

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ»**

для студентов направления подготовки 18.04.01 Химическая технология
направленность (профиль) «Технология переработки нефти»

Ставрополь, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ И СВЯЗЯХ В УГЛЕВОДОРОДАХ	4
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №2. ТИПЫ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ.....	9
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	12
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №4. НАХОЖДЕНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ	18
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №5. УСЛОВИЯ СМЕЩЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	29
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №6.КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	33
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №7. НАХОЖДЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	37
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №8. ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ	42
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №9. ОСНОВЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ	48
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	4

ВВЕДЕНИЕ

Целью изучения дисциплины «Теоретические основы химических превращений углеводов» является формирование набора профессиональных компетенций ПК-1, ПК-2 выпускника магистратуры по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология направленность (профиль) «Технология переработки нефти».

Основные задачи изучения дисциплины:

- развитие знаний о роли, возможностях и областях применения специальных программных средств в химической технологии;
- формирование представлений о программных комплексах для технологических расчётов, моделирования технологических процессов, автоматизации процессов проектирования.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ И СВЯЗЯХ В УГЛЕВОДОРОДАХ

Атом состоит из ядра и электронной оболочки.

Электронная оболочка – совокупность всех элементов в данном атоме.

Электрон обладает двойственной природой, являясь одновременно частицей и волной. Число электронов в атоме равно порядковому номеру элемента. Электрон не имеет определенной траектории движения.

Часть атомного пространства, в которой вероятность нахождения данного электрона наибольшая ($\approx 90\%$), называется атомной орбиталью.

Каждый электрон в атоме занимает собственную орбиталь и образует электронное облако – совокупность его различных положений.

Для характеристики орбиталей и электронов используются квантовые числа:

1. Главное квантовое число n . Оно характеризует энергию и размер орбитали и электронного облака. Изменяется от 1 до ∞ . Оно равно номеру периода. Совокупность орбиталей, которые имеют одинаковое значение n , образуют энергетический уровень.

2. Побочное квантовое число l – характеризует форму орбиталей и облаков. Принимает значения от 0 до $n-1$.

Например, $n = 1, l = 0$ (s-орбиталь, имеет шаровидную форму); $n = 2, l = 0; 1$ (s, p-орбитали. p-орбиталь имеет форму вытянутой восьмерки); $n = 3, l = 0; 1; 2$ (s, p, d-орбитали); $n = 4, l = 0; 1; 2; 3$ (s, p, d, f-орбитали).

Энергия орбиталей, которые находятся на одном энергетическом уровне, но имеют разную форму, неодинакова ($E_s < E_p < E_d < E_f$), поэтому энергетические уровни делятся на подуровни – совокупность орбиталей с одинаковой формой, расположенные на одном уровне (например, 1s – s-подуровень 1 энергетического уровня).

3. Магнитное квантовое число m_l – характеризует направление электронных облаков в пространстве. Принимает значения от $-l$ через 0 до $+l$. Число этих значений определяет число орбиталей на подуровне. Графически орбиталь изображают $\square$. На s-подуровне 1 орбиталь, т.к. $l = 0, m_l = 0$ – одно значение ($\square$). На p-подуровне 3 орбитали ($\square\square\square$), т.к. $l = 1, m_l = -1; 0; +1$ – три значения. Соответственно на d – 5 ($\square\square\square\square\square$), на f – 7 ($\square\square\square\square\square\square\square$).

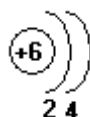
4. Спиновое квантовое число m_s . Имеет два значения $+\frac{1}{2}$ ($\uparrow$) и $-\frac{1}{2}$ ($\downarrow$), показывающие условно характер вращения электрона вокруг атома – по и против часовой стрелки.

Электроны, находящиеся на одной орбитали называются спаренными или неподеленной электронной парой.

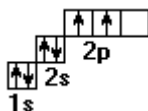
Устойчивое состояние атома – такое, которое характеризуется минимальной энергией, поэтому электроны заполняют орбитали в порядке увеличения их энергии. Энергия подуровня определяется как $n + l$, чем она меньше, тем меньше энергия. Если суммы одинаковы для разных подуровней, то энергия тем меньше, чем меньше n .

Таким образом, порядок заполнения: 1s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d – это для 112 электронов, хотя в известных атомах их от 1 до 110.

Рассмотрим примеры строения электронных оболочек атомов элементов углерода и меди. Схема электронного строения ${}_6\text{C}$:

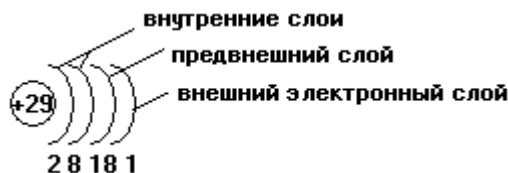


Электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^1$.



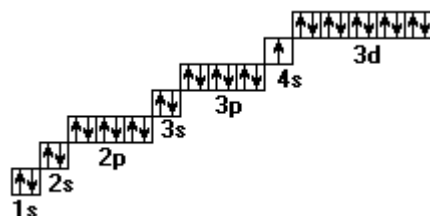
Электронно-графическая формула:

Схема электронного строения $_{29}\text{Cu}$:



Электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$.

Электронно-графическая формула:

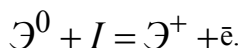


Проскок объясняется большой устойчивостью $3d^{10}$ электронного состояния (как и у $_{24}\text{Cr}$).

В большинстве случаев все электроны внешнего слоя, в некоторых предвнешнего (d-элементы) являются валентными, т.е. участвуют в образовании химической связи. Количество валентных электронов для основного числа элементов равно номеру группы.

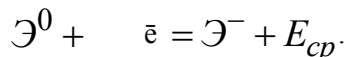
Важнейшими свойствами элементов является металличность (металлические свойства) неметалличность (неметаллические свойства).

Металличность – способность атомов элемента отдавать электроны. Ее количественной характеристикой является энергия ионизации – количество энергии, необходимое для отрыва электрона от атома, т.е. для превращения атома в положительно заряженный ион:



Чем меньше I , тем легче атом отдает электрон, следовательно, сильнее металлические свойства.

Неметалличность – способность атома присоединять электроны. Количественная характеристика – сродство к электрону – энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому, т.е. при его превращении в отрицательный ион:



Чем больше E_{cp} , тем сильнее неметаллические свойства.

Универсальная характеристика неметалличности и металличности – электроотрицательность (ЭО).

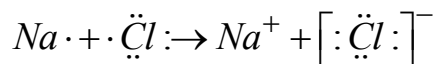
Она служит показателем способности атомов притягивать к себе электроны, участвующие в образовании химических связей с другими атомами в молекуле. Чем больше металличность, тем меньше ЭО. Чем больше неметалличность, тем больше ЭО. За 1 принята ЭО Li, а у F – наибольшая и равна 4.

Общие представления о химической связи

Причиной образования химической связи между атомами является стремление к достижению устойчивого энергетического состояния, т.е. приобретение устойчивой восьмиэлектронной (октет – $ns^2 np^6$) или двухэлектронной (дублет – ns^2) оболочки. Из всех элементов только благородные газы являются нереакционноспособными, т.к. уже обладают $1s^2$ или $ns^2 np^6$ оболочками.

Различают два основных типа химической связи – ковалентная и ионная.

Ионная возникает между атомами, у которых разность ЭО $> 1,7$. При этом общая электронная пара переходит полностью к атому с большей ЭО – образуются положительные и отрицательно заряженные ионы.



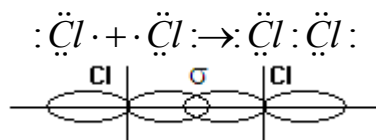
Для органических соединений эта связь не характерна.

Ковалентная связь образуется в результате обобщения неспаренных валентных электронов.

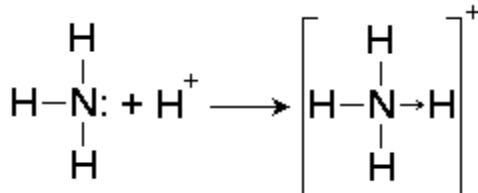
Существует 2 механизма образования ковалентной связи:

1. обменный;
2. донорно-акцепторный.

В первом случае каждый атом для создания общей электронной пары предоставляет 1 электрон. Например, образование молекулярного хлора. Внешняя электронная оболочка $_{17}\text{Cl}$: $3s^2 3p^5$.



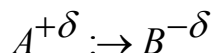
Во втором случае один атом (донор предоставляет неподеленную пару электронов), которая становится общей, а другой (акцептор) – свободную орбиталь. Например, образование иона аммония. Внешняя электронная оболочка ${}^7\text{N}: 2s^2 2p^3$.



В зависимости от природы атомов, образующих ковалентную связь, она может быть полярной или неполярной. Полярность зависит от ЭО.

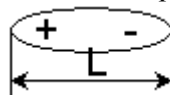
Неполярные связи возникают между атомами с одинаковой ЭО. При этом общая электронная пара находится на одинаковом расстоянии от ядер обоих атомов. Неполярные связи существуют в молекулах простых веществ: H_2 , N_2 и т.п.

Полярная связь образуется между атомами с разной ЭО. При этом пара электронов смещается в сторону атома с большей ЭО.



$$\text{ЭО}_A < \text{ЭО}_B$$

Молекула, состоящая из двух атомов, связанных полярной связью, представляет собой диполь.



Эта электронейтральная система, в которой центры положительных и отрицательных зарядов находятся на определенном расстоянии. Количественной характеристикой полярности связей является дипольный момент:

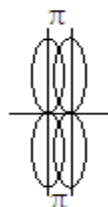
$$\bar{\mu} = \delta \cdot L,$$

где δ - заряд; L – длина диполя. Чем больше $\bar{\mu}$, тем больше полярность связи.

Ковалентная связь бывает одинарной (1 общая электронная пара) и кратной (2 или 3 пары). Различают σ - и π -связи.

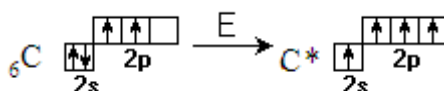
σ -связь – возникает в том случае, когда область перекрывания электронных облаков находится на линии, соединяющей ядра атомов (Cl_2). Одинарные связи всегда σ .

π -связь образуется за счет двойного перекрывания p-электронных облаков, расположенных на параллельных осях. π -связь обладает меньшим запасом энергии и большей подвижностью, чем σ . В двойной связи $A=B$ 1 σ - и 1 π -связь, в тройной $A \equiv B$ - 1 σ и 2 π .



В образовании ковалентной связи участвуют неспаренные электроны, но их число может быть увеличено в результате перехода атомов из основного состояния в возбужденное, т.е. с более высокой энергией.

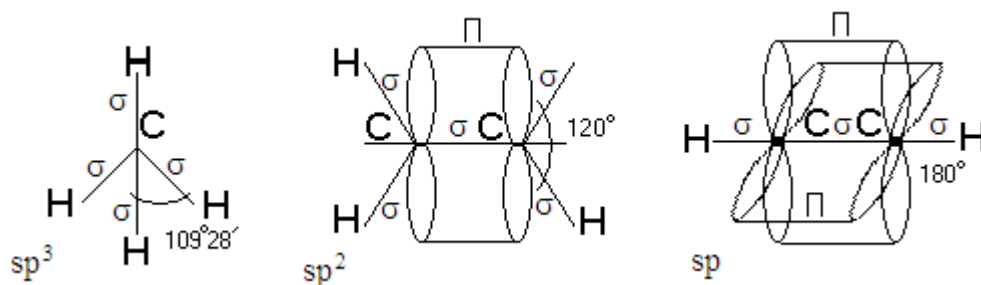
Рассмотрим процесс возбуждения атома углерода.



В возбужденном состоянии углерод четырехвалентный – это характерно для большинства его соединений. При этом неспаренные электроны находятся на разных подуровнях и, следовательно, их

орбитали отличаются по энергии и по форме. Однако ковалентные связи, которые создают эти электроны, являются равноценными. Это объясняется гибридизацией – смешением облаков разного типа с образованием гибридов, одинаковых по форме и энергии.

Наиболее важные типы гибридизации sp (1s и 1p), sp^2 (1s и 2p), sp^3 (1s и 3p). Молекулы имеют формы тетраэдра, равностороннего треугольника и линейную.

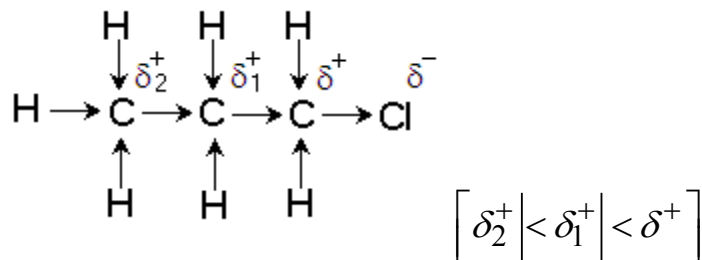


Основные характеристики σ - и π -связи:

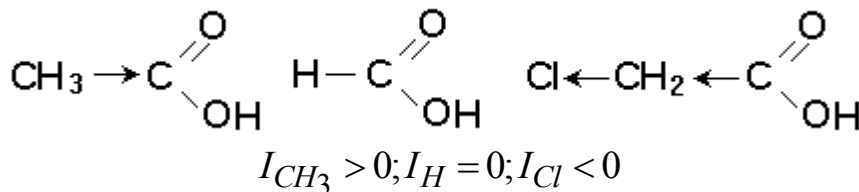
Тип связи	Валентный угол	Длина связи, нм	Энергия, кД/моль
C - C	$109^\circ 28'$	0,154	335
C = C	120°	0,134	628
C $\equiv$ C	180°	0,121	837

Способность органической молекулы к тем или иным типам превращений определяется энергией связи, ее длиной, а также распределением и подвижностью электронных облаков. Распределение и подвижность зависят от полярности поляризуемости связи, которые в сложных молекулах проявляются в виде эффектов: индукционного, сопряжения, сверхсопряжения.

Полярность – способность притягивать электронную плотность. Поляризация одной связи в ложных молекулах оказывает влияние на состояние соседних связей. Дипольный момент индуцирует в них также дипольные моменты, значительно меньшие по величине. Такое перераспределение электронной плотности называют индукционным эффектом.



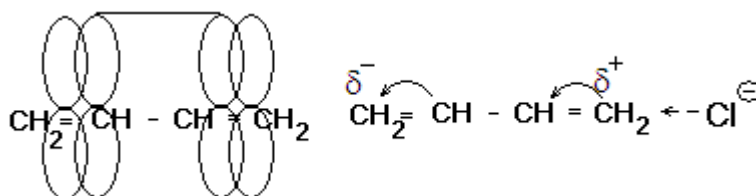
Индукционный эффект затухает, распределяясь по углеродной цепи. Его проявление сказывается на реакционной способности молекулы. Различают положительный и отрицательный индукционный эффект. Если электронная плотность передается с заместителя на углерод, то +, если наоборот, то -.



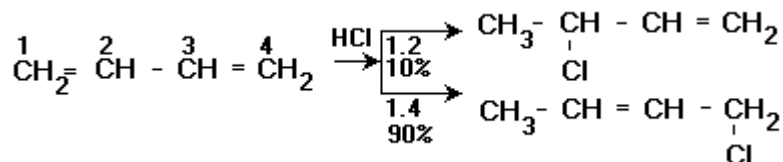
Сила кислот в этом ряду увеличивается, о чем свидетельствуют константы диссоциации ($1,76 \cdot 10^{-5}$, $17,6 \cdot 10^{-5}$, $155 \cdot 10^{-5}$).

В соединениях с ненасыщенными π -связями помимо полярности наблюдается поляризуемость π -связи, т.е. способность к перераспределению электронной плотности в момент реакции. Она проявляется в виде эффектов сопряжения и сверхсопряжения.

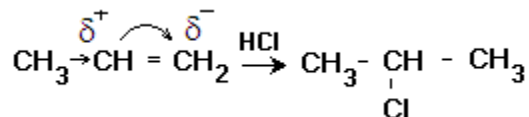
Эффект сопряжения наблюдается в молекулах с чередующимися двойными и одинарными связями (сопряженными). В таких молекулах электроны очень подвижны. Каждый атом имеет р-электрон. При их взаимодействии образуется единое р-электронное облако, отвечающее на любое воздействие как единое целое.



Проявление эффекта сопряжения объясняется присоединением различных электрофильных реагентов у диеновым УВ в положении 1,4.



Вне симметричных ненасыщенных молекул проявляется эффект сверхсопряжения, который обуславливает выполнение правила Морковникова. Ненасыщенный углеродный атом углерода, т.е. атом в состоянии sp^3 гибридизации способен отдавать электронную плотность соседнему углероду в состоянии sp^2 гибридизации. Возникает незначительный дипольный момент, который приводит к перераспределению электронной плотности π -связи.



Правило Морковникова: к несимметричным непредельным соединениям молекулы галогеноводорода и воды присоединяются так, что H идет к наиболее гидрогенизированному атому углерода.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

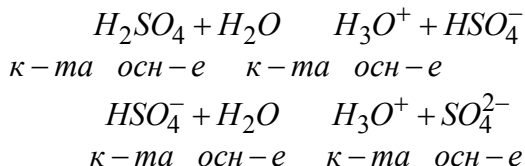
1. Дайте понятие механизма реакции.
2. Перечислите и охарактеризуйте типы углеводородных реакций.
3. Назовите условия протекания свободнорадикальных реакций.
4. Каковы условия протекания ионных реакций.
5. Дайте определение кислоты и основания Бренстеда.
6. Что называют кислотой и основанием Льюиса?
7. Что понимают под основностью и кислотностью?
8. Охарактеризуйте жесткие кислоты и основания. Приведите примеры соединений.
9. Охарактеризуйте мягкие кислоты и основания. Приведите примеры соединений.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №2. ТИПЫ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ

Протолитическая теория кислот и оснований

Протолитическая теория кислот и оснований была разработана Бренстедом и дополнена Льюисом. По Бренстеду кислотами называют соединения, способные отщеплять протон, а основаниями – соединения, способные присоединять протон, т.е. кислота – донор, а основание – акцептор протона.

Каждая кислота Бренстеда сопряжена с основанием:



При ионизации нейтральных кислот образуется анион, который представляет собой основание и называется сопряженным основанием соответствующей кислоты. В то же время протонакцепторный растворитель также является основанием, а протонированный растворитель – кислотой. Основание представляет собой нейтральную частицу или анион с неподеленной электронной парой. Нейтральное основание после присоединения протона превращается в катион – кислоту, сопряженную с соответствующим основанием.

В приведенных примерах сопряженными кислотами и основаниями являются соответственно H_2SO_4 и HSO_4^- , HSO_4^- и SO_4^{2-} , H_3O^+ и H_2O , HA и A^- , BH^+ и B .

Льюис расширил понятие “кислота”. Кислотами, по Льюису, являются все соединения и катионы, способные соединяться с основаниями (частицами с неподеленными парами электронов), т.е. основание – донор электронной пары, а кислота – ее акцептор. Кислотами Льюиса являются $AlCl_3$, BCl_3 , $FeCl_3$, $SnCl_4$, SO_3 .

Все многообразие кислот и оснований можно классифицировать по способности взаимодействовать друг с другом. Пирсоном была разработана концепция жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). Принцип ЖМКО гласит: стабильные связи образуются при взаимодействии жесткой кислоты с жестким основанием и мягкой кислоты с мягким основанием.

Жесткие кислоты. Атом акцептора пары электронов основания, как правило, положительно заряжен, имеет небольшой размер и не обладает легко возбудимыми внешними электронами. Например, H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , соединения бора и алюминия (BF_3 , $AlCl_3$).

Жесткие основания. Атом донора электронов имеет высокую электроотрицательность, трудно окисляется. К жестким относятся преимущественно основания, имеющие свободную пару электронов на атомах O, N и F (F^- , HO^- , $C_2H_5O^-$, NH_3 , R_3N).

Мягкие кислоты. Атом акцептора электронов обладает малым положительным зарядом, большим размером и легко возбудимыми внешними электронами. Например, Cu^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} .

Мягкие основания. Атом донора электронов обладает большой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью и легко окисляется. К мягким основаниям относятся анионы (I^- , Br^- , R^-), нейтральные молекулы (H_2S , CO), олефины, ароматические соединения.

Промежуточное положение занимают Cl^- , R^+ .

Виды реагентов в гетеролитических реакциях

В зависимости от преобладания электронодонорных или электроноакцепторных свойств реагенты подразделяются на нуклеофильные и электрофильные.

Нуклеофильные реагенты – частицы с электронодонорными свойствами, которые образуют связь со своим партнером в реакции (электрофилом), отдавая неподеленную электронную пару. Такими являются основания Льюиса – частицы с неподеленными парами электронов.

К нуклеофильным реагентам принадлежат отрицательные ионы, все нейтральные соединения, содержащие атомы с неподеленными электронными парами или обладающие достаточно низкой энергией ионизации, соединения с двойными связями, ароматические вещества. В зависимости от типа нуклеофильного атома реагенты-нуклеофилы классифицируют:

1. Н-нуклеофилы – H^- (гидридон);
2. С-нуклеофилы – $R^- M^+$ (карбанионы), $R^{\delta-} - M^{\delta+}$ (металлоорганические соединения), алкены, алкодиены, арены и др.;
3. О-нуклеофилы – $HO^- M^+$, $H_2\ddot{O}$, $R - \ddot{O} - R'$;

4. S-нуклеофилы – $R\ddot{S}^- M^+$ (производные меркаптанов, например, $C_2H_5S^-Na^+$ - этилмеркаптит натрия);
5. галогенид-ионы – $:\ddot{F}:^- M^+$, $:\ddot{Cl}:^- M^+$, $:\ddot{Br}:^- M^+$, $:\ddot{I}:^- M^+$.

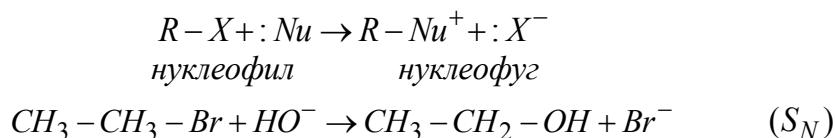
Электрофильные реагенты – частицы с электроноакцепторными свойствами, которые образуют связь с партнером в реакции (нуклеофилом), акцептируя оба электрона партнера. Такими являются кислоты Льюиса.

К электрофильным реагентам принадлежат все нейтральные соединения, содержащие атомы с незаполненной орбиталью или обладающие высоким сродством к электрону, положительные ионы, ацетилены, галогены, соединения с карбонильными группами.

1. H-электрофилы – $H^+ X^-$ (сильные кислоты);
2. C-электрофилы – $R_3C^+ X^-$ (карбокатионы);
3. O-электрофилы – $R-O-O-R$ (пероксиды);
4. галогены - F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 .

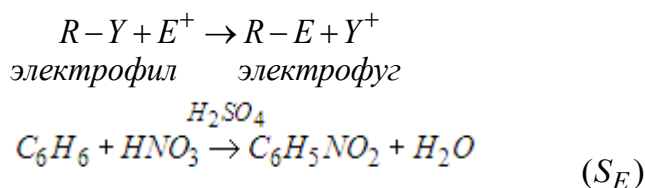
Нуклеофильные и электрофильные реагенты вступают в реакции замещения (substitution), присоединения (addition), изомеризации (свойственны карбокатионам).

Реакция нуклеофильного замещения – это гетеролитическая реакция, в которой реагент, поставляющий входящую группу, действует как нуклеофил:



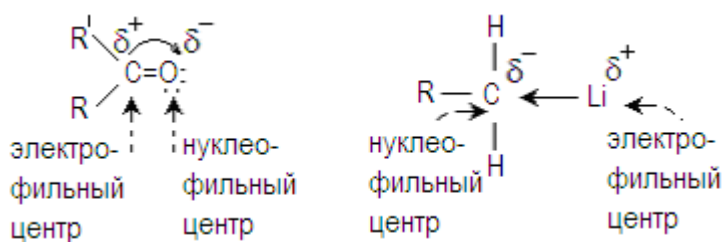
Уходящая группа, которая уносит связывающую электронную пару, называется нуклеофугом.

Реакция электрофильного замещения – это гетеролитическая реакция, в которой реагент, поставляющий входящую группу, действует как электрофил:



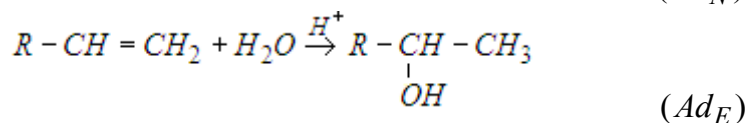
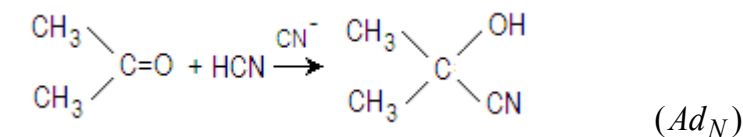
Уходящая группа, которая не уносит связывающую электронную пару, называется электрофугом.

В поляризованных молекулах всегда можно найти два реакционных центра – нуклеофильный и электрофильный:



Относительная реакционная способность электрофильных и нуклеофильных центров обуславливает нуклеофильность или электрофильность всей молекулы в целом. Так карбонильные соединения являются электрофильными реагентами, а литийорганические соединения – нуклеофильными.

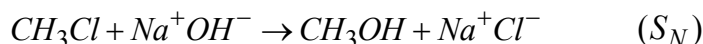
Концепция нуклеофильности-электрофильности в органической химии в значительной степени напоминает концепцию окисления-восстановления в неорганической химии. В каждой неорганической реакции окисления есть компонент, который окисляется – отдает электроны, и компонент, который окисляет (восстанавливается) – присоединяет электроны. В органических реакциях мы тоже можем формально найти две реакции – нуклеофильную и электрофильную. Например, реакция нуклеофильного присоединения реагента к карбонильной группе представляет собой реакцию нуклеофильного присоединения к углеродному атому карбонильной группы, но в то же время электрофильную атаку реагента $:Nu^-$.



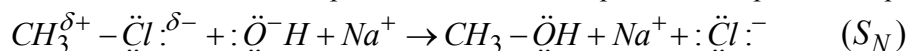
Способы изображения механизмов реакций

Существует несколько способов изображения хода химической реакции:

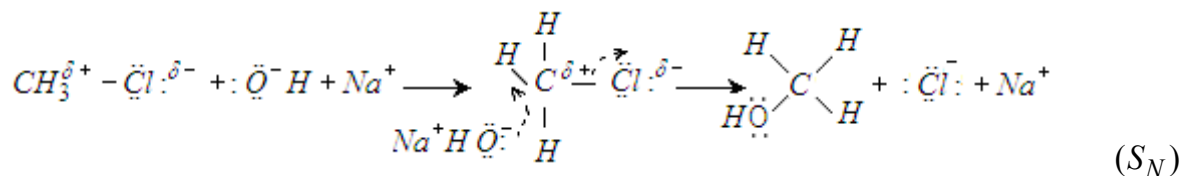
а) простая схема, которая содержит только исходные вещества и продукты реакции



б) схема с указанием статических электронных смещений, зарядов, электронных пар:



в) схема с указанием динамических эффектов (т.е. исчезновение и образование связей, перемещение связывающей электронной пары (электронной плотности), образование комплексов)



При написании уравнения реакции реагирующие частицы следует помещать пространственно в такой геометрии, каким предполагается строение переходного состояния.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какие реагенты называют нуклеофильными?
2. Приведите примеры нуклеофильных реагентов.
3. Какие реагенты называют электрофильными?
4. Приведите примеры электрофильных реагентов.
5. Объясните механизм нуклеофильного замещения.
6. Опишите механизм реакции электрофильного замещения.
7. С какой концепцией в неорганической химии схожа концепция нуклеофильности-электрофильности?
8. Приведите пример простой схемы изображения механизма химической реакции.
9. В чем состоит основное отличие схем изображения механизма реакции с указанием статических электронных смещений и схем с указанием динамических эффектов?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Проведение термодинамических расчетов не требует постановки эксперимента, знания механизма и данных по скорости реакций. Достаточно знать параметры начального и конечного состояний системы (химические реакции, фазовые переходы и т. д.), а также внешние условия, при которых проводится процесс.

Для определения вероятности протекания химического процесса рассмотрим специфику термодинамических функций.

Внутренняя энергия системы – сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц, составляющих систему (т.е. это энергия движения и взаимодействия молекул, энергии связи в молекулах, энергия движения и взаимодействия электронов и ядер и т.п.). В целом энергия – мера способности системы совершать работу.

Абсолютная величина внутренней энергии не может быть определена, но ее изменение при переходе системы из начального состояния в конечное в результате осуществления химического процесса поддается расчету. Если система получает некоторое количество тепла Q , то оно расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU и совершение работы $A = P\Delta V$ против внешних сил:

$$Q = \Delta U + P\Delta V \quad (1.1)$$

Это уравнение выражает закон сохранения энергии или первое начало термодинамики.

Тепловой эффект при постоянно давлении называют энтальпией процесса:

$$Q_p = \Delta H \quad (1.2)$$

$$H = \Delta U + P\Delta V \quad (1.3)$$

В термодинамической системе выделяющуюся теплоту химического процесса условились считать отрицательной (экзотермический процесс, $\Delta H < 0$), а поглощение системой теплоты соответствует эндотермическому процессу, $\Delta H > 0$.

Первое начало термодинамики позволяет рассчитать энергетический эффект процесса, однако не дает ответа на вопрос о том, будет ли процесс протекать самопроизвольно (без затрат работы извне), о его направлении и глубине. Для решения этих вопросов используют второе начало термодинамики.

Одна из формулировок второго начала термодинамики:

Любая форма энергии может полностью перейти в теплоту, но теплота преобразуется в другие формы энергии лишь частично.

Таким образом, можно условно принять, что внутренняя энергия системы состоит из двух составляющих: “свободной X ” и “связанной Y ” энергий, причем “свободная” энергия может быть переведена в работу, а “связанная” энергия может перейти только в теплоту. Мерой связанной энергии является энтропия.

Математическая запись второго начала термодинамики для обратимых процессов, если система переходит из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \quad (1.4)$$

Для необратимых:

$$\Delta S > \frac{Q}{T} \quad (1.5)$$

Изменение энтропии однозначно определяет направление и предел самопроизвольного протекания процесса лишь для наиболее простых систем – изолированных (нет обмена с окружающей средой ни веществом ни энергией). На практике же большей частью приходится иметь дело с системами, взаимодействующими с окружающей средой. Для характеристики процессов, протекающих в закрытых системах (есть обмен только энергией), были введены новые термодинамические функции состояния: изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса) и изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца). Промышленные процессы органической технологии, как правило, происходят при постоянных давлении и температуре.

Самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса определяется одновременным действием двух факторов – энтальпийного, отражающего стремление системы к минимуму тепловой энергии (ΔH), и энтропийного ($T\Delta S$), отражающего противоположную тенденцию – стремление системы к максимальной неупорядоченности. Разность этих термодинамических факторов называется свободной энергией Гиббса ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.6)$$

Если для изолированных систем ($\Delta H = 0$) направление и предел самопроизвольного протекания процесса однозначно определяется величиной изменения энтропии системы ΔS , а для систем, находящихся при температурах, близких к абсолютному нулю ($S = 0$ либо $S = \text{const}$) критерием направленности самопроизвольного процесса является изменение энтальпии ΔH , то для закрытых систем при температурах, не равных нулю, необходимо одновременно учитывать оба фактора. Направление и предел самопроизвольного протекания процесса в любых системах определяет принцип минимума свободной энергии:

Самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению свободной энергии системы; система приходит в состояние равновесия, когда свободная энергия достигает минимального значения.

При $\Delta G < 0$ реакция термодинамически разрешена и система стремится к достижению условия $\Delta G = 0$, при котором наступает равновесное состояние обратимого процесса; $\Delta G > 0$ указывает на то, что процесс термодинамически запрещен.

На основе анализа уравнения, выражающего энергию Гиббса, можно выделить следующие условия, определяющие вероятность протекания химического процесса:

1. если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то всегда $\Delta G < 0$ и реакция возможна при любой температуре ($C_2H_5-O-C_2H_5 + 6O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$).
2. если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то всегда $\Delta G > 0$ и реакция с поглощением теплоты и уменьшением энтропии невозможна ни при каких условиях.
3. в остальных случаях ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ ($N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ возможна при низкой температуре) и $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ ($N_2O_{4(g)} = 2NO_{2(g)}$ возможна при высокой температуре)) знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$. Реакция возможна, если сопровождается уменьшением изобарного потенциала; при комнатной температуре, когда значение T невелико, значение $T\Delta S$ также невелико, и обычно изменение энтальпии больше $T\Delta S$. Поэтому большинство реакций, протекающих при комнатной температуре, экзотермичны. Чем выше температура, тем больше $T\Delta S$, и даже эндотермические реакции становятся осуществляемыми.

Для оценки знака ΔG реакции важно знать величины ΔH и ΔS . В литературе по термодинамике приводятся таблицы термодинамических функций для стандартного состояния вещества (для индивидуальных газов принимается стандартное состояние при давлении 1 атм. = 101325 Па $\approx 0,1$ МПа, для индивидуальных жидкостей и твердых веществ при 0,1 МПа и данной температуре).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

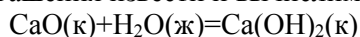
1. Каково значение использования термодинамических функций и параметров химических реакций в химической технологии?
2. Дайте понятие внутренней энергии, энтальпии, энтропии.
3. От чего зависит самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса?
4. Перечислите условия, определяющие термодинамическую вероятность осуществления химических процессов.
5. Охарактеризуйте термодинамическую вероятность термических превращений углеводородов различных классов
6. Что такое температура инверсии?

Задача 1.

Какое количество тепла выделится при гашении 56 кг негашеной извести?

Решение:

1. Запишем уравнение процесса гашения извести и вычислим тепловой эффект реакции:



Вещество	CaO(к)	H ₂ O(ж)	Ca(OH) ₂ (к)
ΔH_{298}^0 кДж/моль	- 635,1	-285,84	- 986,2

$$\Delta H_{298}^0(\text{х.р.}) = \Delta H_{298}^0(\text{Ca(OH)}_2) - (\Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_{298}^0(\text{CaO})) = -986,2 - (-285,84 + (-635,1)) = - 65,26 \text{ кДж/моль.}$$

2. Определим количество вещества оксида кальция:

$$M(\text{CaO}) = A(\text{Ca}) + A(\text{O}) = 56 \text{ г/моль,}$$

$$\nu = m/M = 56 \times 1000 / 56 = 1000 \text{ моль.}$$

3. Определим количество тепла:

1 моль	-65,26 кДж
1000 моль	X кДж

$$\rightarrow x = 1000 \times (-65,26) / 1 = -65260 \text{ кДж.}$$

Ответ: при гашении 56 кг негашеной извести выделится 65260 кДж теплоты.

Задача 2.

На основании табличных значений энергии Гиббса определите какое из веществ наиболее химически активно при стандартных условиях ацетилен (C_2H_2), метан (CH_4), этан (C_2H_6), этилен (C_2H_4). Какое из веществ может быть компонентом природного газа?

Пояснение: чем меньше величина энергии Гиббса образования вещества, тем оно менее химически активно (более устойчиво), чем больше величина энергии Гиббса образования вещества, тем оно более химически активно (менее устойчиво, легко вступает в химические реакции). Как правило, химически устойчивы (неактивны в химических реакциях) вещества с отрицательными значениями энергии Гиббса.

Решение:

Вещество	C_2H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4
ΔG_{298}^0 кДж/моль	209,2	-50,8	-32,9	68,1

Расположим вещества в порядке уменьшения энергии Гиббса:

Вещество	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	CH_4
ΔG_{298}^0 кДж/моль	209,2	68,1	-32,9	-50,8

Наиболее химически активен ацетилен, менее химически активен метан. Компонентами природного газа могут быть углеводороды с отрицательными значениями энергии Гиббса, т.к. они устойчивы при стандартных условиях. Это метан и этан.

Задача 3.

Определить температуру инверсии крекинга нормального гексана по реакции:



Принять во внимание, что зависимость $\Delta G_f^0 = f(T)$ примерно до 1500 К имеет линейный характер, т. е.:

$$\Delta G_f^0 = a + bT.$$

Следовательно, по двум температурам можно определить коэффициенты а и b в уравнении. Дальнейшее исследование этого уравнения позволяет сделать выводы о влиянии температуры на термодинамическую вероятность реакции, определив температуру инверсии.

Решение:

1. Пользуясь справочными данными, находим энергию Гиббса крекинга н-гексана при 300 К и 1000 К:

$$\begin{aligned} \Delta G_{300}^0 &= \Delta G_{fC_3H_8}^0 + \Delta G_{fC_3H_6}^0 - \Delta G_{fC_6H_{14}}^0 \\ \Delta G_{300}^0 &= -23,01 + 62,97 - 0,75 = 39,21 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

2. Аналогично:

$$\Delta G_{1000}^0 = 191,25 + 181,71 - 433,34 = -60,38 \text{ кДж.}$$

3. Таким образом, при температуре 300 К крекинг не протекает, а при 1000 К – возможен.

4. Находим коэффициенты а и b из системы уравнений:

$$\begin{cases} a + 300b = 39,21 \\ a + 1000b = -60,38 \end{cases}$$

откуда $a = 81,85$; $b = -0,142$.

5. Принимая $\Delta G_T^0 = 0$, находим температуру инверсии $T_i = 575,6$ К или $T_i = 303,6$ °С.

6. Таким образом, при $T > 303,6$ °С крекинг термодинамически более вероятен, чем обратная реакция - алкилирование.

Задача 4.

На основании табличных данных определите возможность осуществления реакции с участием углеводов при стандартных условиях. Вероятно ли протекание процесса при двух значениях температуры, указанных для каждого варианта?

Варианты

№	Уравнение реакции	T, °C	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К
1	2	3	4	5
1	$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$	450; 620	$\Delta H_{298CH_3OH}^0 = -238,7$, $\Delta H_{298CO}^0 = -110,5$, $\Delta H_{298C_2H_4O_2}^0 = -484,9$	$S_{298CH_3OH}^0 = 126,7$, $S_{298CO}^0 = 197,4$, $S_{298C_2H_4O_2}^0 = 159,8$
2	$2C_6H_5Cl + 2Cu \rightarrow (C_6H_5)_2 + 2CuCl$	200; 500	$\Delta H_{298C_6H_5Cl}^0 = 10,65$, $\Delta H_{298Cu}^0 = 0$, $\Delta H_{298(C_6H_5)_2}^0 = 96,65$, $\Delta H_{298CuCl}^0 = -134,7$	$S_{298C_6H_5Cl}^0 = 194,1$, $S_{298Cu}^0 = 33,3$, $S_{298(C_6H_5)_2}^0 = 206,0$, $S_{298CuCl}^0 = 91,6$
3	$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	80; 230	$\Delta H_{298CO}^0 = -110,5$, $\Delta H_{298H_2}^0 = 0$, $\Delta H_{298CH_3OH}^0 = -238,7$	$S_{298CO}^0 = 197,4$, $S_{298H_2}^0 = 130,6$, $S_{298CH_3OH}^0 = 126,7$
4	$C_6H_5Cl + NaOH \rightarrow C_6H_5OH + NaCl$	100; 300	$\Delta H_{298C_6H_5Cl}^0 = 10,65$, $\Delta H_{298NaOH}^0 = -426,6$, $\Delta H_{298C_6H_5OH}^0 = -162,8$, $\Delta H_{298NaCl}^0 = -410,9$	$S_{298C_6H_5Cl}^0 = 194,1$, $S_{298NaOH}^0 = 64,18$, $S_{298C_6H_5OH}^0 = 142,0$, $S_{298NaCl}^0 = 72,36$
1	2	3	4	5
5	$2CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$	30; 50	$\Delta H_{298CH_3OH}^0 = -238,7$, $\Delta H_{298(CH_3)_2O}^0 = -185,4$, $\Delta H_{298H_2O}^0 = -241,84$	$S_{298CH_3OH}^0 = 126,7$, $S_{298(CH_3)_2O}^0 = 266,6$, $S_{298H_2O}^0 = 188,74$
6	$2C_6H_6 \rightarrow (C_6H_5)_2 + H_2$	500; 700	$\Delta H_{298C_6H_6}^0 = 49,04$, $\Delta H_{298(C_6H_5)_2}^0 = 96,65$, $\Delta H_{298H_2}^0 = 0$	$S_{298C_6H_6}^0 = 173,2$, $S_{298(C_6H_5)_2}^0 = 206,0$, $S_{298H_2}^0 = 130,6$

7	$(COOH)_2 \rightarrow CO + CO_2 + H_2O$	160; 320	$\Delta H_{298(COOH)_2}^0 = -826,8$ $\Delta H_{298CO}^0 = -110,5,$ $\Delta H_{298CO_2}^0 = -393,51,$ $\Delta H_{298H_2O}^0 = -241,84$	$S_{298(COOH)_2}^0 = 120,1,$ $S_{298CO}^0 = 197,4,$ $S_{298CO_2}^0 = 213,6,$ $S_{298H_2O}^0 = 188,74$
8	$2CHCl_3 + 4H_2O \rightarrow 2HCOOH + 6HCl$	80; 200	$\Delta H_{298CHCl_3}^0 = -131,8,$ $\Delta H_{298H_2O}^0 = -241,84,$ $\Delta H_{298HCOOH}^0 = -422,8,$ $\Delta H_{298HCl}^0 = -92,3,$	$S_{298CHCl_3}^0 = 202,9,$ $S_{298H_2O}^0 = 188,74,$ $S_{298HCOOH}^0 = 129,0,$ $S_{298HCl}^0 = 186,7$
9	$CH_3OH + NH_3 \rightarrow CH_3NH_2 + H_2O$	150; 300	$\Delta H_{298CH_3OH}^0 = -238,7,$ $\Delta H_{298NH_3}^0 = -46,19,$ $\Delta H_{298CH_3NH_2}^0 = -28,03,$ $\Delta H_{298H_2O}^0 = -241,84$	$S_{298CH_3OH}^0 = 126,7,$ $S_{298NH_3}^0 = 192,5,$ $S_{298CH_3NH_2}^0 = 241,6,$ $S_{298H_2O}^0 = 188,74$

Задача 5.

Определите температуру инверсии крекинга углеводородов, используя данные таблицы.

Варианты

№	Уравнение реакции	ΔG_{300}^0 , кДж/моль	ΔG_{1000}^0 , кДж/моль
1	2	3	4
1	$nC_4H_{10} \rightleftharpoons C_2H_4 + C_2H_6$	$\Delta G_{300nC_4H_{10}}^0 = -16,48,$ $\Delta G_{300C_2H_4}^0 = 68,24,$ $\Delta G_{300C_2H_6}^0 = -32,59$	$\Delta G_{1000nC_4H_{10}}^0 = 269,87,$ $\Delta G_{1000C_2H_4}^0 = 118,2,$ $\Delta G_{1000C_2H_6}^0 = 109,33$
2	 $\rightleftharpoons C_2H_4 + C_3H_6$	$\Delta G_{300C_5H_{10}}^0 = 39,33,$ $\Delta G_{300C_2H_4}^0 = 68,24,$ $\Delta G_{300C_3H_6}^0 = 62,97$	$\Delta G_{1000C_5H_{10}}^0 = 348,57,$ $\Delta G_{1000C_2H_4}^0 = 118,2,$ $\Delta G_{1000C_3H_6}^0 = 181,71$
3	$C_4H_8 \rightleftharpoons C_4H_6 + H_2$	$\Delta G_{300C_4H_8}^0 = 71,71,$ $\Delta G_{300C_4H_6}^0 = 150,92,$ $\Delta G_{300H_2}^0 = 0$	$\Delta G_{1000C_4H_8}^0 = 263,93,$ $\Delta G_{1000C_4H_6}^0 = 260,91,$ $\Delta G_{1000H_2}^0 = 0$
4	$nC_4H_{10} \rightleftharpoons C_3H_6 + CH_4$	$\Delta G_{300nC_4H_{10}}^0 = -16,48,$ $\Delta G_{300C_3H_6}^0 = 62,97,$	$\Delta G_{1000nC_4H_{10}}^0 = 269,87,$ $\Delta G_{1000C_3H_6}^0 = 181,71,$

		$\Delta G_{300CH_4}^0 = -50,67$	$\Delta G_{1000CH_4}^0 = -19,16$
5	 $\rightleftharpoons 3C_2H_4$	$\Delta G_{300C_6H_{12}}^0 = 32,68,$ $\Delta G_{300C_2H_4}^0 = 68,24$	$\Delta G_{1000C_6H_{12}}^0 = 436,35,$ $\Delta G_{1000C_2H_4}^0 = 118,2$
6	$nC_4H_{10} \rightarrow 2C_2H_4 + H_2$	$\Delta G_{300C_4H_{10}}^0 = -16,48,$ $\Delta G_{300C_2H_4}^0 = 68,24,$ $\Delta G_{300H_2}^0 = 0$	$\Delta G_{1000C_4H_{10}}^0 = 269,87,$ $\Delta G_{1000C_2H_4}^0 = 118,2,$ $\Delta G_{1000H_2}^0 = 0$
7	 $\rightleftharpoons C_2H_6 + C_4H_6$	$\Delta G_{300C_6H_{12}}^0 = 32,68,$ $\Delta G_{300C_2H_6}^0 = -32,59,$ $\Delta G_{300C_4H_6}^0 = 150,92$	$\Delta G_{1000C_6H_{12}}^0 = 436,35,$ $\Delta G_{1000C_2H_6}^0 = 109,33,$ $\Delta G_{1000C_4H_6}^0 = 260,91$
8	$C_4H_8 \rightarrow 2C_2H_4$	$\Delta G_{300C_4H_8}^0 = 71,71,$ $\Delta G_{300C_2H_4}^0 = 68,24$	$\Delta G_{1000C_4H_8}^0 = 263,93,$ $\Delta G_{1000C_2H_4}^0 = 118,2$
9	 $\rightleftharpoons C_2H_4 + C_4H_8$	$\Delta G_{300C_6H_{12}}^0 = 32,68,$ $\Delta G_{300C_2H_4}^0 = 68,24,$ $\Delta G_{300C_4H_8}^0 = 71,71$	$\Delta G_{1000C_6H_{12}}^0 = 436,35,$ $\Delta G_{1000C_2H_4}^0 = 118,2,$ $\Delta G_{1000C_4H_8}^0 = 263,93$

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №4. НАХОЖДЕНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Состояние системы можно охарактеризовать термодинамическими параметрами (температурой, давлением, концентрацией, объемом и т. д.) и термодинамическими функциями, такими как внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G . Использование термодинамических функций и параметров веществ и химических реакций позволяет решить ряд важных задач в химии и химической технологии, а именно:

- определение условий, при которых возможна самопроизвольность химической реакции, направления и предела ее протекания;
- определение теплового эффекта химической реакции или процесса;
- расчет химического равновесия и, таким образом, определение оптимальных условий (температуры, давления, концентрации реагентов) для получения максимального выхода продукта.

Проведение термодинамических расчетов не требует постановки эксперимента, знания механизма и данных по скорости реакций. Достаточно знать параметры начального и конечного состояний системы (химические реакции, фазовые переходы и т. д.), а также внешние условия, при которых проводится процесс.

Для определения вероятности протекания химического процесса рассмотрим специфику термодинамических функций.

Внутренняя энергия системы – сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц, составляющих систему (т.е. это энергия движения и взаимодействия молекул, энергии связи в молекулах, энергия движения и взаимодействия электронов и ядер и т.п.). В целом энергия – мера способности системы совершать работу.

Абсолютная величина внутренней энергии не может быть определена, но ее изменение при переходе системы из начального состояния в конечное в результате осуществления химического процесса поддается расчету. Если система получает некоторое количество тепла Q , то оно расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU и совершение работы $A = P\Delta V$ против внешних сил:

$$Q = \Delta U + P\Delta V \quad (1.1)$$

Это уравнение выражает закон сохранения энергии или первое начало термодинамики.

Тепловой эффект при постоянном давлении называют энтальпией процесса:

$$Q_p = \Delta H \quad (1.2)$$

$$H = \Delta U + P\Delta V \quad (1.3)$$

В термодинамической системе выделяющуюся теплоту химического процесса условились считать отрицательной (экзотермический процесс, $\Delta H < 0$), а поглощение системой теплоты соответствует эндотермическому процессу, $\Delta H > 0$.

Первое начало термодинамики позволяет рассчитать энергетический эффект процесса, однако не дает ответа на вопрос о том, будет ли процесс протекать самопроизвольно (без затрат работы извне), о его направлении и глубине. Для решения этих вопросов используют второе начало термодинамики.

Одна из формулировок второго начала термодинамики:

Любая форма энергии может полностью перейти в теплоту, но теплота преобразуется в другие формы энергии лишь частично.

Таким образом, можно условно принять, что внутренняя энергия системы состоит из двух составляющих: “свободной X ” и “связанной Y ” энергий, причем “свободная” энергия может быть переведена в работу, а “связанная” энергия может перейти только в теплоту. Мерой связанной энергии является энтропия.

Математическая запись второго начала термодинамики для обратимых процессов, если система переходит из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \quad (1.4)$$

Для необратимых:

$$\Delta S > \frac{Q}{T} \quad (1.5)$$

Изменение энтропии однозначно определяет направление и предел самопроизвольного протекания процесса лишь для наиболее простых систем – изолированных (нет обмена с окружающей

средой ни веществом ни энергией). На практике же большей частью приходится иметь дело с системами, взаимодействующими с окружающей средой. Для характеристики процессов, протекающих в закрытых системах (есть обмен только энергией), были введены новые термодинамические функции состояния: изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса) и изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца). Промышленные процессы органической технологии, как правило, происходят при постоянных давлении и температуре.

Самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса определяется одновременным действием двух факторов – энтальпийного, отражающего стремление системы к минимуму тепловой энергии (ΔH), и энтропийного ($T\Delta S$), отражающего противоположную тенденцию – стремление системы к максимальной неупорядоченности. Разность этих термодинамических факторов называется свободной энергией Гиббса ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.6)$$

Если для изолированных систем ($\Delta H = 0$) направление и предел самопроизвольного протекания процесса однозначно определяется величиной изменения энтропии системы ΔS , а для систем, находящихся при температурах, близких к абсолютному нулю ($S = 0$ либо $S = \text{const}$) критерием направленности самопроизвольного процесса является изменение энтальпии ΔH , то для закрытых систем при температурах, не равных нулю, необходимо одновременно учитывать оба фактора. Направление и предел самопроизвольного протекания процесса в любых системах определяет принцип минимума свободной энергии:

Самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению свободной энергии системы; система приходит в состояние равновесия, когда свободная энергия достигает минимального значения.

При $\Delta G < 0$ реакция термодинамически разрешена и система стремится к достижению условия $\Delta G = 0$, при котором наступает равновесное состояние обратимого процесса; $\Delta G > 0$ указывает на то, что процесс термодинамически запрещен.

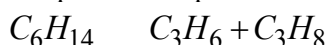
На основе анализа уравнения, выражающего энергию Гиббса, можно выделить следующие условия, определяющие вероятность протекания химического процесса:

4. если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то всегда $\Delta G < 0$ и реакция возможна при любой температуре ($C_2H_5-O-C_2H_5 + 6O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$).
5. если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то всегда $\Delta G > 0$ и реакция с поглощением теплоты и уменьшением энтропии невозможна ни при каких условиях.
6. в остальных случаях ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ ($N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, возможна при низкой температуре) и $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ ($N_2O_{4(g)} = 2NO_{2(g)}$, возможна при высокой температуре)) знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$. Реакция возможна, если сопровождается уменьшением изобарного потенциала; при комнатной температуре, когда значение T невелико, значение $T\Delta S$ также невелико, и обычно изменение энтальпии больше $T\Delta S$. Поэтому большинство реакций, протекающих при комнатной температуре, экзотермичны. Чем выше температура, тем больше $T\Delta S$, и даже эндотермические реакции становятся осуществляемыми.

Для оценки знака ΔG реакции важно знать величины ΔH и ΔS . В литературе по термодинамике приводятся таблицы термодинамических функций для стандартного состояния вещества (для индивидуальных газов принимается стандартное состояние при давлении 1 атм. = 101325 Па $\approx$ 0,1 МПа, для индивидуальных жидкостей и твердых веществ при 0,1 МПа и данной температуре).

Пример

Определим температуру инверсии крекинга нормального гексана по реакции:



Принимая во внимание, что зависимость $\Delta G_f^\circ = f(T)$ примерно до 1500 К имеет линейный характер, т. е.:

$$\Delta G_f^0 = a + bT \quad (1.7)$$

можно по двум температурам определить коэффициенты a и b в уравнении. Дальнейшее исследование этого уравнения позволяет сделать выводы о влиянии температуры на термодинамическую вероятность реакции, определив температуру инверсии.

Пользуясь справочными данными, находим энергию Гиббса крекинга n -гексана при 300 К и 1000 К:

$$\Delta G_{300}^0 = \Delta G_{fC_3H_8}^0 + \Delta G_{fC_3H_6}^0 - \Delta G_{fC_6H_{14}}^0 \quad (1.8)$$

$$\Delta G_{300}^0 = -23,01 + 62,97 - 0,75 = 39,21 \text{ кДж}$$

аналогично

$$\Delta G_{1000}^0 = 191,25 + 181,71 - 433,34 = -60,38 \text{ кДж.}$$

При температуре 300 К крекинг не протекает, а при 1000 К – возможен. Находим коэффициенты a и b из системы уравнений:

$$\begin{cases} a + 300b = 39,21 \\ a + 1000b = -60,38 \end{cases}$$

откуда $a = 81,85$; $b = -0,142$.

Принимая $\Delta G_1^0 = 0$, находим температуру инверсии $T_i = 575,6 \text{ К}$ или $T_i = 303,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таким образом, при $T > 303,6 \text{ }^\circ\text{C}$ крекинг термодинамически более вероятен, чем обратная реакция - алкилирование.

Необходимо отметить, что термические процессы в большинстве случаев характеризуются высокими энергиями активации (200-300 кДж/моль) и, следовательно, низкими скоростями реакций при пониженных температурах. Поэтому возможность проведения тех или иных процессов превращения углеводородов с приемлемыми для практики скоростями тесно связана с созданием высокоактивных и селективных катализаторов, избирательно благоприятствующих одной (или нескольким) из большого числа термодинамически возможных реакций.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

Вариант 1

1.

Установите соответствие:

Воздействующий фактор	Смещение равновесия
1. понижение давления	а) в сторону исходных веществ
2. понижение температуры	б) в сторону меньшего объема
3. понижение концентрации исходных веществ	в) в сторону экзотермической реакции

2.

Установите соответствие:

Изменение ΔG	Возможность или невозможность протекания процесса
1. больше нуля	а) процесс термодинамически решен
2. равно нулю	б) процесс термодинамически запрещен
3. меньше нуля	в) в системе наступило равновесие

3.

Установите соответствие:

Законы термодинамики	Формулировка закона
1. первый	а) любое вещество имеет определенную положительную энтропию, но при абсолютном нуле энтропия может стать равной нулю, и она равна нулю для чистых правильно образованных кристаллических веществ
2. второй	б) вечный двигатель первого рода невозможен (нельзя получить работу, не затратив на это энергию)
3. третий	в) теплота не может переходить сама собой от менее нагретого тела к более нагретому

4. Энтальпия образования газообразного оксида серы (IV) равна _____, если при взаимодействии 1 моль кислорода и 1 моль серы выделилось 296,9 кДж тепла.

- 1) 210,6 кДж/моль 2) 296,9 кДж/моль 3) -210,6 кДж/моль 4) -296,9 кДж/моль

5. Энергия Гиббса (ΔG^0) реакции $O_{2(r)} + 2CO_{(r)} = 2CO_{2(r)}$; $\Delta H^0 = -566$ кДж

($S^0(CO_2) = 213,66$ Дж/моль*К; $S^0(O_{2(r)}) = 205,04$ Дж/моль*К; $S^0(CO_{(r)}) = 197,55$ Дж/моль*К) равна _____.

- 1) 197,55 кДж 2) -514,5 кДж 3) -205,04 кДж 4) -213,66 кДж

6. В соответствии с термохимическим уравнением реакции

$CH_{4(r)} + 2O_{2(r)} \leftrightarrow 2CO_{2(r)} + 2H_2O_{(r)}$, $\Delta H^0 = -802$ кДж для получения 500 кДж теплоты необходимо сжечь _____ л метана.

- 1) 56 2) 42 3) 28 4) 14

7. При нагревании 56 г железа с 32 г серы ($\Delta H^0 = -100$ кДж/моль) выделяется _____ кДж теплоты.

- 1) 25 2) 50 3) 100 4) 75

8. Энтальпия образования карбоната магния равна _____, если при его разложении поглощается 100,9 кДж тепла ($\Delta H^0(MgO) = -635,1$ кДж/моль, $\Delta H^0(CO_2) = -393,5$ кДж/моль).

- 1) -894,1 кДж/моль 2) -1129,5 кДж/моль 3) -208,0 кДж/моль 4) 308,9 кДж/моль

9. Энтальпия образования оксида азота (II) равна _____, если при взаимодействии 1 моль азота и 1 моль кислорода поглотилось 182,52 кДж тепла.

- 1) -182,52 кДж/моль 2) -91,26 кДж/моль 3) 91,26 кДж/моль 4) 182,52 кДж/моль

10. Температура, при которой наступит равновесие в системе, $2HCl_{(r)} \leftrightarrow H_{2(r)} + Cl_{2(r)}$;

$\Delta H^0 = -184,62 \text{ кДж}$ ($S^0(\text{Cl}_2) = 222,98 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{H}_2) = 130,52 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{HCl}) = 186,79 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$) равна _____.

- 1) 6883 К 2) 5439 К 3) 8885 К 4) 9194 К

11. Скорость прямой реакции $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ изменится _____, если увеличить давление системы в два раза.

- 1) в 8 раз 2) в 6 раз 3) в 27 раз 4) в 9 раз

12. Энергия Гиббса (ΔG^0) реакции $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$; $\Delta H^0 = -92,4 \text{ кДж}$ ($S^0(\text{N}_{2(\text{г})}) = 200,00 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{NH}_{3(\text{г})}) = 192,66 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{H}_{2(\text{г})}) = 130,52 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$) равна _____.

- 1) 30,90 кДж 2) -30,90 кДж 3) 10,45 кДж 4) -10,45 кДж

13. Энтальпия образования оксида углерода (II) равна _____, если при взаимодействии

1 моль углерода и 0,5 моль кислорода выделилось 110,53 кДж тепла.

- 1) 110,53 кДж/моль 2) 221,06 кДж/моль 3) -221,06 кДж/моль 4) -110,53 кДж/моль

14. Энергия Гиббса (ΔG^0) реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{HCl}_{(\text{г})}$; $\Delta H^0 = -184,62 \text{ кДж}$

($S^0(\text{HCl}_{(\text{г})}) = 186,79 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{H}_{2(\text{г})}) = 130,52 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{Cl}_{2(\text{г})}) =$ _____, $222,98 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$) равна _____.

- 1) 190,6 кДж 2) -190,6 кДж 3) 95,3 кДж 4) -95,3 кДж

15. Энтальпия образования газообразного сероводорода равна _____, если при взаимодействии 1 моль водорода и 1 моль серы выделилось 20,6 кДж тепла.

- 1) -10,3 кДж/моль 2) 10,3 кДж/моль 3) -20,6 кДж/моль 4) 20,6 кДж/моль

16. Энергия Гиббса (ΔG^0) реакции $\text{O}_{2(\text{г})} + 4\text{HCl}_{(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{Cl}_2$; $\Delta H^0 = -114,5 \text{ кДж}$

($S^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = 188,72 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{Cl}_{2(\text{г})}) = 222,98 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{HCl}_{(\text{г})}) =$ _____, $186,79 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{O}_{2(\text{г})}) = -205,04 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$) равна _____.

- 1) 96,7 кДж 2) -96,7 кДж 3) 79 кДж 4) -94,5 кДж

17. Тепловой эффект (ΔH^0) реакции $2\text{Mg}_{(\text{кр})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{MgO}_{(\text{кр})} + \text{C}_{(\text{графит})}$ ($\Delta H^0(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^0(\text{MgO}) = -601,8 \text{ кДж/моль}$) равен _____.

- 1) 810,1 кДж 2) 405,1 кДж 3) -810,1 кДж 4) -405,1 кДж

18. Росту энергии способствует _____.

- 1) увеличение температуры, увеличение давления
2) уменьшение температуры, увеличение давления
3) увеличение температуры, уменьшение давления
4) уменьшение температуры, уменьшение давления

19. При переходе от $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})}$ энтропия _____.

1) увеличивается 2) уменьшается 3) не изменяется

20. Температура, при которой наступит равновесие в системе

$\text{CO}_{2(\Gamma)} + 2\text{SO}_{2(\Gamma)} \leftrightarrow \text{CS}_{2(\Gamma)} + 3\text{O}_{2(\Gamma)}; \Delta H^0 = 1104 \text{ кДж}, (S^0(\text{CO}_2) = 213,66 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}; S^0(\text{SO}_2) = 248,07 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}; S^0(\text{CS}_2) = 237,77 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}; S^0(\text{O}_2) = 205,02 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К})$
 равна _____.

1) 5305 К 2) 7715 К 3) 63058 4) 80618

Отвѣты

[illegible]

Таблица 1: Стандартные энтальпии образования $\Delta H_{f,298}^0$, энтропии S_{298}^0 и энергии Гиббса образования $\Delta G_{f,298}^0$ некоторых веществ при 298 К (25°C)

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль
CaO (к)	-635,5	39,7	-604,2
CaCO ₃ (к)	-1207,0	88,7	-1127,7
Ca(OH) ₂ (к)	-986,6	76,1	-896,8
H ₂ O (ж)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	-228,6
Na ₂ O (к)	-430,6	71,1	-376,6
NaOH (к)	-426,6	64,18	-377,0
H ₂ S (г)	-21,0	205,7	-33,8
SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO ₃ (г)	-395,8	256,7	-371,2
C ₆ H ₁₂ O ₆ (к)	-1273,0	-	-919,5
C ₂ H ₅ OH (ж)	-277,6	160,7	-174,8
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
CO(г)	-110,5	197,5	-137,1
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	87,4	-740,3
FeO (к)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,1	146,2	-1014,2
CS ₂ (г)	115,3	65,1	237,8
P ₂ O ₅ (к)	-1492	114,5	-1348,8
NH ₄ Cl (к)	-315,39	94,56	-343,64
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
N ₂ O (г)	82,0	219,9	104,1
NO (г)	90,3	210,6	86,6
NO ₂ (г)	33,5	240,2	51,5
N ₂ O ₄ (г)	9,6	303,8	98,4
CuO (к)	-162,0	42,6	-129,9
H ₂ (г)	0	130,5	0
C (графит)	0	5,7	0
O ₂ (г)	0	205,0	0
N ₂ (г)	0	181,5	0
Fe (к)	0	27,15	0
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
KNO ₃ (к)	-429,71	132,93	-393,13
KNO ₂ (к)	-370,28	117,15	-281,58
K ₂ O (к)	-361,5	87,0	-193,3
ZnO (к)	-350,6	43,6	-320,7
Al ₂ O ₃ (к)	-1676,0	50,9	-1582,0
PCl ₅ (г)	-369,45	362,9	-324,55
PCl ₃ (г)	-277,0	311,7	-286,27
H ₂ O ₂ (ж)	-187,36	105,86	-117,57

Вариант 2

1.

Установите соответствие:

Параметр состояния	Характеристика
1. внутренняя энергия	а) общий запрос энергии в системе
2. энтальпия	б) теплосодержание системы
3. энтропия	в) мера упорядоченности системы или мера беспорядка

2.

Установите соответствие:

Путь процесса	Параметр состояния
1. изобарный	а) давление постоянно
2. изохорный	б) объем постоянен
3. изотермический	в) температура постоянна

3. Если энтальпия образования SO_2 равна -297 кДж/моль, то количество теплоты, выделяемое при сгорании 16 г серы, равно _____ кДж.

1) 148,5 2) 297 3) 74,25 4) 594

4. Энергия Гиббса (ΔG^0) реакции $\text{NH}_{3(r)} + \text{HCl}_{(кр)} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(кр)}$; $\Delta H^0 = -175,97$ кДж ($S^0(\text{NH}_4\text{Cl}_{(кр)}) = 95,81$ Дж/моль*К; $S^0(\text{NH}_{3(r)}) = 192,66$ Дж/моль*К; $S^0(\text{HCl}_{(r)}) = 186,79$ Дж/моль*К) равна _____

1) 75,97 кДж 2) $-87,9$ кДж 3) 87,9 кДж 4) $-91,45$ кДж

5. Энтальпия образования газообразного этилена равна _____, если при взаимодействии 2 моль водорода и 2 моль углерода поглотилось 52,3 кДж тепла.

1) $-26,15$ кДж/моль 2) 52,3 кДж/моль 3) $-52,3$ кДж/моль 4) 26,1552,3 кДж/моль

6. В соответствии с термохимическим уравнением $\text{FeO}_{(тв)} + \text{H}_{2(r)} \leftrightarrow \text{Fe}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$, $\Delta H^0 = 23$ кДж для получения 560 г железа необходимо затратить _____ кДж тепла.

1) 23 2) 560 3) 115 4) 230

7. Если при разложении перхлората калия, согласно термохимическому уравнению $\text{KClO}_{2(тв)} = \text{KCl}_{(тв)} + 2\text{O}_{2(г)}$, $\Delta H^0 = 33$ кДж, образовалось 10 моль кислорода, то количество затраченного тепла равно _____ кДж.

1) 66 2) 165 3) 132 4) 660

8. Энергия Гиббса (ΔG^0) реакция $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$; $\Delta H^0 = -802,2$ кДж
 $(S^0(\text{CO}_2) = 213,66 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{H}_2\text{O}) = 188,72 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ $S^0(\text{CH}_4) = 186,27 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$;
 $S^0(\text{O}_2) = 205,04 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К})$ равна _____.
 1) - 800,6 кДж 2) - 400,3 кДж 3) 800,6 кДж 4) 400,3 кДж
9. Энтальпия образования хлороводорода равна _____, если при взаимодействии 1 моль водорода и 1 моль хлора выделилось 184 кДж тепла.
 1) - 92 кДж/моль 2) 92 кДж/моль 3) - 184 кДж/моль 4) 184 кДж/моль
10. Температура, при которой наступит равновесие в системе, $\text{PCl}_5(\text{г}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$
 $\Delta H^0 = 92,59 \text{ кДж}$ ($S^0(\text{Cl}_2) = 222,98 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{PCl}_5) = 364,47 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{PCl}_3) = 311,71 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$) равна _____.
 1) 688,3 К 2) 543,9 К 3) 888,5 К 4) 900,0 К
11. Температуру газообразной смеси следует повысить на _____, для увеличения скорости реакции в 32 раза (температурный коэффициент равен 2).
 1) 20^0 2) 30^0 3) 40^0 4) 50^0
12. Энтальпия образования газообразного оксида азота (I) равна _____, если при взаимодействии 1 моль азота и 0,5 моль кислорода поглотилось 82 кДж тепла.
 1) - 164 кДж/моль 2) 164 кДж/моль 3) - 82 кДж/моль 4) 82 кДж/моль
13. Изменение энергии (ΔS^0) реакции $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{кр})$
 $(S^0(\text{NH}_4\text{Cl}(\text{кр})) = 95,81 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{NH}_3(\text{г})) = 192,66 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{HCl}(\text{г})) = 186,79 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К})$ равно _____.
 1) 192,66 Дж/К 2) - 283,64 Дж/К 3) 186,79 Дж/К 4) - 95,81 Дж/К
14. Энтальпия образования жидкого сероуглерода равна _____, если при взаимодействии 1 моль углерода и 2 моль серы поглотилось 88,7 кДж тепла.
 1) - 88,7 кДж/моль 2) 177,4 кДж/моль 3) - 177,4 кДж/моль 4) 88,7 кДж/моль
15. Энергия Гиббса (ΔG^0) реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{Fe}(\text{кр}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$; $\Delta H^0 = +96,61 \text{ кДж}$ ($S^0(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр})) = 87,45 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{H}_2(\text{г})) = 130,52 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = 188,72 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0(\text{Fe}(\text{кр})) = 27,15 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$) равна _____.
 1) 55,28 кДж 2) - 87,45 кДж 3) 27,15 кДж 4) 188,72 кДж
16. Энтальпия образования жидкой воды равна _____, если при взаимодействии 2 моль водорода и 1 моль кислорода выделилось 571,66 кДж тепла.
 1) - 285,83 кДж/моль 2) 285,83 кДж/моль 3) - 571,66 кДж/моль 4) 571,66 кДж/моль

17. Энергия Гиббса (ΔG^0) реакции $\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})} = \text{CS}_{2(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})}$; $\Delta H^0 = 1104$ кДж
 $(S^0(\text{CO}_2) = 213,66$ кДж/моль*К; $S^0(\text{SO}_2) = 248,07$ кДж/моль*К; $S^0(\text{CS}_2) =$
 $237,77$ кДж/моль*К; $S^0(\text{O}_2) = 205,02$ кДж/моль*К равна _____.
 1) – 503,5 кДж 2) – 1061 кДж 3) 530,5 кДж 4) 1061 кДж

18. Изменение энергии (ΔS^0) реакции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ имеет значение _____.
1) больше нуля 2) меньше нуля 3) равно нулю

19. Самопроизвольно протекает реакция, для которой энергия Гиббса (ΔG^0) имеет значение _____ .
1) больше нуля 2) меньше нуля 3) равно нулю

20. Энтальпия образования карбоната кальция равна _____, если при его разложении выделяется + 178,2 кДж тепла ($\Delta H^0(\text{CaO}) = -601,5$ кДж/моль, $\Delta H^0(\text{CO}_2) = -393,5$ кДж/моль).

1) - 894,1 кДж/моль 2) - 1095,9 кДж/моль 3) - 1206,8 кДж/моль 4) 308,9 кДж/моль

Отвѣты

[illegible]

Таблица 1: Стандартные энтальпии образования $\Delta H_{f,298}^0$, энтропии S_{298}^0 и энергии Гиббса образования $\Delta G_{f,298}^0$ некоторых веществ при 298 К (25°C)

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль
CaO (к)	-635,5	39,7	-604,2
CaCO ₃ (к)	-1207,0	88,7	-1127,7
Ca(OH) ₂ (к)	-986,6	76,1	-896,8
H ₂ O (ж)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	-228,6
Na ₂ O (к)	-430,6	71,1	-376,6
NaOH (к)	-426,6	64,18	-377,0
H ₂ S (г)	-21,0	205,7	-33,8
SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO ₃ (г)	-395,8	256,7	-371,2
C ₆ H ₁₂ O ₆ (к)	-1273,0	-	-919,5
C ₂ H ₅ OH (ж)	-277,6	160,7	-174,8
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
CO(г)	-110,5	197,5	-137,1
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	87,4	-740,3
FeO (к)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,1	146,2	-1014,2
CS ₂ (г)	115,3	65,1	237,8
P ₂ O ₅ (к)	-1492	114,5	-1348,8
NH ₄ Cl (к)	-315,39	94,56	-343,64
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
N ₂ O (г)	82,0	219,9	104,1
NO (г)	90,3	210,6	86,6
NO ₂ (г)	33,5	240,2	51,5
N ₂ O ₄ (г)	9,6	303,8	98,4
CuO (к)	-162,0	42,6	-129,9
H ₂ (г)	0	130,5	0
C (графит)	0	5,7	0
O ₂ (г)	0	205,0	0
N ₂ (г)	0	181,5	0
Fe (к)	0	27,15	0
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
KNO ₃ (к)	-429,71	132,93	-393,13
KNO ₂ (к)	-370,28	117,15	-281,58
K ₂ O (к)	-361,5	87,0	-193,3
ZnO (к)	-350,6	43,6	-320,7
Al ₂ O ₃ (к)	-1676,0	50,9	-1582,0
PCl ₅ (г)	-369,45	362,9	-324,55
PCl ₃ (г)	-277,0	311,7	-286,27
H ₂ O ₂ (ж)	-187,36	105,86	-117,57

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №5. УСЛОВИЯ СМЕЩЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Как было показано выше, протекание самопроизвольного процесса в термодинамической системе сопровождается уменьшением свободной энергии системы ($dG < 0$). Очевидно, что рано или поздно (понятие "время" в термодинамике отсутствует) система достигнет минимума свободной энергии.

Состояние системы с минимальной свободной энергией есть состояние термодинамического равновесия:

Термодинамическим равновесием называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних условий не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена каким-либо внешним процессом.

Как известно, многие химические реакции являются обратимыми, т.е. могут одновременно протекать в обоих направлениях – прямом и обратном. Если проводить обратимую реакцию в закрытой системе, то через некоторое время система придет в состояние химического равновесия – концентрации всех реагирующих веществ перестанут изменяться во времени. Необходимо отметить, что достижение системой состояния равновесия не означает прекращения процесса; химическое равновесие является *динамическим*, т.е. соответствует одновременному протеканию процесса в противоположных направлениях с одинаковой скоростью. Химическое равновесие является *подвижным* – всякое бесконечно малое внешнее воздействие на равновесную систему вызывает бесконечно малое изменение состояния системы; по прекращении внешнего воздействия система возвращается в исходное состояние. Ещё одним важным свойством химического равновесия является то, что система может самопроизвольно прийти в состояние равновесия с двух противоположных сторон. Иначе говоря, любое состояние, смежное с равновесным, является менее устойчивым, и переход в него из состояния равновесия всегда связан с необходимостью затраты работы извне.

Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия. Она может быть выражена через равновесные концентрации C , парциальные давления P или мольные доли X реагирующих веществ. Для некоторой реакции



соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

$$K_C = \frac{C_M^m \cdot C_N^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (2.1)$$

$$K_P = \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (2.2)$$

$$K_X = \frac{X_M^m \cdot X_N^n}{X_A^a \cdot X_B^b} \quad (2.3)$$

Между константами существует связь:

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\sum \nu} \quad (2.4)$$

$$K_P = K_X \cdot P^{\sum \nu} \quad (2.5)$$

$$\sum \nu = m + n + \dots - a - b - \dots$$

где T – абсолютная температура;

R – молярная газовая постоянная (8,314 Дж / моль · К);

$\sum \nu$ - изменение числа молей.

Константа равновесия есть характерная величина для каждой обратимой химической реакции; величина константы равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры. Выражение для константы равновесия для элементарной обратимой реакции может быть выведено из кинетических представлений.

Рассмотрим процесс установления равновесия в системе, в которой в начальный момент времени присутствуют только исходные вещества A и B . Скорость прямой реакции r_1 в этот момент максимальна, а скорость обратной r_2 равна нулю:

$$r_1 = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (2.6)$$

$$r_2 = k_2 \cdot C_M^m \cdot C_N^n \quad (2.7)$$

По мере уменьшения концентрации исходных веществ растет концентрация продуктов реакции; соответственно, скорость прямой реакции уменьшается, а обратной – увеличивается. Очевидно, что через некоторое время скорости прямой и обратной реакции сравняются, после чего концентрации реагирующих веществ перестанут изменяться, т.е. установится химическое равновесие.

Приняв, что $r_1 = r_2$, можно записать:

$$k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_2 \cdot C_M^m \cdot C_N^n \quad (2.8)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K_C \quad (2.9)$$

Т.о., константа равновесия есть отношение констант скорости прямой и обратной реакции. Отсюда вытекает физический смысл константы равновесия: она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной при данной температуре и концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Константа равновесия связана с изменением стандартной энергии Гиббса ΔG_T^0 и $\Delta G_{T,P}$ – энергией Гиббса при температуре T и давлении P уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_T^0 + RT \ln K_P \quad (2.10)$$

Уравнение позволяет рассчитать величину ΔG при переходе из любого состояния системы в равновесное, т.е. ответить на вопрос, будет ли химическая реакция протекать самопроизвольно при данных концентрациях C_i (давлениях P_i) реагентов.

$$K_P = \exp \left[-\Delta G_T^0 / RT \right] \quad (2.11)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0 \quad (2.12)$$

где ΔH_T^0 – изменение энтальпии;

ΔS_T^0 – изменение абсолютных энтропий.

Изменение энтальпии и абсолютных энтропий рассчитывают по формулам, вычитая из сумм теплот образования продуктов реакции сумму теплот образования исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta H_T^0 = \sum \nu_i' \Delta_f H_{T,A_i}^0 - \sum \nu_i \Delta_f H_{T,A_i}^0 \quad (\text{Дж / моль}) \quad (2.13)$$

$$\Delta S_T^0 = \sum \nu_i' S_{T,A_i}^0 - \sum \nu_i S_{T,A_i}^0 \quad (\text{Дж / моль} \cdot \text{K}) \quad (2.14)$$

При постоянстве внешних условий система может находиться в состоянии равновесия сколь угодно долго. Если изменить эти условия (т.е. оказать на систему какое-либо внешнее воздействие), равновесие нарушается; в системе возникает самопроизвольный процесс, который продолжается до тех пор, пока система опять не достигнет состояния равновесия (уже при новых условиях).

1. Влияние концентрации – добавление в систему исходного вещества ведет к возникновению в ней химического процесса, направленного на их расходование и образование продуктов реакции и наоборот.

2. Влияние давления – увеличение общего давления смещает равновесие в сторону процесса, идущего с уменьшением числа молей газообразных веществ ($\sum \nu < 0$), а уменьшение – в сторону увеличения числа молей.

3. Влияние температуры – для экзотермических реакций уменьшение температуры способствует увеличению выхода продуктов, для эндотермических наоборот.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

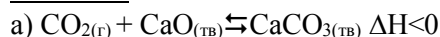
1. Дайте определение понятию «химическое равновесие». Перечислите его основные свойства.
2. Назовите количественную характеристику химического равновесия.
3. Перечислите способы выражения констант равновесия.
4. Какова связь между константами равновесия?
5. В чем состоит физический смысл константы равновесия.

6. Какова связь константы равновесия с термодинамическими функциями.
7. Условия смещения равновесия.

Задача 1.

- 1) К какому типу (по тепловому эффекту и агрегатному состоянию веществ) относятся реакции
 - a) $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{CaO}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(\text{тв})} \quad \Delta H < 0$
 - b) $\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \quad \Delta H > 0$
- 2) Куда сместится равновесие при увеличении давления, объема температуры (для реакции а). Запишите выражение константы равновесия для этой реакции
- 3) Какими изменениями давления и температуры концентраций реагентов и продуктов, можно увеличить выход конечного продукта. Запишите выражение константы равновесия для данной реакции.

Решение:



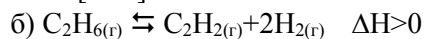
1) Реакция гетерогенная, экзотермическая.

2) $(\uparrow P) \rightarrow$, т.к. число молей газообразных веществ в левой части уравнения 1, в правой 0;

$\uparrow(V) \leftarrow$;

$\uparrow(t) \leftarrow$, т.к. реакция экзотермическая.

$$K = 1/[\text{CO}_2]$$



1) Реакция гомогенная, эндотермическая.

2) $\rightarrow(P \downarrow)$, т.к. слева 1 моль газообразных веществ, а справа 3 моль;

$\rightarrow(t) \uparrow$, т.к. реакция эндотермическая;

$\rightarrow(C(\text{C}_2\text{H}_6)) \uparrow$; $(C(\text{C}_2\text{H}_2)) \downarrow$; $(C(\text{H}_2)) \downarrow$

$$K = [\text{C}_2\text{H}_2] [\text{H}_2]^2 / [\text{C}_2\text{H}_6]$$

Кроме рассмотренного выше способа определения энергии Гиббса используют и другие приемы, например, уравнение Шварцмана-Темкина:

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - \Delta a M_0 - \Delta b M_1 - \Delta c M_2,$$

где $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ - суммы коэффициентов уравнений теплоемкости для реагентов и продуктов.

$$\Delta a = \sum a_{\text{пр}} - \sum a_{\text{исх}} \text{ и т.д.};$$

M_0, M_1, M_2 - интегралы Шварцмана-Темкина.

Константу равновесия реакции при заданных условиях можно определить по формуле:

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = -R \ln K_P.$$

Задача 2.

Вычислите энергию Гиббса реакции и ее константу равновесия в зависимости от температуры, приведенной в таблице, используя уравнение Шварцмана-Темкина.

Варианты

№	Уравнение реакции	T, К	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	a	b·10 ³	c·10 ⁶
1	2	3	4	5	6	7	8
1	$\text{C}_5\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$	800	-77,24; 52,28; 20,41	292,9; 219,4; 226,9	-54,39; 4,196; 3,305	545,8; 154,59 235,86	-307,7 -81,09 -117,6
2	$\text{C}_6\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_8$	900	-123,1; 52,28; 1,17	298,2; 219,4; 307,4	-51,72; 4,196; 2,54	598,8; 154,59 344,9	-230,0 -81,09 -191,3

3	C_4H_8	$H_2 + C_4H_6$	900	1,17; 0; 111,9	307,4; 130,6; 278,7	2,54; 27,28; -2,96	344,9; 3,26; 340,08	-191,3 0,502; -223,7
4	C_5H_{12}	$C_2H_4 + C_3H_8$	700	-146,4; 52,28; -103,9	348,4; 219,4; 269,9	1,44; 4,196; -4,8	476,5; 154,59 307,3	-250,4 -81,09 -160,2
5	C_6H_{12}	$C_2H_6 + C_4H_6$	700	-123,1; -84,67; 111,9	298,2; 229,5; 278,7	-51,72; 4,494; -2,96	598,2; 182,26 340,08	-230,0 -74,86 -223,7
6	C_5H_{12}	$C_3H_6 + C_2H_6$	600	-146,4; 20,41; -84,67	348,4; 226,9; 229,5	1,44; 3,305; 4,494	476,5; 235,86 182,26	-250,4 -117,6 -74,86
7	C_7H_{16}	$C_4H_8 + C_3H_8$	500	-187,82; 1,17; -103,9	425,3; 307,4; 269,9	5,02; 2,54; -4,8	653,76 344,9; 307,3	-348,7 -191,3 -160,2
8	C_5H_{12}	$CH_4 + C_4H_8$	500	-146,4; -74,85; 1,17	348,4; 186,19; 307,4	1,44; 17,45; 2,54	476,5; 60,46; 344,9	-250,4 -1,117 -191,3
9	CH_3OH	$CHOH + H_2$	400	-201,2; -115,9; 0	239,7; 218,8; 130,6	15,28; 18,82; 27,28	105,2; 58,38; 3,26	-31,04 -15,61 0,502

Интегралы Шварцмана-Темкина

М-интеграл	М-интеграл при разной температуре						
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К	900 К
M_0	0,000	0,0392	0,1133	0,1962	0,2794	0,3597	0,4361
$M_1 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,0130	0,0407	0,0759	0,1153	0,1574	0,2012
$M_2 \cdot 10^{-6}$	0,000	0,0043	0,0149	0,0303	0,0498	0,0733	0,1004

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №6. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Химическая термодинамика дает информацию о состоянии системы только в условиях равновесия. Между тем для решения многих задач химической технологии необходимо знать закономерности, определяющие протекание процесса в пространстве и во времени. На это направлен кинетический метод исследования.

Химическая кинетика изучает скорость химических реакций и ее зависимость от различных факторов (Т, С, Р, тип растворителя).

Скорость превращения любого вещества при гомогенных процессах определяется как производная количества вещества во времени в единице реакционного объема:

$$r_i = \frac{dn_i}{Vdt} \quad (1.1)$$

Размерность скорости для гомогенных реакций: $\left[\frac{\text{моль(кмоль)}}{\text{л(м}^3\text{)} \cdot \text{с(мин, ч)}} \right]$.

В частном случае постоянства реакционного объема его можно ввести под знак дифференциала и получить концентрационное выражение скорости превращения вещества:

$$r_i = \left(\frac{dC_i}{dt} \right)_{V=\text{const}} \quad (1.2)$$

Для гетерогенно-каталитических процессов, где химические процессы протекают на поверхности катализатора, которая в большинстве случаев неизвестна, скорость превращения вещества обычно относят к единице массы катализатора (m_k):

$$r_i = \frac{dn_i}{m_k dt} \quad (1.3)$$

Размерность скорости для гетерогенно-каталитических процессов: $\left[\frac{\text{моль(кмоль)}}{g_k(\text{кг}_k) \cdot \text{с(мин, ч)}} \right]$.

Оба предыдущих определения скоростей превращения веществ относятся к периодическим условиям, когда количество их изменяется во времени. При непрерывных процессах в стационарных условиях скорость превращения веществ находят как производные их мольных потоков по реакционному объему (для гомогенных реакций) или по массе катализатора (для гетерогенно-каталитических реакций):

$$r_i = \frac{dF_i}{dV} \quad (1.4)$$

$$r_i = \frac{dF_i}{dm_k} \quad (1.5)$$

$$F_i = \frac{a_i}{t} \quad (1.6)$$

где t – время подачи или выведения из реактора n_i молей.

Для каждой простой реакции справедливо соотношение:

$$\nu_A A + \nu_Y Y \rightarrow \nu_B B + \nu_Z Z$$

$$\frac{n_A - n_{A,o}}{\nu_A} = \frac{n_B - n_{B,o}}{\nu_B} = \frac{n_i - n_{i,o}}{\nu_i} = n \quad (1.7)$$

$$\frac{F_A - F_{A,o}}{\nu_A} = \frac{F_B - F_{B,o}}{\nu_B} = \frac{F_i - F_{i,o}}{\nu_i} = F \quad (1.8)$$

где n , F – полнота реакции (инвариантна и положительна относительно участников реакции);

n_i , n_{i0} ; F_i , F_{i0} – моли или мольные потоки веществ в любой момент реакции и в исходной смеси.

Эти равенства справедливы при условии, что стехиометрические коэффициенты расходуемых веществ берутся со знаком минус, а для образующихся – со знаком плюс.

Представим эти выражения в дифференциальной форме:

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_i}{\nu_i} = dn \quad (1.9)$$

$$\frac{dF_A}{\nu_A} = \frac{dF_B}{\nu_B} = \frac{dF_i}{\nu_i} = dF \quad (1.10)$$

Разделив эти равенства на $Vdt, m_K dt, dV$ или dm_K , получим:

$$\frac{r_A}{\nu_A} = \frac{r_B}{\nu_B} = \frac{r_i}{\nu_i} = r \quad (1.11)$$

В отличие от скорости превращения веществ r_i , величина r инвариантна (неизменна) относительно участников реакции и всегда положительна. Это и есть скорость химической реакции, связанная со скоростью превращения веществ при простых реакциях соотношением:

$$r_i = \nu_i r \quad (1.12)$$

из которого видно, что скорость превращения расходуемых веществ (реагентов) отрицательна, а скорость образования продуктов положительна.

В сложных системах реакций каждое вещество может расходоваться по нескольким простым реакциям, тогда общая скорость его превращения:

$$r_i = \sum \nu_{ij} r_j \quad (1.13)$$

где ν_{ij} - стехиометрический коэффициент вещества i при простой реакции j , взятый с соответствующим знаком.

С точки зрения механизма все реакции делятся на элементарные и неэлементарные. Первые в отличие от вторых протекают в одну необратимую стадию без образования каких-либо промежуточных частиц или комплексов. К элементарным реакциям полностью применим закон действующих масс, и их скорость пропорциональна концентрации каждого реагента в степени, равной его стехиометрическому коэффициенту. По числу молекул, принимающих участие в элементарном акте, такие реакции бывают моно-, би- и (очень редко) тримолекулярными.

Порядок реакции равен показателю степени, в которой концентрация вещества входит в кинетическое уравнение, а суммарный порядок равен сумме этих показателей. Понятие "порядок реакции" не следует отождествлять с молекулярностью. Под молекулярностью понимают число молекул, участвующих в элементарном акте реакции. Порядок реакции не учитывает молекулы растворителя, т.к. они находятся в большом избытке, но в элементарном акте они могут участвовать. Для элементарных реакций порядок, молекулярность и стехиометрические коэффициенты совпадают.

Для реакций 1-го порядка (типа $A \rightarrow X$) скорость пропорциональна 1-й степени концентрации реагента:

$$r = kC \quad (1.14)$$

Для реакций 2-го порядка скорость пропорциональна концентрации реагента во 2-й степени, если реагирующее вещество одно ($2A \rightarrow X$):

$$r = kC^2 \quad (1.15)$$

или произведению концентраций двух реагирующих веществ ($2A + B \rightarrow X$):

$$r = kC_A^2 \cdot C_B \quad (1.16)$$

Это реакция 2-го порядка по отношению к реагенту A и 1-го по отношению к B , а суммарный порядок реакции является 3-им.

Величина k в выражении

$$r = kC_A^{\nu_a} C_B^{\nu_b} \quad (1.17)$$

называется константой скорости реакции. Она служит для сравнения скорости различных реакций. Если концентрации всех реагентов равны единице, константа равна скорости реакции. k для реакций 1-го порядка измеряется в $[c^{-1}]$, а 2-го в $[л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}]$. В формуле скорости ν_a и ν_b - стехиометрические коэффициенты. Эта формула используется в случае элементарных реакций

(простых), а в сложных (неэлементарных) применяются коэффициенты ν_α и ν_β , которые не совпадают с ν_a и ν_b . Их находят экспериментально.

Если в реакции образуются промежуточные продукты, ее скорость равна алгебраической сумме скоростей промежуточных реакций.

Функциональная зависимость скорости реакции от условий протекания (C,T) называется кинетическим уравнением:

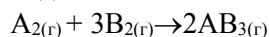
$$r = k(T) f(C) \quad (1.18)$$

где $f(C)$ определяется типом и механизмом реакции. $f(C) = C^n$, где n – порядок реакции;
 $k(T)$ – константа скорости реакции, зависящая от температуры.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Что является предметом изучения химической кинетики?
2. Чем определяется скорость превращения любого вещества при гомогенных процессах?
3. Чем определяется скорость превращения вещества при гетерогенно-каталитических процессах?
4. Как определить скорость превращения веществ при непрерывных условиях?
5. Как связана скорость химической реакции со скоростью превращения веществ?
6. В чем отличие элементарных и неэлементарных реакций?
7. Тождественны ли понятия «порядок реакции» и «молекулярность»?
8. Дайте определение константы скорости реакции.
9. Каково влияние концентрации реагентов и температуры на скорость реакции?
10. Опишите механизм образования активированного переходного комплекса.
11. Что такое энергия активации элементарной реакции?
12. Объясните влияние катализатора на скорость реакции.
13. Что называют селективностью реакции?
14. Что такое интегральная селективность реакции?
15. Дайте определение дифференциальной селективности.
16. Как связана селективность с механизмом и кинетикой реакции?

Задача 1.



- 1) К какому типу относится эта реакция?
- 2) Запишите выражение для скорости прямой и обратной реакции.
- 3) Как изменится скорость прямой реакции при увеличении концентрации вещества B_2 в 2 раза?
- 4) Как изменится скорость прямой и обратной реакций при увеличении давления в системе в 3 раза?

Решение:

1) Все реагирующие вещества газы. Между реагирующими газами нет поверхности раздела → Реакция гомогенная.

$$2) \quad v_0 \rightarrow = k_1 \times C(A_2) \times C^3(B_2); \quad v_0 \leftarrow = k_2 \times C^2(AB_3)$$

3) После увеличения концентрации вещества В она стала равна $2B_2$.

Подставим эту величину в выражение для скорости прямой реакции:

$$v_1 \rightarrow = k_1 \times C(A_2) \times (2C(B_2))^3 = 8 k_1 \times C(A_2) \times C^3(B_2) = 8 v_0 \rightarrow$$

Вывод: скорость реакции увеличится в 8 раз.

4) При увеличении давления в системе концентрации каждого газообразного вещества также увеличатся в 3 раза. Запишем выражения скорости прямой и обратной реакции после изменения условия:

$$v_1 \rightarrow = k_1 \times 3C(A_2) \times (3C(B_2))^3 = 81 k_1 \times C(A_2) \times C^3(B_2);$$

$$v_1 \leftarrow = k_2 \times C^2(AB_3) = k_2 \times (3C(AB_3))^2 = 9 k_2 \times C^2(AB_3)$$

$$v_1 \rightarrow / v_1 \leftarrow = 81/9 = 9$$

Вывод: при увеличении давления в 3 раза скорость прямой реакции увеличится в 81 раз, а обратной в 9 раз. После увеличения давления скорость прямой реакции стала в 9 раз выше, чем обратной. Следовательно, увеличение давления благоприятно для протекания прямой реакции.

Задача 2.

- 1) Укажите тип реакции.
- 2) Во сколько раз изменится скорость прямой реакции по сравнению с обратной при увеличении объема в системе в 2 раза?
- 3) При увеличении объема в 2 раза (уменьшение давления) концентрации газообразных и жидких реагирующих веществ также уменьшатся в 2 раза.

Решение:

- 1) В реакции участвуют твердые и газообразные вещества. Между веществами есть поверхность раздела → Реакция гетерогенная.

$\Delta H > 0$ реакция эндотермическая протекает с поглощением тепла.

- 2) Выражение для скорости прямой и обратной реакции до изменения условий:

$$v_0^{\rightarrow} = k_1 \times C(\text{AO}); \quad v_0^{\leftarrow} = k_2 \times C(\text{H}_2\text{O})$$

- 3) После изменения условий:

$$v_1^{\rightarrow} = k_1 \times C(\text{AO})/2; \quad v_1^{\rightarrow} = 0,5 v_0^{\rightarrow}$$

$$v_1^{\leftarrow} = k_2 \times C(\text{H}_2\text{O})/2 = 0,5 v_0^{\leftarrow}$$

$$v_1^{\rightarrow} / v_1^{\leftarrow} = 0,5 v_0^{\rightarrow} / 0,5 v_0^{\leftarrow} = 1 \text{ соотношение скоростей не изменилось}$$

Вывод: скорости прямой и обратной реакций изменились в одно и тоже число раз. Для реакций, в которых число молей газообразных веществ одинаково изменение давления и объема изменяют скорости прямой и обратной реакций одинаково.

Задача 3.

Как изменится скорость прямой реакции при нагревании системы от 40°C до 70°C, если температурный коэффициент реакции равен 2?

Решение:

По правилу Вант-Гоффа $v_1 / v_2 = \gamma^{(t_2 - t_1)/10}$

$$v^{\rightarrow} / v^{\leftarrow} = 2^{(70 - 40)/10} = 2^3 = 8.$$

Ответ: скорость реакции увеличится в 8 раз.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №7. НАХОЖДЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Из кинетического уравнения следует, что основными факторами, влияющими на скорость реакции, являются концентрация реагентов и температура, соответственно изменяя эти параметры можно добиться ее ускорения.

Скорость пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Причем большее влияние на увеличение скорости реакции окажут реагенты с большим частным порядком ($2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$).

При повышении температуры скорость реакции растет, константа скорости увеличивается. На каждые 10 град. скорость возрастает в 2-4 раза (для реакций, имеющих температуру до 200 град.). В других случаях зависимость определяется уравнением Аррениуса:

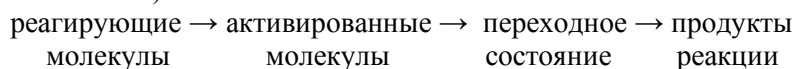
$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель;

E_a – энергия активации [Дж/моль].

Чтобы осуществилась реакция между двумя частицами (молекулами, атомами, ионами), они должны столкнуться. Число столкновений зависит от кинетической энергии частиц, и оно увеличивается с ростом температуры. Однако не каждое столкновение вызывает реакцию между частицами. В реакцию вступают только частицы, обладающие достаточной энергией – активированные частицы, способные преодолеть энергетический барьер. В результате столкновений частицы активируются, но не все. С повышением температуры увеличивается число тех столкновений, которые приводят к реакции.

При взаимодействии активированных молекул образуется активированный переходный комплекс (переходное состояние):



Время жизни переходного комплекса очень мало – около 10^{-12} с.

Процесс может быть изображен графически (рисунок 1), если отложить на оси абсцисс координату реакции, а на оси ординат изменение содержания свободной энергии системы ΔG . Понятие “координата реакции” означает кратчайший путь, по которому исходная система превращается в продукт с наименьшей затратой энергии.

На энергетической диаграмме реакции переходному состоянию отвечает максимум энергии системы, а разность между ней и энергией начального состояния равна тому энергетическому барьеру, который должны преодолеть реагенты. Эта разность и есть энергия активации элементарной реакции, а разность между начальной и конечной энергией равна энтальпии реакции ΔH . Очевидно, что для обратимых реакций существует соотношение:

$$E_{\text{эндо}} = E_{\text{экзо}} + \Delta H \quad (2.2)$$



Рисунок 1 - Энергетическая диаграмма элементарной реакции

Т.о., если снизить E_a , то можно увеличить скорость реакции. Снижение энергии активации происходит за счет изменения пути реакции. Этого достигают, используя катализаторы. На рисунке 2 показана энергетическая диаграмма обычной реакции 1 и протекающей в присутствии катализатора 2. На ней видно, что начальное и конечное состояние системы в присутствии катализатора и без него одинаковы. Катализатор не может изменить состояние химического равновесия, которое от пути реакции не зависит. Роль катализатора в том, чтобы изменить скорость достижения состояния равновесия. Причем катализатор способен увеличивать скорость только термодинамически возможных процессов. $E_a = E_{\text{макс.}} - E_{\text{н}}$



Рисунок 2 - Энергетическая диаграмма в присутствии катализатора

Связь механизма и кинетики реакции с селективностью

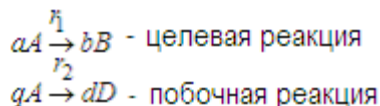
Важной характеристикой сложных реакций, имеющих более одного ключевого вещества, является селективность.

Селективность – доля (или процент) превращенного исходного реагента, израсходованная на образование данного продукта.

Селективность дает представление о направлениях превращения реагента, показывает долю полезно используемого сырья, важная характеристика катализаторов.

Различают интегральную и дифференциальную селективность.

Интегральная селективность (Φ_B) – отношение количества исходного реагента, превратившегося в целевой продукт, к общему количеству прореагировавшего исходного реагента.



$$\Phi_B = \frac{F_B}{F_{np}} \quad (3.1)$$

где F_B – количество реагента А в массовых единицах, прореагировавшего по целевой реакции (превратившегося в продукт В).

Сумма селективностей по всем направлениям равна 1.

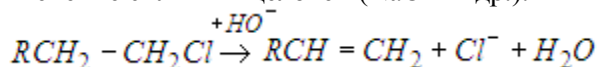
Дифференциальная селективность (φ) – отношения скорости образования целевого продукта к скорости расходования исходного реагента на образование всех продуктов процесса.

$$\varphi = \frac{r_1}{r_1 + r_2} \quad (3.2)$$

Следовательно, дифференциальная селективность непосредственно связана с кинетикой, а значит, и с механизмом протекающих реакций, от которых так или иначе зависит и интегральная селективность. В выражение для r_i входят концентрации или парциальные давления и константы скорости, т.о. кроме концентрационных факторов на селективность влияют соотношения констант скорости.

Благоприятное для селективности соотношение констант скоростей зависит кроме температуры от многих факторов. Важным является активность второго реагента или промежуточных частиц, непосредственно атакующих органическую молекулу. При этом наблюдается достаточно общее правило, состоящее в том, что с повышением их активности различие в константах скорости целевой побочной реакций уменьшается. Это объясняется тем, что более активный реагент менее избирателен при атаке разных молекул или разных положений у молекул.

Иллюстрацией вышесказанного является гидролиз хлорпроизводных. В реакциях отщепления второй реагент выступает в качестве основания, отщепляющего протон, поэтому высокой селективности отщепления способствует применение сильных щелочей (NaOH и др.).



В других реакциях, позволяющих изменять вид второго реагента, наблюдается сходная картина. Так, сульфирование можно проводить серной кислотой, олеумом и триоксидом серы, и в этом же порядке увеличения активности снижается селективность реакций. При кислотном катализе ряда процессов увеличение силы кислот-катализаторов ($H_3PO_4 < H_2SO_4 < SnCl_4 < FeCl_3 < AlCl_3$) также дает снижение селективности.

Т.о. рост селективности может быть обеспечен выбором подходящего растворителя, условий проведения реакции (газовая или жидкая фаза), а также использованием катализаторов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

Задача 1.

Для условий, приведенных в таблице выполните следующие задания:

- 1) запишите математическое выражение для скорости реакции.
- 2) вычислите начальную скорость реакции.
- 3) определите как изменится скорость при изменения условия, указанного в таблице.
- 4) во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры на 10⁰С, 20⁰С, 30⁰С, если температурный коэффициент равен 2.

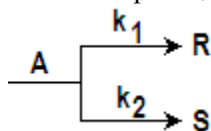
Варианты

№	Уравнение реакции	Заданные условия				Изменение условия
		Концентрации моль/л		t ⁰ С	(k), константа скорости	
		C1	C2			
1	2	3	4	5	6	7
1	H ₂ +I ₂ →2HI	0,04	0,5	508	0,16	Концентрацию H ₂ уменьшить до 0,5 моль
2	CO+H ₂ O→CO ₂ +H ₂	0,3	0,2	40	0,008	Концентрации СО увеличить до 1,2 моль, H ₂ O – до 0,6 моль
3	A+2B→C	0,3	0,5	100	0,4	Концентрацию вещества А увеличить на 0,1 моль
4	2A(г)+B(г)→C(г)+D(г)	0,6	0,8	200	5×10 ⁻⁹	Увеличить общее давление в 2 раза
5	A+B→C	0,2	0,4	100	6×10 ⁻⁴	Концентрации реагентов увеличить в 2 раза
6	H ₂ +Br ₂ →2HBr	0,03	0,03	224	4×10 ⁻⁴	Уменьшить объем газовой смеси в 3 раза
7	2N ₂ O→2N ₂ +O ₂	1,75	-	978	977	Увеличить давление в 2 раза
8	C ₂ H ₅ ONa+CH ₃ I→ CH ₃ OCH ₃ +NaI	1	0,87	30	3,125	Концентрацию реагентов увеличить в 2 раза
1	2	3	4	5	6	7
9	CH ₃ COOC ₂ H ₅ +NaOH→CH ₃ COONa+ C ₂ H ₅ OH	0,95	0,95	44,9	21,65	Концентрация эфира стала равна 0,04 моль/л
10	2HCOH+NaOH→ HCOONa+CH ₃ OH	0,5	0,5	50	5×10 ⁻⁹	Концентрация щелочи стала равна 0,3 моль/л
11	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ +H ₂ O→ C ₆ H ₁₂ O ₆ + C ₆ H ₁₂ O ₆	1,85	1,85	25	0,765	Концентрация сахарозы стала равна 1 моль/л
12	CO+Cl ₂ →COCl ₂	1,0	1,0	25	0,151	Увеличить объем газовой смеси в 3 раза
13	HCHO+H ₂ O ₂ →HCOOH+H ₂ O	1,0	1,0	60	0,754	Прореагировало 90% реагентов
14	CH ₃ COOCH ₃ +NaOH→ CH ₃ COONa+CH ₃ OH	0,01	0,01	25	11,6	Прореагировало 50% реагентов
15	A(г)+2B(г)→C(г)+D(г)	0,8	0,6	200	5×10 ⁻⁹	Увеличить общее давление в 4 раза

16	$2A+B \rightarrow C$	0,4	0,2	100	6×10^{-4}	Концентрации реагентов увеличить в 3 раза
17	$C_2H_5ONa + CH_3I \rightarrow CH_3OCH_3 + NaI$	0,87	1,0	30	3,125	Концентрацию реагентов увеличить в 3 раза
18	$A + 2B \rightarrow C$	0,5	0,3	100	0,4	Концентрацию вещества В увеличить на 0,1 моль
19	$HCHO + H_2O_2 \rightarrow HCOOH + H_2O$	1,0	2,0	80	0,803	Прореагировало 70% реагентов
20	$2HCOH + NaOH \rightarrow HCOONa + CH_3OH$	0,3	0,3	50	5×10^{-9}	Концентрация щелочи стала равна 0,5 моль/л

Задача 2.

При постоянной температуре протекает параллельная реакция



с константами скоростей k_1 и k_2 . Перед началом реакции концентрации веществ равны C_{A0} , C_{R0} и C_{S0} . Причем $C_{R0} = C_{S0} = 0$.

Определите скорость и степень превращения реагента А, а также селективность по продукту R в момент времени, равный t .

Примечание:

Развитие реакции во времени описывается уравнением:

$$r_i = \frac{dC_i}{dt}.$$

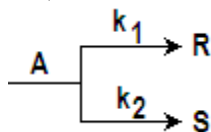
Скорость превращения i -го вещества в сложной реакции равна:

$$r_i = \sum \nu_{ij} r_j.$$

Для реакций первого порядка скорость пропорциональна 1-й степени концентрации реагента:

$$r_i = kC_i.$$

Таким образом, для параллельной реакции



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot C_A.$$

Если проинтегрировать это выражение, то получим что:

$$C_A = C_0 \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t}.$$

Получим выражение для нахождения скорости превращения реагента А:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot C_{A0} \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t}.$$

Селективность по продукту R в момент времени, равный t :

$$\varphi_R(S_R) = \frac{r_1}{r_1 + r_2},$$

$$\varphi_R = \frac{k_1 \cdot [1 - e^{-(k_1+k_2) \cdot t}]}{(k_1 + k_2) \cdot X_A}.$$

Степень превращения вещества А:

$$X_A = \frac{(C_{A0} - C_A)}{C_{A0}} = 1 - e^{-(k_1+k_2) \cdot t}.$$

Варианты

№	Константа скорости $k_1, \text{с}^{-1}$	Константа скорости $k_2,$ с^{-1}	Начальная концентрация вещества А, $C_{A0}, \text{кмоль/м}^3$	Время t, с
1	10^{-4}	10^{-2}	7,8	420
2	10^{-3}	10^{-2}	8,3	360
3	10^{-2}	10^{-1}	3,4	170
4	10^{-5}	10^{-3}	4,6	280
5	10^{-6}	10^{-3}	6,1	350
6	10^{-2}	10^{-1}	8,5	480
7	10^{-7}	10^{-2}	4,8	160
8	10^{-3}	10^{-2}	9,0	500
9	10^{-4}	10^{-3}	5,6	263

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №8. ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

В результате первичной перегонки нефти из нее в виде отдельных фракций удастся выделить вещества, которые в ней уже присутствовали. Применение же деструктивных методов позволяет получать новые вещества, необходимые для различных отраслей хозяйства. В зависимости от условий и назначения процессы термической переработки делят на термический крекинг, пиролиз, коксование.

Для описания термических превращений используют радикально-цепной механизм. Радикальные реакции занимают важное место и в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза. К ним принадлежат многие реакции хлорирования, окисления, полимеризации и др.

Реакции с участием радикалов часто протекают в газовой фазе; горение любого органического соединения – почти всегда радикальная реакция, а окислительное расщепление алканов в двигателях внутреннего сгорания является наиболее широко распространенной химической реакцией. Радикальные реакции протекают также и в растворе, особенно, если они проводятся в неполярных растворителях и если они катализируются светом или веществами, способными разлагаться с образованием радикалов, например органическими пероксидами.

Радикально-цепной механизм включает: иницирование цепи, ее продолжение и обрыв.

Зарождение цепи

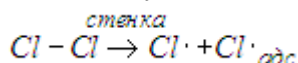
Первоначальное образование свободных радикалов происходит обычно при гомолитическом разрыве какой-либо связи в молекуле. Так как энергии связей часто достаточно велики, то для их разрыва необходим подвод энергии извне в виде тепла или излучения. Рассмотрим способы иницирования цепи.

Термическое зарождение цепи

В этом случае энергия, необходимая для разрыва связей в молекуле одного из реагентов, подводится в виде тепла (термическое окисление, крекинг).

В молекулах углеводородов наименее прочной является С—С-связь (360 кДж/моль), которая рвется в первую очередь (С—Н – 412 кДж/моль). Связи С—С в циклоалканах несколько менее прочны, чем в н-алканах. В аренах связи прочнее, чем в алканах, а связи, сопряженные с ароматическим кольцом, ослаблены. Сопряжение с кольцом понижает прочность связи примерно, как и сопряжение с двойной связью.

Гомолитическому разрыву связей нередко способствуют факторы, ведущие к снижению энергии активации за счет одновременного выделения энергии при взаимодействии образующегося радикала с другим веществом. Такое влияние оказывает, например, стенка сосуда или иные твердые поверхности, которые способны адсорбировать второй радикал и осуществлять гетерогенное зарождение цепи:

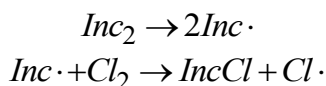


Химическое иницирование цепи

Инициаторами называют вещества, способные расщепляться с образованием реакционно-способных радикалов или атомов при более низкой температуре, чем сами реагенты. Вводя инициаторы в реакционную массу, можно существенно ускорить зарождение цепи и провести процесс при более низкой температуре, что имеет большое значение для процессов, в которых исходные вещества либо продукты термически нестабильны.

Инициаторами могут служить органические пероксикислоты RCOOOH, гидропероксиды ROOH, водород. Все инициаторы распадаются с достаточной скоростью в определенной области температур, например: трет-бутилпероксид $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ при 150 °С. Очевидно, что те же температуры нужно использовать при проведении реакций, иницируемых этими соединениями.

При зарождении цепи в присутствии инициаторов Inc₂ вначале образуется специфический для каждого из них радикал, который быстро взаимодействует с одним из реагентов и дает радикал, ведущий дальнейшую цепь, например:



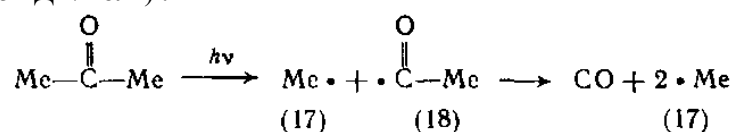
Более медленной является первая стадия, поэтому скорость зарождения цепи при помощи инициаторов определяется скоростью их распада. Не все образующиеся радикалы принимают участие в последующем иницировании цепи: часть их гибнет уже в момент распада молекулы инициатора, и,

кроме того, наблюдается разложение инициатора под действием других радикалов, не приводящее к образованию новых радикалов. В отличие от катализаторов инициаторы во время реакции расходуются, и их концентрация постепенно уменьшается. Образующиеся при распаде частицы превращаются затем в стабильные вещества, которые содержатся в продуктах реакции в виде примесей.

Реакции фотолиза и радиоллиза

При облучении УФ-светом или другими видами излучений (рентгеновским, γ -лучами) молекулы под влиянием поглощенных ими квантов энергии переходят в возбужденное состояние. При достаточно большой энергии кванта происходит разрыв связей и образование свободных радикалов. Поскольку возбуждение молекулы происходит под влиянием не температуры, а внешнего источника энергии, скорость распада вообще не зависит от температуры, а определяется интенсивностью облучения. В этом состоит большое преимущество фото- и радиационно-химических способов проведения реакций, вполне осуществимых при низких температурах.

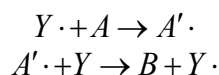
При фотолизе преимущественно рвутся те связи, которых больше в единице объема, или же связи, занимающие в молекуле периферийное положение, например C—H в молекуле углеводородов (например хлорирование алканов). Так, ацетон в газовой фазе разлагается под действием света с длиной волны ≈ 320 нм ($h\nu = 375$ кДж/моль) :



Разложение происходит потому, что карбонильные соединения поглощают излучение именно в этой области. При фотохимическом разложении ацетона сначала образуются радикалы, затем последний из них самопроизвольно разлагается с образованием метильного радикала и устойчивой частицы CO.

Продолжение и обрыв цепи

Образовавшийся при зарождении цепи свободный радикал, обладая высокой реакционной способностью, начинает цепь превращений, ведущих к образованию продуктов реакции. Эта цепь складывается из элементарных стадий радикального замещения, расщепления или присоединения, специфичных для каждой конкретной реакции.

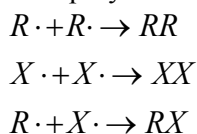


Во второй реакции образовался тот же свободный радикал $Y\cdot$, с которого началось превращение. Благодаря этому последовательность элементарных реакций может повториться вновь, пока свободный радикал не исчезнет по той или иной причине. Таким образом, и осуществляется цепной процесс, в котором один радикал, образовавшийся на стадии зарождения цепи, приводит к образованию многих молекул продукта В.

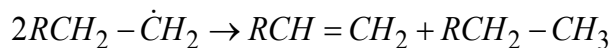
Совокупность элементарных стадий (например, написанная выше), в результате которой образуется радикал, начинавший цепь, называется ее *звеном*. Число повторяющихся звеньев, составляющих цепь, называют ее *длиной*. В разных реакциях длина цепи меняется от нескольких единиц или десятков до многих тысяч. По этой причине уже небольшое количество инициатора или поглощенных при облучении квантов энергии ведет к образованию большого количества продуктов, что является одним из доказательств цепного механизма процесса.

Обрыв цепи ведет к исчезновению свободного радикала или по крайней мере к превращению его в более стабильный радикал, не способный к продолжению цепи. По отношению к радикалам реакции обрыва могут быть моно- или бимолекулярными, в соответствии с чем различают линейный и квадратичный обрывы цепи.

При *квадратичном обрыве* цепи в результате бимолекулярного взаимодействия двух радикалов их свободные электроны взаимно спариваются и образуются молекулярные продукты:



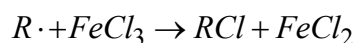
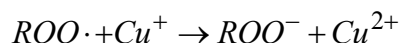
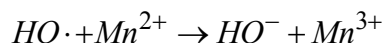
Реакцию, при которой связываются два разных радикала, называют *перекрестным обрывом*. Все они обратны гомолитическому расщеплению молекулы и представляют собой процессы рекомбинации свободных радикалов. Иногда квадратичный обрыв происходит также путем диспропорционирования углеводородных радикалов с образованием молекул олефина и парафина:



Квадратичный обрыв цепи особенно характерен для жидкофазных и низкотемпературных процессов, когда концентрация радикалов и вероятность их столкновения достаточно велики.

Линейный обрыв цепи, мономолекулярный в отношении активных радикалов, ведущих цепь, осуществляется разными путями. Один из них, часто встречающийся при газофазных реакциях, состоит в обрыве цепи на стенке сосуда или другой твердой поверхности.

Большей частью линейный обрыв происходит на ингибиторах, т. е. веществах, способных выводить активные радикалы из цепного процесса. Одни ингибиторы, к которым относятся соли металлов переменной валентности (Cu^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+}), превращают радикалы в ионы за счет окислительно-восстановительных реакций:



Другие ингибиторы — наиболее распространенные — дают вначале неактивные радикалы и далее молекулярные продукты. К ним относятся многие амины, фенолы, органические соединения серы. Более того, ингибирующее действие нередко оказывают соединения других классов (изопарафины, ароматические углеводороды), которые дают более стабильные радикалы, чем участвующие в данной цепи реакции. Из этого становится ясной первостепенная важность степени чистоты исходных веществ для проведения радикально-цепных реакций, так как наличие ингибирующих примесей ведет к преждевременному обрыву цепи и замедлению процесса.

Основные типы реакций радикалов

Реакции замещения (отрыв атома водорода)

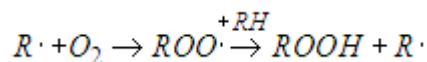
Для реакций замещения характерно вовлечение в цепь органического вещества за счет бимолекулярной реакции его со свободными радикалами, которые всегда атакуют периферийные атомы молекулы, обычно атомы водорода. Поэтому большинство этих реакций состоит в замещении водорода органических веществ на те или иные функциональные группы.



Общее правило радикального замещения: преимущественно замещаются те атомы водорода, при отрыве которых образуются наиболее стабильные радикалы (третичный > вторичный > первичный), или те, для которых энергия связи наименьшая. Отсюда следует малая вероятность радикальных реакций по связям O - H или N - H, энергия разрыва которых превышает 400 кДж/моль. С другой стороны, вещества, имеющие в молекуле разные атомы водорода, обычно образуют смеси изомеров.

В процессах галогенирования разные атомы галогенов проявляют разную избирательность при атаке атомов водорода, зависящую от активности галогена; чем реакционноспособнее атом галогена, тем менее избирательно он атакует те или иные положения молекулы (наименьшую избирательность реакции с активным фтором и наибольшую — с бромом).

Сложнее протекают процессы окисления. Например, образование гидропероксидов состоит из двух элементарных стадий:

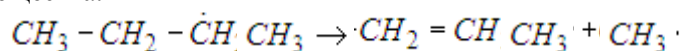


из которых лимитирующая - вторая, в связи с чем пероксидный радикал $ROO\cdot$ обычно преобладает в смеси, и обрыв цепи происходит на нем. Пероксидный радикал менее реакционноспособен по сравнению с атомом хлора, что обуславливает большую избирательность окисления по сравнению с хлорированием. Из гидропероксидов получают спирты и кетоны.

Для ускорения процессов жидкофазного окисления используют каталитические добавки солей или комплексов металлов переменной валентности (Co, Mn, Cu и др.), роль которых заключается в образовании свободных радикалов.

Реакции расщепления

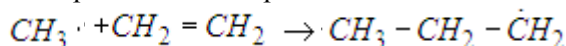
Акт расщепления всегда происходит с образованием свободных радикалов и ненасыщенных молекул органического вещества.



Реакции присоединения

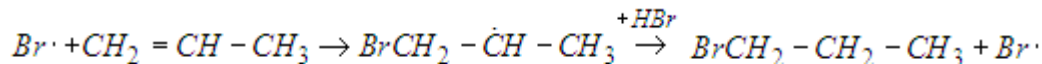
Реакции присоединения к связи C=C образуют наиболее важную группу реакций с участием радикалов.

Присоединение радикалов происходит по кратной связи.

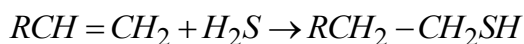


В случае несимметричного олефина радикал, первично атакующий ненасыщенный атом углерода, присоединяется таким образом, что промежуточно образуется наиболее стабильный из возможных радикалов (третичный > вторичный > первичный). Это *правило радикального присоединения* аналогично сформулированному ранее для радикального замещения.

Особое значение имеют также реакции присоединения галогенов и галогеноводородов. При радикально-цепном гидробромировании пропилена первично присоединяется по двойной связи не водород, а бром:



Следовательно, HBr присоединяется против правила Марковникова, образуя н-пропилбромид. Подобно этому к олефинам присоединяется сероводород, дающий первичные меркаптаны:



В большинстве реакций радикального присоединения из двух стадий продолжения цепи лимитирующей является вторая, так как энергетически она наименее выгодна. Это означает, что концентрация участвующего в ней радикала больше, чем концентрация второго, и обрыв цепи происходит именно на нем. От этого зависит и реакционная способность олефинов при радикальном присоединении. Действительно, при наличии в олефине электронодонорных заместителей промежуточный радикал стабилизируется ими и оказывается менее реакционноспособным при второй, лимитирующей стадии продолжения цепи. Так особенно медленно реагируют по радикальному механизму изоолефины и стирол, промежуточные радикалы которых сильно стабилизированы за счет эффектов сопряжения и сверхсопряжения.

Особое внимание привлекает винильная полимеризация.

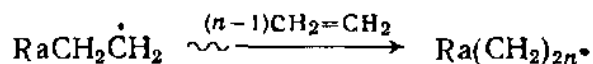
Эта реакция была предметом многих теоретических исследований и изучения механизма главным образом вследствие технического значения тех полимеров, которые образуются в ходе полимеризации. Подобно другим рассмотренным выше радикальным реакциям, она включает три стадии: иницирование, рост цепи и прекращение реакции (обрыв цепи).

Иницирование:

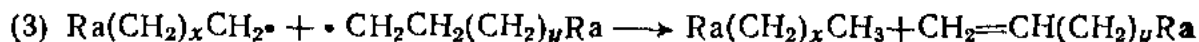
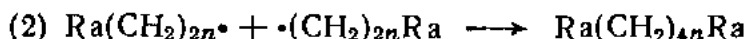
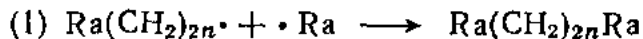
(1) Образование инициатора $\text{Ra} \cdot$, например, из пероксидов.



Рост цепи:



Обрыв цепи:



Рост цепи обычно идет очень быстро. Мономерные алканы могут реагировать с кислородом воздуха с образованием пероксидов, которые легко распадаются до соответствующих радикалов, вызывающих автоиницирование и называемых инициаторами. Поэтому для стабилизации мономера при хранении к нему добавляют небольшое количество ингибитора, например хинона. Для последующей полимеризации необходимо добавить достаточное количество радикального инициатора, чтобы «насытить» ингибитор, перед тем как начнется полимеризация. Именно этим объясняется наличие индукционного периода, часто наблюдаемого при проведении процесса полимеризации.

Радикальные инициаторы не являются, строго говоря, катализаторами (хотя их часто именно так и называют), поскольку каждый радикал, инициирующий рост полимерной цепи, необратимо

15. Назовите способы управления радикально-цепными реакциями.
16. Распишите предполагаемый механизм термического расщепления н-бутана.
17. На примере процесса пиролиза объясните, как влияет стадия обрыва цепной реакции на конечный выход продуктов.
18. Опишите влияние температуры, давления и времени на процесс пиролиза.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №9. ОСНОВЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора катализ может быть гомо- и гетерогенным. Если реагенты и катализатор находятся в одной фазе (газовая смесь или раствор), то осуществляется *гомогенный катализ*. Если реагенты (газ или жидкость) плохо растворимы в жидком катализаторе имеются две фазы, то, хотя реакция осуществляется гомогенно, в одной из соприкасающихся фаз, она является *гетерофазной*. При *гетерогенном катализе* катализатор – твердое вещество, а реагенты – жидкие или газообразные вещества. Реакция в этом случае протекает на поверхности катализатора. Гетерогенный катализ распространен в нефтеперерабатывающей промышленности значительно шире, чем гомогенный.

С помощью гетерогенного катализа в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза осуществляются процессы гидрирования и дегидрирования, многие реакции окисления, гидратации и дегидратации, алкилирования и т. д. Преимущества гетерогенного катализа перед гомогенным состоят в малом расходе катализатора на единицу количества продукта, в снижении или полном устранении токсичных сточных вод и расхода реагентов на промывку реакционной массы. Последнее обусловлено тем, что гетерогенный катализатор, находясь в твердом состоянии, легко отделяется от реакционной массы или вообще не уносится ею. Кроме того, в гетерогенном катализе нередко меньше коррозия аппаратуры, капитальные затраты и т. д.

Гомогенный катализ играет важную роль в технологии органического синтеза, особенно при жидкофазном хлорировании, алкилировании, окислении и при других многотоннажных процессах.

При большой эффективности гомогенному катализу присущи и недостатки: необходимость отделения (отмывки) катализатора от реакционной смеси, образование токсичных стоков, повышенный расход катализатора на единицу количества продукта, высокая стоимость, иногда коррозионная активность. В связи с этим намечается тенденция замены, где это возможно, гомогенных катализаторов на гетерогенные, а также их иммобилизация на твердых поверхностях.

По характеру химического взаимодействия катализатора с реагирующими веществами и промежуточных продуктов различают *кислотно-основные* и *окислительно-восстановительные* каталитические реакции и соответственно – катализаторы.

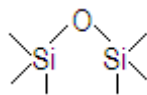
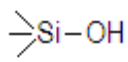
В **кислотно-основных реакциях** промежуточные активные частицы – ионы, катализатор инициирует их образование в результате передачи протонов от катализатора к реагенту или от реагента к катализатору. Катализаторами в этом случае являются кислоты (*кислотный катализ*) и основания (*основной катализ*).

В гомогенном катализе в качестве кислотных катализаторов в воде и водно-органических растворителях используются протонные кислоты (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 и др.), в неводных растворителях – апротонные кислоты (AlCl_3 , FeCl_3 и др.) или сверхкислоты (кислота Льюиса $\text{HF} - \text{SbF}_5$ наиболее сильная из всех известных кислот). В основном катализе применяются оксиды и гидроксиды щелочных металлов, третичные амины и т.д.

Как и в гомогенном катализе, кислотно-основный катализ на поверхности (гетерогенный) сводится к активированию реагента за счет кислотно-основного взаимодействия с кислотными или основными активными центрами поверхности.

Протонные (бренстедовские) и апротонные (льюисовские) активные центры имеются на ряде оксидных катализаторов (Al_2O_3 , SiO_2), алюмосиликатах и цеолитах.

Кристаллическая решетка SiO_2 состоит из соединенных вершинами тетраэдров. На ее

поверхности находятся два типа групп:  и . Первые малоактивны, а вторые обладают определенной кислотностью и способны действовать как протонные кислоты.

На $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, часто используемом в качестве катализатора и носителя, имеется несколько типов ОН-групп, различающихся окружением и протонной кислотностью, а также льюисовские активные центры, представляющие собой ион алюминия Al^{3+} с дефицитом электронов. При постепенном обезвоживании Al_2O_3 во время прокаливания число протонных центров снижается, а льюисовских, наоборот, увеличивается.

Два упомянутых типа активных центров имеются и в алюмосиликатах, но протонные центры их обладают большей кислотностью, чем на Al_2O_3 .

Цеолиты, используемые и как катализаторы, и как носители, отличаются высокой удельной поверхностью (400–800 м²/г) и особой структурой пор. Они являются алюмосиликатами общей формулы $(M_{2/n}O) Al_2O_3 \cdot MSiO_2 \cdot pH_2O$, где М – катион с зарядом n, М – модуль, равный мольному отношению SiO₂ к Al₂O₃. Цеолиты обладают кислотными центрами Бренстеда и Льюиса.

Из природных и синтетических цеолитов особый интерес в качестве катализаторов представляют морденит (М=10), цеолиты типов А (М= 1,9±0,9), Х (М = 2,5±0,5), Y (М = 3,0–6,0). Основные элементы структуры цеолитов – тетраэдрические группировки SiO₄ и AlO₄, соединенные общими атомами кислорода. Цеолиты применяют в качестве катализаторов крекинга и изомеризации. В процессе нагревания цеолитов при 500-600 °С в основном образуются Бренстедовские кислотные центры, а при более высоких температурах растет концентрация льюисовских центров, а бренстедовских снижается.

Изменением модуля, введением разных катионов металлов (MgX более кислый, чем CaX) достигается широкое варьирование кислотности и каталитических свойств цеолитов. Например, искусственно созданный цеолит типа ZCM-5 обладает высокой кислотностью, а по реакционной способности с парафиновыми УВ его можно отнести к сверхкислотам.

Таким образом, на оксидных и солевых катализаторах кислотного типа имеются бренстедовские и льюисовские кислотные центры разной силы. Их кислотность можно определить титрованием кислотных центров катализатора основанием (бутиламино) в присутствии разных индикаторов, как это делается для гомогенных кислот-катализаторов. По изменению окраски индикатора судят о наличии и количестве активных центров разной кислотности.

Полученные этим методом экспериментальные данные показывают, что кислотные центры алюмосиликатов и цеолитов обладают очень высокой кислотностью, сравнимой с сильными неорганическими кислотами. Кислотность Al₂O₃ как протонной кислоты оказывается значительно меньше.

В **окислительно-восстановительных реакциях** промежуточные активные частицы – радикалоподобные нейтральные образования и каталитическое воздействие связано с переходом электрона от молекулы катализатора к молекуле реагента и обратно. Эти реакции катализируются металлами и полупроводниками – оксидами, сульфидами и комплексными соединениями. Активными центрами таких катализаторов служат обычно атомы или катионы переходных металлов, у которых имеется незаполненная d-орбиталь. Эта орбиталь образует координационные связи с молекулами, являющимися донорами пары электронов. d-Орбиталь с неспаренным электроном действует как свободная валентность в значительной степени подобно свободному радикалу.

Сульфиды и оксиды металлов, как правило, обладают и окислительно-восстановительной, и кислотно-основной активностью, т. е. являются бифункциональными катализаторами.

Каталитические реакции, осуществляемые в нефтеперерабатывающей промышленности, относятся как к окислительно-восстановительным (гидрирование и дегидрирование), так и к кислотным (каталитический крекинг). Широко применяется *бифункциональный катализ* (изомеризация алканов, риформинг). Катализ основаниями в нефтеперерабатывающей промышленности не используется.

Основные каталитические процессы

Процессы **гидрирования** ароматических и ненасыщенных углеводородов являются важнейшими в многотоннажной органической технологии. Например, в мире производят бензол в количестве свыше 30 млн.т в год и около 20% идет на получение циклогексана ($C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$). Гидрирование обратимо и протекает с большим тепловым эффектом. Поэтому сдвигу равновесия вправо благоприятствует повышенное давление и умеренные температуры. Для проведения процесса используют металлические нанесенные катализаторы (Ni/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃), процесс идет, как правило, в газовой фазе при температуре 150-200°С, давлении до 5 МПа в полочном реакторе с несколькими неподвижными слоями катализатора. Циклогексан окисляют в циклогексанон и адипиновую кислоту – исходные мономеры для производства полиэфирных волокон.

Гидроочистка нефтяных фракций является важнейшим каталитическим процессом в нефтепереработке и нефтехимии, на который приходится около 33% мировой первичной переработки нефти. Гидроочистка – каталитический процесс переработки нефтяного сырья под давлением водорода, предназначенный для гидрирования гетероатомных (S, N, O) органических и металлоорганических соединений, а также ненасыщенных и частично конденсированных ароматических углеводородов. При этом гетероатомы образуют молекулярные соединения в виде H₂S, NH₃, H₂O. Олефины, диены, моно- и полициклические углеводороды переходят в насыщенные. В промышленности гидроочистке подвергают бензиновые фракции с целью подготовки для каталитического риформинга; керосиновые

фракции с целью получения малосернистого реактивного топлива, осветительного керосина и растворителей и т.д. Гидроочистку проводят при температуре 320-420 °С, давлении 2,5-5 МПа, в присутствии алюмокобальтмолибденовых (АКМ) или алюмоникельмолибденовых (АНМ) катализаторов. Эти катализаторы содержат 10-19% MoO_3 и 2-5% промоторов (CoO или NiO), нанесенных на оксид алюминия, который может быть модифицирован цеолитом или фтором.

Дегидрирование – химические процессы, протекающие с отщеплением атомов водорода от органического соединения. Обычно предназначено для получения непредельных соединений с одной или двумя двойными связями в молекуле. При этом обычно сохраняется первичное расположение атомов в цепи. Например, при каталитическом дегидрировании изобутана образуется изобутилен, который применяют для производства полиизобутилена – загущающая присадка к смазочным маслам, электроизоляционный материал, пропитка тканей и т.д. В настоящее время из изобутилена синтезируют (в реакции с метанолом) метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) – высокооктановый компонент бензина:

При дегидрировании используются алюмохромовые катализаторы (оксид хрома (III) нанесен на оксид алюминия и составляет от 10-20 до 40% масс. Промоторы – оксиды калия, магния, циркония и т.д. Для алюмохромового катализатора сильным каталитическим ядом является вода. Отравление водой обратимо и после ее удаления активность катализатора восстанавливается. Сернистые соединения также отравляют катализатор).

Изомеризация алканов служит для получения сырья промышленного органического синтеза, повышения октанового числа бензиновых фракций. Изомеризацией индивидуальных углеводородов бутана и пентана в промышленности получают соответственно изобутан и изопентан. Изобутан используется при алкилировании олефинов с целью получения алкилат-бензинов с высокими октановыми числами, а изопентан и изогексан – как компоненты автомобильного бензина. При дегидрировании изобутана и изопентана получают изобутилен и изопрен – исходные мономеры для получения различных полимерных материалов. Современные промышленные катализаторы парафиновых углеводородов являются бифункциональными системами, состоящих из металлов окислительно-восстановительного типа и носителя с кислотными свойствами. В качестве металлического компонента катализатора используются платина или палладий, носителя – фторированный или хлорированный оксид алюминия, алюмосиликаты. Высокотемпературная изомеризация проводится при 360-420 °С, под давлением водорода (для обеспечения постоянной скорости изомеризации) до 4 МПа на алюмоплатиновом катализаторе, промотированном фтором.

Риформинг – процесс, предназначенный для переработки бензиновых фракций (в основном прямогонных) под давлением водорода с целью получения высокооктановых автомобильных бензинов, ароматических углеводородов (бензола, толуола и др.) и водородсодержащего газа. Для получения автомобильных бензинов риформингу подвергаются бензиновые фракции, выкипающие в пределах 85-180 °С, бензола – 62-85 °С. Бензиновые фракции большинства нефтей содержат 60-70% парафиновых, 20-30% нафтеновых и 10-15% ароматических углеводородов. Октановые числа таких бензинов не превышают 40-50 ед. по моторным методам. Серу-, азот- и кислородсодержащие гетероатомные соединения способны дезактивировать катализатор риформинга. Сильным ядом для платины является оксид углерода. металлоорганические соединения свинца, меди, мышьяка также являются каталитическими ядами. В блоке установки риформинга предусмотрена гидроочистка сырья от гетероатомных соединений. Процесс риформинга проводится при повышенных температуре (490-540 °С) и давлении водорода (0,35-3,0 МПа). Используют алюмоплатиновые катализаторы – металлическую платину, нанесенную на поверхность оксида алюминия и обработанную хлористыми или фтористыми соединениями (содержание платины от 0,36 до 0,62%, галогенидов от 0,7 до 1,75%). При риформинге парафиновые УВ подвергаются дегидрированию, изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекингу. По мере проведения процесса риформинга происходит дезактивация катализатора. Главная причина – образование кокса на активных центрах катализатора. Кокс откладывается в виде чешуек из 3-4 слоев диаметром 2,0-2,5 нм и толщиной 0,5-0,6 нм. Регенерация катализатора проводится выжиганием отложившегося кокса (который может составлять до 20% от массы катализатора) путем многостадийного окисления молекулярным кислородом. Для этого катализатор продувают рециркулирующим газом, удаляя тяжелые углеводороды, затем поток водорода заменяют на поток азота, при температуре около 250 °С добавляют небольшое количество кислорода (0,5-0,6% об.), затем при 300-400 °С доводят до 10% об. После выжигания катализатор хлорируют в среде воздуха, содержащего 0,4-0,5% об. хлора (CCl_4). Это способствует уменьшению в катализаторе содержания свинца и др. металлов. В дальнейшем реактор продувается снова азотом, окисленную платину восстанавливают водородом до металла, и реактор вновь переключается на поток.

Механизмы и кинетика каталитических процессов

В гомогенных каталитических реакциях, катализируемых кислотами и основаниями в сильно полярных средах (сульфолан, нитробензол) основными промежуточными частицами являются карбокатионы и карбанионы. Механизм реакции во многом определяется химическими свойствами этих частиц.

Карбокатионы – это органические ионы с положительным зарядом, локализованным на атоме углерода. Карбокатионы – высокоактивные частицы, вступающие в реакции с очень большой скоростью, сравнимой со скоростью радикалов.

Карбокатионы как промежуточные активные частицы играют важную роль в синтезе различных органических соединений. По карбокатионному механизму протекают также гетеролитические реакции каталитического крекинга, риформинга, изомеризации, алкилирования УВ и др.

Карбокатионы, как и радикалы, подвергаются мономолекулярному распаду и бимолекулярным реакциям замещения и присоединения. Существенное различие в химических свойствах карбокатионов и радикалов – способность первых с большой скоростью изомеризоваться.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. В чем разница между гомогенным, гетерогенным и гетерофазным катализом?
2. В чем преимущества гетерогенного катализа?
3. Какой катализ называют кислотно-основным?
4. Приведите примеры катализаторов. Опишите их активные центры.
5. В чем особенность окислительно-восстановительного катализа?
6. Что называют бифункциональным катализом?
7. Охарактеризуйте процесс гидрирования и его катализаторы.
8. Для чего используют гидроочистку, какие при этом применяют катализаторы?
9. Дегидрирование и его катализаторы.
10. Назначение изомеризации и ее катализаторы.
11. Риформинг и его катализаторы.
12. Какую частицу называют карбокатионом?
13. Перечислите особенности изомеризации карбокатионов в результате переноса гидрид-иона и карбаниона.
14. Каковы закономерности распада карбокатионов?
15. Объясните механизм отрыва гидрид-иона от карбокатиона.
16. В чем состоит процесс передачи протона от карбокатиона молекуле алкена?
17. Перечислите стадии гетерогенно-каталитического процесса.
18. Охарактеризуйте внешне- и внутридиффузионные области проведения катализа.
19. В чем отличие внешне- и внутрикинетической области протекания катализа?
20. Чем определяется скорость катализа в сорбционной области?
21. Существуют ли строгие разграничения между областями протекания гетерогенного катализа?
22. Объясните механизм кислото-основного гетерогенного катализа на примере дегидрирования спиртов на Al_2O_3 .
23. Расскажите о гетерогенном катализе на переходных металлах и их соединениях.
24. Объясните механизм гетерогенного катализа реакций гидрирования-дегидрирования.
25. Расскажите о каталитическом крекинге и его катализаторах.
26. Опишите механизм каталитического крекинга.
27. В чем отличие механизма каталитического крекинга от термического?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников И.М., Винокуров В.А. Термодинамика физико-химических процессов. – М.: изд-во "Нефть и газ", 2005. – 472 с.
2. Магарил, Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: учеб. пособие / Р. З. Магарил. – М.: КДУ, 2008. – 280 с.
3. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс. – М.: Химия, 2000. – 176 с.
4. -Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: Учебник для вузов. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2005. – 912 с.
5. Общая химическая технология и основы промышленной экологии / Под ред. В.И. Ксензенко. – М.: Химия, 2001. – 378 с.
6. Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: Учебник для вузов. – М.: Химия, 1999. – 472 с.
7. Химико-технологические процессы. Теория и эксперимент / Ю.А. Комиссаров, М.В. Глебов, Л.С. Гордеев, Д.П. Вент. – М.: Химия, 1998. – 282 с.
8. Нейланд О.Я. Органическая химия.: Учебник для химических специальных вузов. – М.: Высшая школа, 1990 г. - 751 с.
9. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций: Справочное издание. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
10. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984. – 376 с.
11. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. – М.: Мир, 1981. – 448 с.
12. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – М.: Химия, 1979.- 384 с.
13. Расчеты химико-технологических процессов / Под ред. И.П. Мухленова. - Л.: Химия, 1982. – 247 с.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ»**

для студентов направления подготовки 18.04.01 Химическая технология
направленность (профиль) «Технология переработки нефти»

Ставрополь, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	55
Цели и задачи самостоятельной работы магистрантов	56
Виды самостоятельной работы магистрантов	56
Самостоятельное изучение теоретического материала	57
Самостоятельное выполнение заданий	58
Иные формы самостоятельной работы	58
Контроль самостоятельной работы магистрантов преподавателями	58
Критерии оценки результатов самостоятельной работы	59
Список рекомендуемой литературы	59

ВВЕДЕНИЕ

Целью изучения дисциплины «Теоретические основы химических превращений углеводородов» является формирование набора профессиональных компетенций ПК-1, ПК-2 выпускника магистратуры по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология направленность (профиль) «Технология переработки нефти».

Основные задачи изучения дисциплины:

- развитие знаний о роли, возможностях и областях применения специальных программных средств в химической технологии;
- формирование представлений о программных комплексах для технологических расчётов, моделирования технологических процессов, автоматизации процессов проектирования.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ МАГИСТРАНТОВ

Реализация образовательной программы подготовки магистрантов должна обеспечиваться доступом каждого обучающегося к библиотечным фондам и базам данных, формируемым по полному перечню дисциплин образовательной программы. Библиотека вуза должна иметь достаточное количество современных учебников и учебных пособий по всем циклам дисциплин и постоянно пополняться научной литературой и периодическими изданиями химико-технологического профиля. Во время самостоятельной подготовки обучающиеся должны быть обеспечены доступом к сети Интернет.

Объем времени, отведенный на внеаудиторную самостоятельную работу, находит отражение:

- в рабочем учебном плане – в целом по образовательной программе, по каждому блоку, по дисциплине (модулю);
- в рабочих программах учебных дисциплин (модулей) с распределением по разделам или конкретным темам.

Под самостоятельной работой магистрантов понимается планируемая учебная, учебно-исследовательская, а также научно-исследовательская работа, которая выполняется во внеаудиторное время по инициативе магистра или по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

Самостоятельная работа проводится с целью:

- систематизации и закрепления полученных теоретических знаний и практических умений обучающихся;
- углубления и расширения теоретических знаний;
- формирования умений использовать нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;
- развития познавательных способностей и активности: творческой инициативы, самостоятельности, ответственности, организованности;
- формирования практических умений и навыков;
- развития исследовательских умений.

Задачи самостоятельной работы:

- овладение теоретическими знаниями о современных научно-технических и практических проблемах технологии переработки нефти;
- формирование опыта собственной поисковой, творческой, научно-исследовательской деятельности.

Самостоятельная работа способствует развитию ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального (в том числе научного) уровня.

ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ МАГИСТРАНТОВ

Основными видами самостоятельной учебной деятельности магистрантов являются:

- 1) предварительная подготовка к аудиторным занятиям, в том числе к тем, на которых будет изучаться новый, незнакомый материал;
- 2) своевременная проработка конспектов лекций;
- 3) подбор, изучение, анализ и, при необходимости, конспектирование рекомендованных литературных источников;
- 4) выяснение наиболее сложных, непонятных вопросов и их уточнение во время консультаций;
- 5) подготовка к зачету или экзамену;
- 6) выполнение собственных научных исследований, либо участие в научных исследованиях, проводимых на кафедре;
- 7) систематическое изучение периодической печати, научных монографий, поиск и анализ дополнительной информации по учебным дисциплинам.

Виды самостоятельной работы по дисциплине могут быть разделены на основные (аудиторные) и дополнительные (внеаудиторные).

Основные виды самостоятельной работы выполняются в обязательном порядке с последующим контролем результатов преподавателем, который проводит практические занятия.

Дополнительные (внеаудиторные) виды самостоятельной работы выполняются по выбору магистра и заданию преподавателя без его непосредственного участия. Дополнительные виды самостоятельной работы по дисциплине рекомендуются тем магистрам, которые наиболее заинтересованы в изучении дисциплины.

К основным (обязательным) видам самостоятельной работы магистрантов при изучении

дисциплины относятся:

- а) самостоятельное изучение теоретического материала;
- б) подготовка к практическим занятиям.

Дополнительными видами самостоятельной работы являются:

- а) подготовка презентаций по практическим занятиям;
- б) подготовка докладов и сообщений для выступления на занятиях;
- в) участие в ежегодной научно-технической конференции.

Дополнительные виды самостоятельной работы не являются обязательными и выполняются магистрами по собственной инициативе с предварительным согласованием с преподавателем, либо при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Самостоятельное изучение теоретического материала по дисциплине предусмотрено на всём протяжении курса. Такая работа сопровождает лекционные и практические занятия, текущий контроль и промежуточную аттестацию, и в то же время является отдельным видом самостоятельной работы.

Источники для самостоятельного изучения теоретического материала по дисциплине:

- учебники по предмету;
- курсы лекций по предмету;
- учебные пособия по отдельным темам;
- научные статьи в периодической печати и рекомендованных сборниках;
- научные монографии.

Умение магистрантов быстро и правильно подобрать литературу, необходимую для выполнения учебных заданий и научной работы, является залогом успешного обучения. Самостоятельный подбор литературы осуществляется при подготовке к практическим занятиям, при написании научных рефератов.

Выполнение самостоятельной работы на занятиях с проверкой результатов преподавателем позволяет магистрам усваивать изучаемый материал более глубоко, меняется отношение к лекциям, так как без понимания теории предмета, без хорошего конспекта трудно рассчитывать на успех в решении заданий. Это улучшает посещаемость как практических, так и лекционных занятий.

Для успешного освоения дисциплины необходимо самостоятельно детально изучить представленные темы по рекомендуемым источникам информации.

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЙ

Задания для самостоятельной работы преимущественно содержатся в учебно-методическом комплексе дисциплины (практикум). Сдача выполненного задания производится преподавателю, ведущему практические занятия, в установленные сроки.

ИНЫЕ ФОРМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

К иным формам самостоятельной работы магистрантов относятся: подготовка сообщений, докладов, выступлений на «круглых столах», семинарах, конференциях. Если преподаватель поручил магистру подготовить доклад к семинару, сообщение или иное выступление, то самостоятельная работа по их написанию может проходить в следующей последовательности.

1. Нужно подобрать литературу, проконсультироваться у преподавателя по содержанию предстоящего доклада (выступления).
2. Необходимо изучить литературу, сгруппировать материал и составить подробный план доклада (выступления).
3. Следует написать полный текст доклада (выступления). Для выступления с докладом обычно отводится 10-12 минут, поэтому все содержание доклада должно быть не более 7-10 страниц.
4. Магистру рекомендуется продумать методику чтения доклада. При возможности следует подготовить доклад с презентацией или раздаточным материалом.
5. Важно потренироваться в чтении доклада.

КОНТРОЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ МАГИСТРАНТОВ ПРЕПОДАВАТЕЛЯМИ

Оценка самостоятельной работы магистра влияет на итоговую оценку по дисциплине следующим образом: во-первых, оценка самостоятельной работы учитывается в такой форме текущего

контроля, как опрос на практических занятиях; во-вторых, самостоятельная работа по предмету поощряется, и преподаватель может использовать (и, как правило, использует) оценку самостоятельной работы в качестве поощрительной составляющей на зачете или экзамене; в спорных моментах оценка самостоятельной работы может разрешить ситуацию в пользу обучающегося.

Контроль самостоятельной работы магистрантов предусматривает:

- соотнесение содержания контроля с целями обучения;
- объективность контроля;
- валидность контроля (соответствие предъявляемых заданий тому, что предполагается проверить);
- дифференциацию контрольно-измерительных материалов.

Основные формы контроля самостоятельной работы магистра преподавателем:

1. просмотр и проверка продукта самостоятельной работы преподавателем;
2. самопроверка, взаимопроверка выполненного задания в группе;
3. обсуждение результатов выполненной работы на занятии;
4. письменный опрос;
5. индивидуальное собеседование.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Независимо от вида самостоятельной работы критериями оценки могут считаться:

- уровень освоения магистром учебного материала;
- умение магистра использовать теоретические знания при выполнении практических задач;
- умение магистра активно использовать электронные образовательные ресурсы, находить информацию, изучать ее и применять на практике;
- умение ориентироваться в потоке информации, выделять главное;
- обоснованность и четкость изложения материала;
- оформление материала в соответствии с требованиями.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с.
2. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб.пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с.
3. Переработка нефти : теоретические и технологические аспекты / под ред. Н. Г. Дигурова, Б. П. Туманяна. – М. : Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 496 с.

Дополнительная литература:

1. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа : учеб.пособие / В. Д. Рябов. – М. : ИД «ФО-РУМ», 2009. – 336 с.
2. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей : учеб.пособие / А. К. Мановян. – М. : Химия : КолосС, 2004. – 456 с.
3. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб.пособие / С. А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 672 с.
4. Грандберг, И. И. Органическая химия / И.И. Грандберг, Н.Л. Нам. – 8-е изд. – Москва :Юрайт, 2013. – 607 с.

Интернет-ресурсы:

1. <http://biblioclub.ru> – Университетская библиотека онлайн.
2. <http://e.lanbook.com> – Издательство «Лань».
3. <http://www.rsl.ru> – Российская государственная библиотека