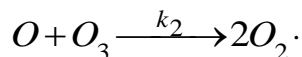
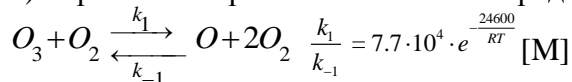


1) Термическое разложение озона в среде кислорода протекает по механизму:



На графике представлены зависимости логарифма скорости распада озона

( $W = -\frac{d[O_3]}{dt}$ , [M/c]) от логарифма

начальной концентрации озона при 200 °С. Рассчитайте константы скорости  $k_1$ ,  $k_{-1}$  и  $k_2$ .

**Решение:** Очевидно, что по O радикалу можно использовать квазистационар, поэтому

$$\frac{dO}{dt} = k_1[O_3][O_2] - k_{-1}[O][O_2]^2 - k_2[O_3][O] = 0$$

$$[O] = \frac{k_1[O_3][O_2]}{k_{-1}[O_2]^2 + k_2[O_3]}$$

Выразим скорость распада озона:

$$W = -\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3][O_2] - k_{-1}[O][O_2]^2 + k_2[O_3][O] = \frac{2k_1k_2[O_3]^2[O_2]}{k_{-1}[O_2]^2 + k_2[O_3]}$$

По условию задачи даны 2 крайних случая:

$$1) k_2[O_3] \ll k_{-1}[O_2]^2, \text{ при } [O_2] = 4M \Rightarrow W = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]}$$

$$2) k_2[O_3] \gg k_{-1}[O_2]^2, \text{ при } [O_2] = 0,01M \Rightarrow W = 2k_1[O_3][O_2]$$

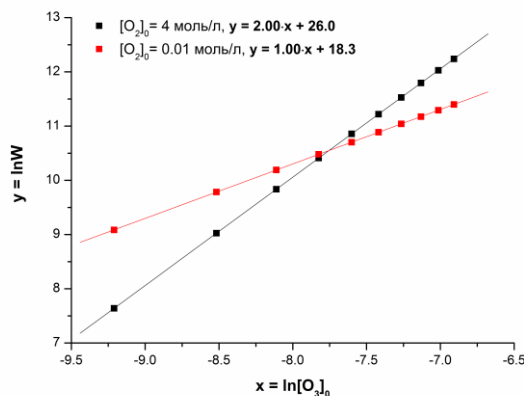
Логарифмируем:

$$1) \ln(W) = 2\ln([O_3]) + \ln\left(2k_2 \frac{k_1}{k_{-1}[O_2]}\right)$$

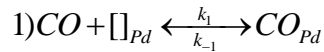
$$2) \ln(W) = \ln([O_3]) + \ln(2k_1[O_2])$$

Для 200 С:  $k_1 / k_{-1} = 147,4M$ , тогда  $k_2 = \frac{e^{26} k_{-1}[O_2]}{2k_1} = 2,66 \cdot 10^9 M^{-1}c^{-1}$ ,

$$k_1 = \frac{e^{18,3}}{2[O_2]} = 4,43 \cdot 10^9 M^{-1}c^{-1}, \quad k_{-1} = \frac{4,43 \cdot 10^9}{147,4} = 3 \cdot 10^7 M^{-2}c^{-1}$$



2) Адсорбция CO на поверхности палладия описывается уравнением:



Из-за большой теплоты адсорбции CO при низких температурах  $\theta_{CO}=1$ . Так, что даже в избытке кислорода окисление CO на палладии подавлено.

Оцените теплоту адсорбции CO на поверхности палладия и средний радиус частиц Pd в катализаторе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, если известно, что:

1) теплота эмпирически зависит от радиуса частиц по уравнению:  $Q(R) \approx Q_0 \frac{R}{1+R}$ , где

$Q_0$  – теплота адсорбции CO на массивном палладии (кДж/моль), R – радиус частицы (Å).

2) Окисление начинается, если доля свободной поверхности составляет  $\geq 10^{-7}$ .

3) Окисление на палладиевой фольге и на катализаторе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начинается при температурах 220°C и 150°C соответственно для  $P_{CO} = 1$  торр.

В оценках принять, что коэффициент прилипания CO = 1, частота свободного колебания CO на поверхности  $10^{13} \text{ c}^{-1}$ , а концентрация посадочных мест на поверхности  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

**Решение:** Скорости прямой и обратной реакции удобнее выразить через потоки CO к поверхности и от нее:

$$J_+ = \varepsilon \cdot U_{CO,x} \cdot [CO] \cdot \theta, J_- = v_{CO} \theta_{CO} \sigma e^{-\frac{Q}{RT}}$$

В стационаре потоки равны, поэтому

$$Q = -RT \cdot \ln\left(\frac{\varepsilon \cdot U_{CO,x} \cdot [CO]}{v_{CO} \cdot \sigma} \cdot \frac{\theta}{\theta_{CO}}\right), \text{ где } U_{CO,x} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_{CO}}}, [CO] = \frac{P_{CO}}{k_b T}$$

Для 220°C получаем:  $U_{CO,x}=15260 \text{ см/с}$ ,  $[CO]=1,95 \cdot 10^{16} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $\theta/\theta_{CO}=10^{-7}$ ,  $Q_0=137,0$  кДж/моль.

Для 150°C:  $U_{CO,x}=14140 \text{ см/с}$ ,  $[CO]=2,28 \cdot 10^{16} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $\theta/\theta_{CO}=10^{-7}$ ,  $Q=117,3$  кДж/моль,

следовательно  $R = \frac{Q_0}{Q_0 - Q} = 6,94 \text{ \AA}$ .

3) Для реакции термического пиролиза (1000K) этана в присутствии этилена предложена следующая упрощенная схема:

	Реакция	$k(1000K)$
1	$C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_4^* + M$	$3 \cdot 10^{-2} M^{-1} c^{-1}$
2	??	?? $M^{-1} c^{-1}$
3	$C_2H_4^* + C_2H_6 \rightarrow 2C_2H_5^\bullet$	$1.3 \cdot 10^2 M^{-1} c^{-1}$
4	$C_2H_5^\bullet \rightarrow C_2H_4 + H^\bullet$	$4.2 \cdot 10^4 c^{-1}$
5	$H^\bullet + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^\bullet + H_2$	$8.1 \cdot 10^8 M^{-1} c^{-1}$
6	$2C_2H_5^\bullet \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	$3.6 \cdot 10^9 M^{-1} c^{-1}$

Добавьте в механизм пропущенную стадию. Предположите типичное значение константы скорости реакции для пропущенной стадии и рассчитайте скорость пиролиза этана, считая, что цепи достаточно длинные,  $[C_2H_6]_0 = 5 \cdot 10^{-3} M$ ,  $[C_2H_4]_0 = 10^{-3} M$ .

**Решение:**

	Реакция	$k_{1000}$
1	$C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_4^* + M$	$3 \cdot 10^{-2} M^{-1} c^{-1}$
2	$C_2H_4^* + M \rightarrow C_2H_4 + M$	$6 \cdot 10^{10} M^{-1} c^{-1}$
3	$C_2H_4^* + C_2H_6 \rightarrow 2C_2H_5^\bullet$	$1.3 \cdot 10^2 M^{-1} c^{-1}$
4	$C_2H_5^\bullet \rightarrow C_2H_4 + H^\bullet$	$4.2 \cdot 10^4 c^{-1}$
5	$H^\bullet + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^\bullet + H_2$	$8.1 \cdot 10^8 M^{-1} c^{-1}$
6	$2C_2H_5^\bullet \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	$3.6 \cdot 10^9 M^{-1} c^{-1}$

$$W = k_4 [C_2H_5^\bullet], \quad k_6 [C_2H_5^\bullet]^2 = k_3 [C_2H_4^*] [C_2H_6] = k_3 \frac{k_1}{k_2} [C_2H_4] [C_2H_6]$$

$$k_1 M [C_2H_4] = k_2 M [C_2H_4^*] + k_3 [C_2H_4^*] [C_2H_6], \quad [C_2H_4^*] = \frac{k_1}{k_2} [C_2H_4], \text{ т.к. } k_2 M \gg k_3 [C_2H_6]$$

$$[C_2H_5^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_6} [C_2H_4] [C_2H_6]} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-20} \cdot 5 \cdot 10^{-6} M} = 3 \cdot 10^{-13} M$$

$$W = k_4 [C_2H_5^\bullet] = 1.3 \cdot 10^{-8} M \cdot c^{-1}$$

4) Носитель 3D-структурированный макропористый  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  готовят методом выжигания монодисперсных полистирольных макросфер из экструдатов цилиндрической формы с последующим прокаливанием. Состав экструдатов: выжигаемые макросферы (истинная плотность  $1,1 \text{ г/см}^3$ ) + псевдобемит  $\text{AlOOH}$  (истинная плотность  $3,0 \text{ г/см}^3$ ) в соотношении 2,31:5,73 (по массе). В результате образуются бидисперсные черенки гамма-оксида алюминия (истинная плотность  $3,68 \text{ г/см}^3$ ): макропоры образуются из выжигаемых макросфер, мезопоры из-за образования оксида алюминия. Определите суммарную пористость черенков и соотношение между объемом мезопор и макропор. Термической усадкой черенков и пористой структуры образующегося  $\text{Al}_2\text{O}_3$  пренебречь.

**Решение:** Объем черенка до выжигания массой  $M_{ms} + M_{pb} = 2.31 + 5.73 = 8.04 \text{ г}$ :

$$V = M_{ms} / \rho_{ms} + M_{pb} / \rho_{pb} = 2.31/1.1 + 5.73 / 3.0 = 4.01 \text{ см}^3.$$

Поскольку объем черенков не изменится, то объем, занимаемый микросферами в исходном черенке можно принять равным объему макропор после выжигания. Поэтому доля макропор от общего объема черенков будет равна  $2.31/1.1/4.01 = 0.524$  – это пористость плотной кубической упаковки. Соответственно доля объема псевдобемита от общего объема черенка равна  $1 - 0.524 = 0.476$ .

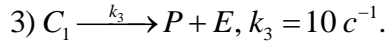
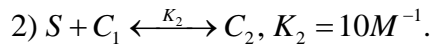
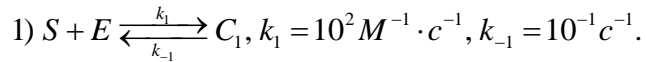
Мезопоры возникнут в результате превращения псевдобемита в оксид алюминия. При превращении 2 молей  $\text{AlOOH}$  (молекулярная масса  $60 \text{ г/моль}$ ) получится 1 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (молекулярная масса  $102 \text{ г/моль}$ ). Объем твердой фазы уменьшится в  $(2 * 60 / 3.0) / (102 / 3.68) = 1.44$  раз. Доля объема  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от общего объема будет равна  $0.476 / 1.44 = 0.33$ , соответственно доля всех пор от общего объема будет равна  $1 - 0.33 = 0.67$ .

Соответственно доля мезопор от всего объема будет равна  $0.67 - 0.524 = 0.146$ .

В задаче велено посчитать отношение объемов мезо- и макропор, поэтому:

$$V_{\text{мезо}}/V_{\text{макро}}=0,28.$$

5.К) Ферментативный процесс  $S \rightarrow P$  осуществляется по механизму



Найдите наблюдаемые порядки реакции по E и S в начальный момент времени, зная, что начальные концентрации фермента и субстрата  $[E]_0 = 10^{-6} M$  и  $[S]_0 = 7,41 \cdot 10^{-2} M$  соответственно.

**Решение:**

$$C_2 = K_2 \cdot [C_1] \cdot [S]$$

$$\frac{dE}{dt} = k_3[C_1] - k_1[S][E] + k_{-1}[C_1] = 0$$

$$[C_1] = \frac{k_1[S][E]}{k_{-1} + k_3}$$

$$[E] + [C_1] + [C_2] = [E]_0$$

$$[E] = \frac{(k_{-1} + k_3)[E]_0}{k_{-1} + k_3 + k_1[S] + k_1 K_2 [S]^2}$$

$$W = k_3[C_1] = \frac{k_1 k_3 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_3 + k_1[S] + k_1 K_2 [S]^2}$$

$$n_E = \frac{\partial \ln(W)}{\partial \ln(E)} = 1, n_S = \frac{\partial \ln(W)}{\partial \ln(S)} = 1 - \frac{\partial \ln(k_{-1} + k_3 + k_1[S] + k_1 K_2 [S]^2)}{\partial \ln(S)} = 1 - \frac{k_1[S] + 2k_1 K_2 [S]^2}{k_{-1} + k_3 + k_1[S] + k_1 K_2 [S]^2}$$

$$\text{Подставляя начальные условия, } n_S = 1 - \frac{100 \cdot 7,41 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 100 \cdot 10 (7,41 \cdot 10^{-2})^2}{0,1 + 10 + 100 \cdot 7,41 \cdot 10^{-2} + 100 \cdot 10 (7,41 \cdot 10^{-2})^2} = 0,2$$

5.ФХ) В реактор идеального вытеснения, заполненный катализатором для получения метанола из синтез-газа, подается смесь СО и Н<sub>2</sub> в мольном соотношении 1:1. Определите максимально возможную степень превращения СО в заданных условиях: температура 150 °С, давление 2 атм. Известно, что изменение стандартной энергии Гиббса реакции  $\text{CO}_{(\text{газ})} + 2\text{H}_{2(\text{газ})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{газ})}$  при 150 °С равно 3.1 кДж/моль.

**Решение:**

Твое - Нужно рассчитать равновесный состав.  $K_p = 0.4$

$$n(\text{CO}) = n_0 - x, n(\text{H}_2) = n_0 - 2x, n(\text{CH}_3\text{OH}) = x, n_{\Sigma} = 2n_0 - 2x$$

$$y = x/n_0$$

$$\alpha(\text{CO}) = 0.5, \alpha(\text{H}_2) = (1 - 2y)/(2 - 2y), \alpha(\text{CH}_3\text{OH}) = y/(2 - 2y)$$

$$K_p = P_0^{-2} \cdot [y/(2 - 2y)] \cdot 2 \cdot [(2 - 2y)^2 / (1 - 2y)^2] \quad K_p = 4 \cdot P_0^{-2} \cdot y \cdot (1 - y) / (1 - 2y)^2$$

$$0.25K_p P_0^2 = y \cdot (1 - y) / (1 - 2y)^2 \quad 0.4 - 1.6y + 1.6y^2 = y - y^2$$

$$2.6y^2 - 2.6y + 0.4 = 0 \quad y^2 - y + 0.15 = 0$$

$$y_1 = 0.6 \text{ (не подходит, } y \text{ не может быть больше } 0.5)$$

$$y_2 = 0.4.$$

Мое. Если бы я понял что-нить в твоём решении, то не стал бы решать.

1) рассматриваем реакцию в открытой системе (реактор),  $\Rightarrow, p = \text{const}, \Sigma C_i = \text{const}$ .  
 $K_p = [\text{CH}_3\text{OH}] \cdot P_0^2 / ([\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^2)$ , для  $P_0 = 1$  атм, имеем  $K_p = 0.4$ .

$$\text{Хим. переменная } \xi = n_{\text{CO}}^0 - n_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{H}_2}^0 - n_{\text{H}_2}}{2} = n_{\text{CH}_3\text{OH}}, \text{ тогда}$$

$$\Sigma C_i = C_0, \frac{\xi}{V} + \frac{n_{\text{CO}}^0 - \xi}{V} + \frac{n_{\text{H}_2}^0 - 2\xi}{V} = \frac{n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{CO}}^0}{V_0}$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{n_{\text{CO}}^0 + n_{\text{H}_2}^0 - 2\xi}{n_{\text{CO}}^0 + n_{\text{H}_2}^0}$$

$$\text{Поскольку } P_i = C_i \cdot RT, \text{ то } K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}}} \cdot \left(\frac{P_0}{P_{\text{H}_2}}\right)^2 = \frac{\xi}{n_{\text{CO}}^0 - \xi} \cdot \left(\frac{C_0}{C_{\text{H}_2}}\right)^2 = \frac{\xi}{n_{\text{CO}}^0 - \xi} \left(\frac{n^0 V}{V_0 (n_{\text{H}_2}^0 - 2\xi)}\right)^2$$

Т.к. в начальный момент времени у нас давления любых реагентов были по 1 атм, то  $n^0$  можно взять для любого из них + перейдем от  $V \rightarrow V_0$

$$K_p = \frac{\xi}{n_{\text{CO}}^0 - \xi} \left(\frac{n_{\text{CO}}^0 (n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{CO}}^0)}{(n_{\text{H}_2}^0 - 2\xi)(n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{CO}}^0 - 2\xi)}\right)^2,$$

Таким образом, найдем равновесную и максимальную  $\xi$  при постоянном давлении и заданной температуре. Методом вариаций получим, что единственное  $\xi$ , которое нас удовлетворит =  $0,136n_{\text{CO}}^0$ , т.е. степень превращения 13,6%.