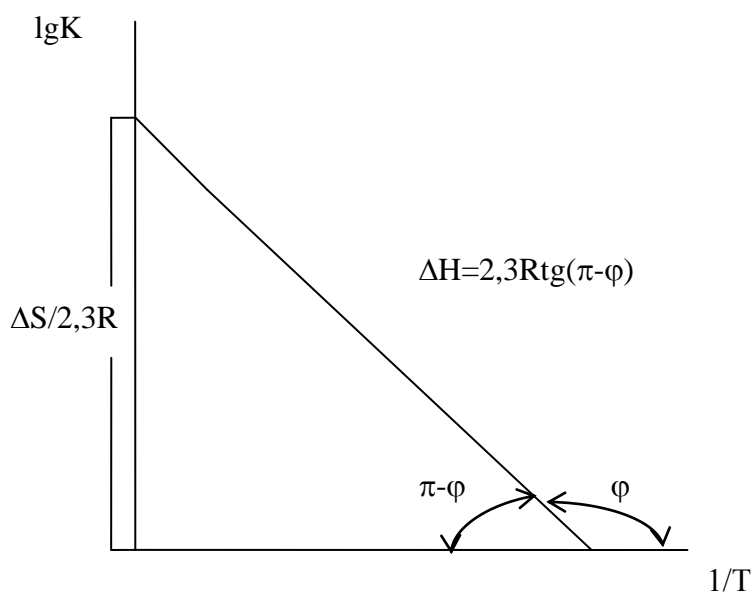
Для выполнения необходимо провести 4-5 опытов при постоянной концентрации катализатора и перекиси в интервале температур 20-60 °С.

Данные заносятся в таблицу:

t, °С	T, К	1/T	K_2	lg K_2	K	lg K

Затем строят два графика: $K_2 = f(1/T)$ и $K = f(1/T)$.

По зависимости $K_2 = f(1/T)$ определяется энергия активации внутримолекулярного распада промежуточного продукта, а из зависимости $K = f(1/T)$ определяют энтропию и энергию образования промежуточного продукта. Последнее выражение дает возможность найти свободную энергию образования $\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}$, которая по литературным данным равна $\Delta F = -2725$ кал/моль.

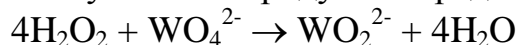


Вторая часть задания заключается в нахождении зависимости кинетического порядка реакции от температуры. Для этого для каждой полученной кривой определяется графически порядок реакции, и полученные данные заносят в таблицу:

n	t, °С

Затем строят график: $n = f(t \text{ } ^\circ\text{C})$.

Примечание: Все сказанное в настоящем параграфе может быть повторено и для Pa_2WO_4 в качестве катализатора, однако, поскольку образование промежуточного продукта определяется равновесием:



кинетическое уравнение имеет вид:
$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = K_2 \frac{K[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{1 + K[\text{H}_2\text{O}_2]^2} [\text{WO}_4^{2-}]$$

и обработку экспериментальных данных нужно проводить в координатах:

$$\frac{1}{\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}} = f\left(\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}\right)$$

Вопросы к работе

1. Теория промежуточных соединений, метод стационарных концентраций.
2. Вывод уравнения гомогенно-каталитического распада перекиси водорода в присутствии бихромат-иона.
3. Методы определения порядка реакции.
4. Расчет энергии активации химических реакций.
5. обработка экспериментальных данных.

Литература

1. Панченков Г.М., Лебедев В.И., "Химическая кинетика и катализ", изд-во МГУ, М., 1974.
2. Практикум по физической химии МГУ, ч.2, С. 5-29, 47-58.