

Новосибирский Государственный Университет
им. Ленинского Комсомола

Факультет естественных наук
Кафедра физической химии

В. Н. Пармон

ЗАДАЧИ
ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Новосибирск
2003

Предисловие

В сборнике приведены в основном задачи, дававшиеся в 1999–2003 годах на приеме зачета по курсу “Термодинамика неравновесных процессов”, после того как этот курс был выделен в отдельно читающийся.

Задачи соответствуют построению курса.

Обозначения и определения принятые в сборнике

$[A_\alpha]$ – концентрация компонента α

$\tilde{n}_\alpha = \exp(\mu_\alpha/RT)$ – абсолютная активность (термодинамический напор) компонента α

$\tilde{n}_i = \exp(\mu_i/RT)$ – термодинамический напор реакционной группы i

J_i – поток термодинамического параметра i

X_i – термодинамическая сила термодинамического параметра i

R – универсальная газовая постоянная

T – абсолютная температура

$\mu_\alpha = \mu_\alpha^\circ + RT \ln(\gamma_\alpha [A_\alpha])$ – химический потенциал компонента α

$\mu_i = \sum_\alpha v_{i\alpha} \mu_\alpha$ – химический потенциал реакционной группы i

$\varepsilon_{ij} = k_{ij} \exp(-\mu_i/RT)$ – усеченная константа скорости элементарной химической реакции ij

k_{ij} – традиционная константа скорости элементарной химической реакции ij

$v_{i\alpha}$ – стехиометрический коэффициент

γ_α – коэффициент активности компонента α

Оглавление находится в конце файла.

1. Общие вопросы

(1/6-02). Какие дополнительные (по отношению к трем «началам» классической равновесной термодинамики) постулаты используются в построении теории термодинамики неравновесных процессов?

(1/1-99). Когда применение методов термодинамики неравновесных процессов (т.е. кинетико-термодинамического анализа) является более предпочтительным, чем применение методов традиционного «чисто кинетического» описания? Почему?

Ответ: в ситуации, когда неизвестен детальный механизм процессов, протекающих в системе, а концентрации хотя бы некоторых из компонентов близки к равновесным для соответствующих парциальных равновесий.

(1/4-02). Когда применение методов термодинамики неравновесных процессов (т.е. кинетико-термодинамического анализа) является более предпочтительным, чем применение методов традиционного «чисто кинетического» описания? Почему? Как удаленность от термодинамического состояния проявляется в химической кинетике?

(1/4-00), (1/11-02). В чем смысл разделения химических процессов на брутто-процесс и элементарные стадии и реагентов на исходные реагенты, конечные продукты и промежуточные продукты-интермедиаты?

16.1. Показать, что скорость прироста энтропии термодинамической системы за счет протекания химической реакции равна произведению скорости реакции на химическое сродство, деленное на температуру $\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} A \cdot v$, где A и v – сродство и скорость химической реакции, соответственно.

(1/1-02). Дать определение потоку термодинамического параметра и термодинамической силе, соответствующей этому потоку. Чему равна термодинамическая сила для диффузии вещества?

16.2. Дать определение потоку термодинамического параметра и термодинамической силе, соответствующей этому потоку.

Ответ: $J_{a_i} = \frac{da_i}{dt}$, $X_{a_i} = T \frac{\partial S}{\partial a_i}$.

(2/4-02). Чему равна термодинамическая сила для переноса теплоты теплопроводностью?

(7/7-95). Вывести выражение для термодинамической силы, вызывающей явления теплопроводности в сплошной среде без конвекции, и для скорости производства энтропии, вызванного этим явлением в соответствующей системе.

Ответ: $X_Q = -\frac{1}{T} \nabla T$, $\sigma = \frac{1}{T^2} (\nabla T, \nabla T)$.

16.3. Выведите выражение термодинамической силы, вызывающей диффузию вещества.

Ответ: $X_D = -T \nabla \frac{\mu_\alpha}{T}$.

(2/1-99), (2/11-02). Выведите уравнение термодинамической силы для протекания электрического тока через электропроводник.

Ответ: $X_e = -\nabla\varphi$.

16.4. Почему при совместном кинетико-термодинамическом анализе сложных химических процессов желательно выделить стехиометрическую брутто-реакцию и превращения интермедиатов?

Ответ: для разделения “внутренних” и “внешних” параметров.

(2/7-02). Почему при совместном кинетико-термодинамическом анализе сложных процессов желательно выделить стехиометрическую брутто-реакцию и превращения интермедиатов? Сколько кинетически необратимых стадий может быть в стационарной брутто-реакции со средством 10 кДж/моль?

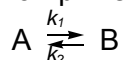
16.5. (2/9-02). Выведите выражение для термодинамической силы для протекания химической реакции. В каких случаях можно использовать понятие такой термодинамической силы?

Ответ: $X_{ij} = A_{rij}$.

(2/10-02). В чем заключается особенность “термодинамической формы” записи кинетических уравнений? Что представляют из себя параметры, используемые для такой записи и как они связаны с традиционными параметрами, используемыми в химической кинетике? Когда такая форма кинетических уравнений является особенно полезной?

(2/8-02). В чем заключается особенность “термодинамической формы” записи кинетических уравнений? Что представляют из себя параметры, используемые для такой записи и как они связаны с традиционными параметрами, используемыми в химической кинетике? Когда такая форма кинетических уравнений является особенно полезной?

(1/5-02). На примере мономолекулярной обратимой реакции

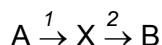


показать, что вблизи равновесия полная скорость v реакции пропорциональна средству реакции A_r . Как идентифицируется близость реакции к равновесию?

16.6. (1/9-02). Для некоторой сложной кинетической схемы необходимо рассчитать зависимость от времени концентраций реагентов, участвующих в химических превращениях. Могут ли при этом быть полезными методы термодинамики неравновесных процессов? Почему?

Ответ: “да” в ситуации, когда система стремится к стационарному состоянию.

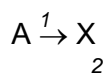
16.7. Необходимо рассчитать кинетику брутто-реакции $A \rightarrow B$, происходящей по механизму:

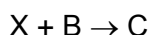


с константами скорости $k_1 = 10^8 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 10^7 \text{ с}^{-1}$. В какой ситуации для решения данной задачи целесообразно использовать приемы термодинамики неравновесных процессов?

Ответ: в ситуации, когда накопленное количество вещества B близко к равновесному для процесса $A \rightleftharpoons B$.

(1/2-02). Необходимо рассчитать кинетику брутто-реакции $A + B \rightarrow C$, происходящей по механизму:





с константами скорости $k_1 = 10^8 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 10^8 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. В какой ситуации для решения данной задачи целесообразно использовать приемы термодинамики неравновесных процессов?

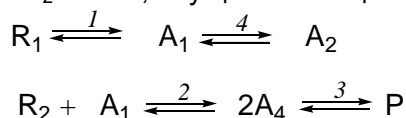
(1/10-02). В чем смысл теоремы Пригожина о минимуме скорости производства энтропии? Каковы условия применимости этой теоремы?

(1/8-02). В чем смысл теоремы Пригожина о минимуме скорости производства энтропии? Каковы условия применимости этой теоремы?

(1/7-02). Что называют диссипативными структурами? В чем заключается различие обычного стационарного состояния и диссипативной структуры?

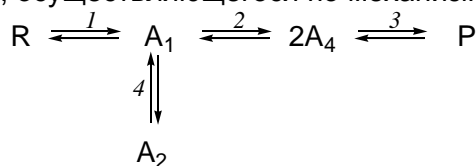
2. Стационарное протекание брутто-реакций

(1/6-02). Найти в термодинамической записи стационарную скорость брутто-процесса $R_1 + R_2 \rightleftharpoons P$, осуществляющегося по механизму



где A_i — интермедиаты.

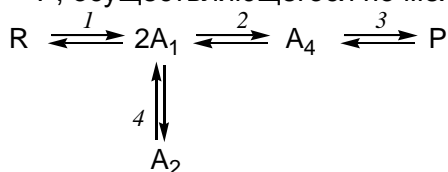
(2/5-02). Найти в термодинамической записи стационарную скорость брутто-процесса $R \rightleftharpoons P$, осуществляющегося по механизму



где A_i — интермедиаты.

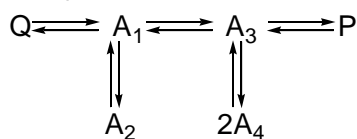
$$\text{Ответ: } v = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_1 \varepsilon_3 + \varepsilon_2 \varepsilon_3} (\tilde{n}_R - \tilde{n}_P).$$

(2/2-02). Найти в термодинамической записи стационарную скорость брутто-процесса $R \rightleftharpoons P$, осуществляющегося по механизму



где A_i — интермедиаты.

16.8. Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации для компонентов реакции



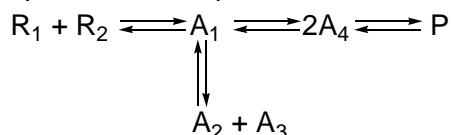
в стационарном процессе превращения исходного реагента Q в продукт P? A_i — промежуточные соединения. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Применима ли для данной системы теорема Пригожина о минимуме скорости производства энтропии и если “да”, то при каких условиях?

Ответ: $\mu_Q > \mu_{A1} = \mu_{A2} > \mu_{A3} = 2\mu_{A4} > \mu_P$;

$$\sigma = \frac{1}{T} v(\mu_Q - \mu_P) = R\varepsilon_{эфф}(\tilde{n}_Q - \tilde{n}_P)(\ln \tilde{n}_Q - \ln \tilde{n}_P).$$

Теорема применима при $A_{RP} \leq RT$, где R – газовая постоянная.

- 16.9. Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходных реагентов R_i в продукт P в процессе, изображаемом схемой



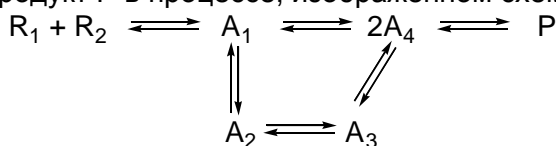
Здесь A_i – промежуточные соединения. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 1200 К, если сродство брутто-реакции $R_1 + R_2 \Rightarrow P$ равно 2 кДж/моль? 10 кДж/моль? 50 кДж/моль?

Ответ: $\mu_R > \mu_{A1} = \mu_{A2} > \mu_{A3} = 2\mu_{A4} > \mu_P$;

$$\sigma = \frac{1}{T} v(\mu_{R1} + \mu_{R2} - \mu_P) = R\varepsilon_{эфф}(\tilde{n}_{R1} \cdot \tilde{n}_{R2} - \tilde{n}_P)(\ln \tilde{n}_{R1} + \ln \tilde{n}_{R2} - \ln \tilde{n}_P).$$

Теорема применима при $A_{R1R2,P} \leq 10$ кДж/моль.

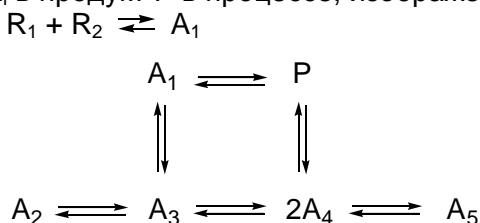
- 16.10. Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходных реагентов R_i в продукт P в процессе, изображенном схемой



Здесь A_i – промежуточные соединения-интермедиаты. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 1200 К, если сродство брутто-реакции $R_1 + R_2 \Rightarrow P$ равно 2 кДж/моль? 50 кДж/моль?

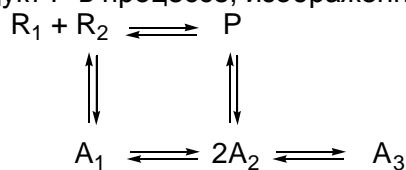
Ответ: $\mu_{R1} + \mu_{R2} > \mu_{A1} > 2\mu_{A4} > \mu_P$; $\mu_{A1} > \mu_{A2} > \mu_{A3} > 2\mu_{A4}$; как в задаче 16.13. Теорема применима при $A = 2$ кДж/моль.

- 16.11. (2/6-02). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходных реагентов R_i в продукт P в процессе, изображенном схемой



Здесь A_i – промежуточные соединения-интермедиаты. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 500 К, если сродство брутто-реакции $R_1 + R_2 \Rightarrow P_2$ равно 25 кДж/моль?

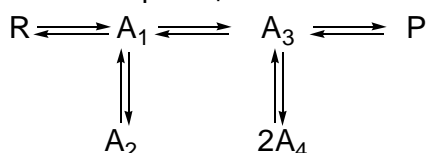
(5/5-02). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходных реагентов R_i в продукт P в процессе, изображенном схемой



Здесь A_i — промежуточные соединения-интермедиаты. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 1200 К, если сродство брутто-реакции $R_1 + R_2 \Rightarrow P_2$ равно 2 кДж/моль? 50 кДж/моль?

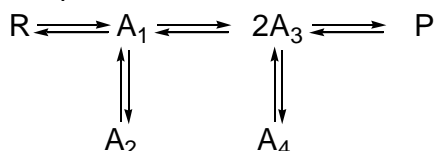
Ответ: $\mu_{R_1} + \mu_{R_2} > \mu_{A_1} > 2\mu_{A_2} = \mu_{A_3} > \mu_P$; как в задаче 16.13. Теорема применима при $A = 2$ кДж/моль.

(5/3-98). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации для компонентов реакции



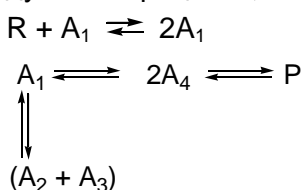
в стационарном процессе превращения исходного реагента R в продукт P ? A_i — промежуточные соединения. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Применима ли для данной системы теорема Пригожина о минимуме скорости производства энтропии и если “да”, то при каких условиях?

(7/Э-97). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции



в стационарном процессе превращения исходного реагента R в продукт P ? A_i — промежуточные соединения. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 300 К, если сродство брутто-реакции $R \Rightarrow P$ равно 2 кДж/моль? 20 кДж/моль?

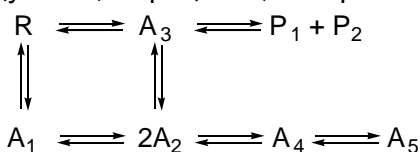
(3/7-02). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходного реагента R в продукт P в процессе, изображаемом схемой



Здесь A_i — промежуточные соединения. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоя-

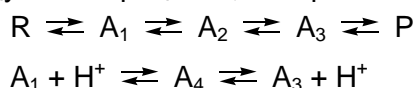
нии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 800 К, если сродство брутто-реакции $R \Rightarrow P$ равно 2 кДж/моль? 50 кДж/моль?

- (3/2-02). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходного реагента R в продукты P_i в процессе, изображенном схемой



Здесь A_i – промежуточные соединения-интермедиаты. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 1200 К, если сродство брутто-реакции $R \Rightarrow P_1 + P_2$ равно 10 кДж/моль? 50 кДж/моль?

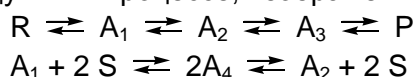
- 16.12. Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходного реагента R в продукт P в процессе, изображенном схемой



Здесь A_i — промежуточные соединения, H^+ – протон из растворителя. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 1200 К, если сродство брутто-реакции $R \Rightarrow P$ равно 2 кДж/моль? 50 кДж/моль?

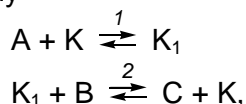
Ответ: $\mu_R > \mu_{A1} > \mu_{A2} > \mu_{A3} > \mu_P$; $\mu_{A1} > \mu_{H^+} > \mu_{A4} > \mu_{A3} + \mu_{H^+}$. При $A = 2$ кДж/моль.

- (3/1-02). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходного реагента R в продукт P в процессе, изображенном схемой



Здесь A_i — промежуточные соединения, S – молекула растворителя. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 300 К, если сродство брутто-реакции $R \Rightarrow P$ равно 2 кДж/моль? 30 кДж/моль?

- (5/2-02). Для каталитической брутто-реакции $A + B \rightleftharpoons C$, осуществляемой по механизму

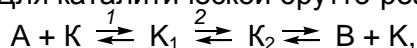


где K – свободная форма активного центра катализатора, а K_1 – его комплекс с субстратом, справедливо уравнение массобаланса

$$[K] + [K_1] = [K]_0.$$

Чему соответствует это уравнение массобаланса при переходе к термодинамической форме записи кинетических уравнений? Напишите выражение для стационарной скорости данной каталитической брутто-реакции через термодинамические параметры.

(4/5-02). Для каталитической брутто-реакции $A \rightleftharpoons B$, осуществляемой по механизму



где K – свободная форма активного центра катализатора, а K_1 и K_2 – его комплекс с субстратом, справедливо уравнение массобаланса

$$[K] + [K_1] + [K_2] = [K]_0.$$

Чему соответствует это уравнение массобаланса при переходе к термодинамической форме записи кинетических уравнений? Напишите выражение для стационарной скорости данной каталитической брутто-реакции через термодинамические параметры.

16.13. Брутто-реакция $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$ осуществляется по цепному механизму через активные интермедиаты – атомарные H и Cl



Нарисуйте диаграмму химических потенциалов для интермедиатов данной реакции. Является ли стационарное состояние данной реакции устойчивым, если реакция проводится при температуре 400 К и парциальных давлениях $P(Cl_2) = P(H_2) = 1$ бар, $P(HCl) = 2$ бар. Из таблиц известно, что:

вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	$C_{p,298}^\circ$, Дж/моль·К
H_2	0	130,52	29,13
Cl_2	0	222,9	34,94
HCl	-92,3	186,8	29,13

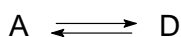
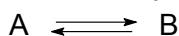
Ответ: стационарное состояние обычно устойчиво.

3. Соотношения Онзагера

(2/1-02). Какими свойствами обладают коэффициенты взаимности Онзагера? Что можно сказать относительно значений коэффициентов Онзагера, учитывающих взаимовлияние теплопроводности и химических брутто-превращений в пространственно изотропной системе?

Ответ: поперечные коэффициенты Онзагера равны нулю.

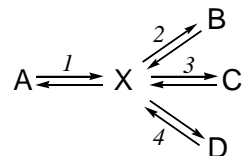
(4/3-96). Для гомогенной изотермической системы написать уравнения Онзагера для трех взаимодействующих мономолекулярных реакций



Объяснить смысл всех входящих в эти выражения величин и написать известные вам соотношения между ними. Как будут выглядеть эти уравнения, если концентрация компонента D является стационарной?

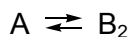
Ответ: $v_B = L_{BB}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_B) + L_{BC}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_C) + L_{BD}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_D)$ и т.д., $L_{BB} > 0$; $L_{BC} = L_{CB}$; $L_{BD} = L_{DB}$; $L_{CD} = L_{DC}$.

(5/3-96). Для стационарного протекания параллельных реакций, представленной в задаче 16-20, найти значения всех коэффициентов Онзагера, если взаимодействие реакций осуществляется через общий интермедиат X по схеме

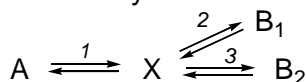


Ответ: $L_{BB} = (\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_2\varepsilon_3 + \varepsilon_2\varepsilon_4)/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)$; $L_{BC} = L_{CB} = -\varepsilon_2\varepsilon_3/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)$;
 $L_{BD} = L_{DB} = -\varepsilon_2\varepsilon_4/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)$ и т.д.

16.14. В реакционноспособной системе в стационарном режиме одновременно протекают параллельные брутто-реакции



по механизму



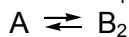
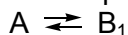
(здесь X – интермедиат) и диффузия компонентов за счет неоднородности системы.

Найти выражение для модифицированных уравнений Онзагера, описывающих взаимовлияние рассматриваемых брутто-реакций при наличии упомянутой диффузии. Коэффициент диффузии для всех компонентов одинаков.

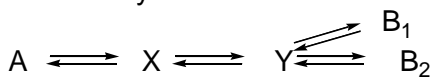
Ответ: диффузия не влияет на коэффициенты Онзагера.

$L_{B_1B_1} = (\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_2\varepsilon_3)/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)$; $L_{B_1B_2} = L_{B_2B_1} = -\varepsilon_2\varepsilon_3/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)$ и т.д.

(3/5-02). В реакционноспособной системе в стационарном режиме одновременно протекают параллельные брутто-реакции



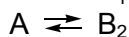
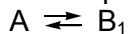
по механизму



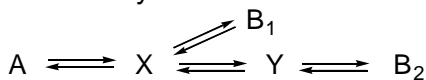
(здесь X и Y – интермедиаты) и диффузия компонентов за счет неоднородности системы.

Найти выражение для модифицированных уравнений Онзагера, описывающих взаимовлияние рассматриваемых брутто-реакций при наличии упомянутой диффузии. Коэффициент диффузии для всех компонентов одинаков.

(4/2-02). В реакционноспособной системе в стационарном режиме одновременно протекают параллельные брутто-реакции



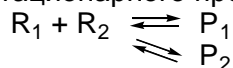
по механизму



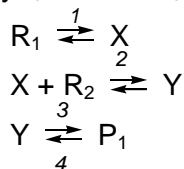
(здесь X и Y – интермедиаты) и диффузия компонентов за счет неоднородности системы.

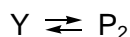
Найти выражение для модифицированных уравнений Онзагера, описывающих взаимовлияние рассматриваемых брутто-реакций при наличии упомянутой диффузии. Коэффициент диффузии для всех компонентов одинаков.

16.15. Найти значение коэффициентов модифицированных уравнений Онзагера для стационарного протекания параллельных брутто-реакций



осуществляющихся по механизму, включающих общие интермедиаты X и Y:





$$\text{Ответ: } L_{P_1 P_1} = \varepsilon_3 \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{\Pi}_{R_2}} + \varepsilon_4 \right) \left/ \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{\Pi}_{R_2}} + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \right) \right.;$$

$$L_{P_1 P_2} = L_{P_2 P_1} = -\varepsilon_3 \varepsilon_4 \left/ \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{\Pi}_{R_2}} + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \right) \right.;$$

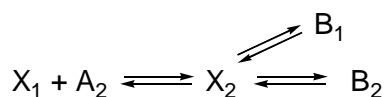
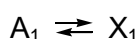
$$L_{P_2 P_2} = \varepsilon_4 \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{\Pi}_{R_2}} + \varepsilon_3 \right) \left/ \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{\Pi}_{R_2}} + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \right) \right..$$

(3/6-02). В реакционноспособной системе в стационарном режиме одновременно протекают параллельные брутто-реакции

$$A_1 + A_2 \rightleftharpoons B_1$$

$$A_1 + A_2 \rightleftharpoons B_2$$

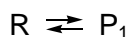
по механизму



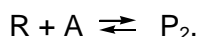
(здесь X_i – интермедиаты) и диффузия компонентов за счет пространственной неоднородности системы.

Найти выражение для модифицированных уравнений Онзагера, описывающих взаимовлияние рассматриваемых брутто-реакций при наличии упомянутой диффузии. Коэффициент диффузии для всех компонентов одинаков.

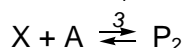
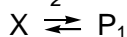
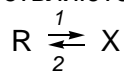
16.16. Брутто-реакция



сопровождается протеканием параллельной брутто-реакции



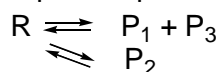
Найти коэффициенты модифицированных уравнений Онзагера для взаимовлияния этих брутто-реакций при их стационарном протекании, если реакции осуществляются по механизму



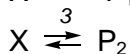
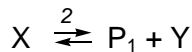
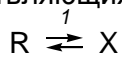
где X – интермедиат. При каких условиях можно ожидать, что вместо образования побочного продукта P_2 он будет расходоваться?

Ответ:

16.17. Найти значение коэффициентов модифицированных уравнений Онзагера для стационарного протекания параллельных брутто-реакций

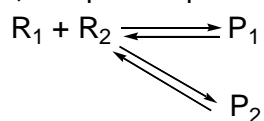


осуществляющихся по механизму, включающему общие интермедиаты X и Y :

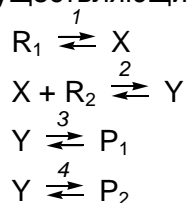


Ответ: $L_{P_2P_2} = \varepsilon_3(\varepsilon_1\varepsilon_2P_1 + \varepsilon_1\varepsilon_4 + \varepsilon_2\varepsilon_4)/(\varepsilon_1\varepsilon_2P_1 + \varepsilon_2\varepsilon_3P_1 + \varepsilon_1\varepsilon_4 + \varepsilon_2\varepsilon_4 + \varepsilon_3\varepsilon_4)$;
 $L_{P_2,P_1+P_3} = L_{P_1+P_3,P_2} = -\varepsilon_2\varepsilon_3\varepsilon_4/(\varepsilon_1\varepsilon_2P_1 + \varepsilon_2\varepsilon_3P_1 + \varepsilon_1\varepsilon_4 + \varepsilon_2\varepsilon_4 + \varepsilon_3\varepsilon_4)$.

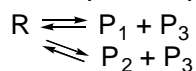
(5/1-02). Найти значение коэффициентов модифицированных уравнений Онзагера для стационарного протекания параллельных брутто-реакций



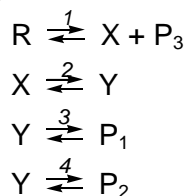
осуществляющихся по механизму, включающему интермедиаты X и Y:



(5/7-02). Найти значение коэффициентов модифицированных уравнений Онзагера для стационарного протекания параллельных брутто-реакций



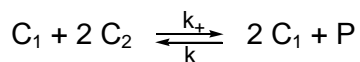
осуществляющихся по механизму, включающих общие интермедиаты X и Y:



(4/3-97). Биотехнологический синтез фермента AND_{80} осуществляется хорошо клонированным штаммом микроорганизмов в ходе процессов, сопряженных с реакцией ассимиляции глюкозы, которая характеризуется химическим сродством 42 кДж/моль. Оцените, с какой скоростью должна происходить ассимиляция глюкозы в замкнутом ферментере с температурой 37 °С, если скорость убывания энтропии в ферментере, за счет реакции синтеза фермента составляет 8 Дж/ч·К.

4. Устойчивость брутто-реакций

16.18. Найти, является ли устойчивым стационарное состояние автокаталитической реакции



по концентрациям реагентов C_1 и C_2 .

Ответ: по концентрации C_1 стационарное состояние устойчиво при $\tilde{n}_1 > \tilde{n}_2^2 / 2\tilde{n}_P$. При концентрации C_2 стационарное состояние устойчиво всегда.

(4/3-95). Найти, при каких соотношениях между концентрациями реагентов А и В обратимая автокаталитическая реакция $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2A$ может находиться в устойчивом стационарном состоянии по реагенту А. Как зависит это соотношение от абсолютной величины констант скорости?

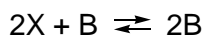
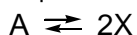
Ответ: стационарное состояние устойчиво при $\tilde{n}_A > \tilde{n}_B / 2$. Устойчивость не зависит от абсолютного значения констант скорости.

(6/3-97). Определить условия устойчивости элементарной реакции



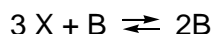
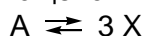
по компонентам А, В и С.

(3/11-02). Могут ли возникнуть осцилляции или иные виды неустойчивости по интермедиатам при протекании автокаталитической брутто-реакции $A + B \rightarrow 2B$, осуществляющейся по схеме



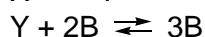
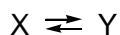
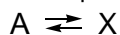
где X – интермедиат? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж/моль. Ответ аргументируйте.

(3/3-02). Могут ли возникнуть осцилляции или иные виды неустойчивости по интермедиатам при протекании автокаталитической брутто-реакции $A + B \rightarrow 2B$, осуществляющейся по схеме



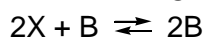
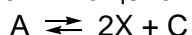
где X – интермедиат? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж/моль. Ответ аргументируйте.

(3/8-02). Могут ли возникнуть осцилляции или иные виды неустойчивости по интермедиатам при протекании автокаталитической брутто-реакции $A + 2B \rightarrow 3B$, осуществляющейся по схеме



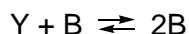
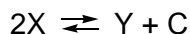
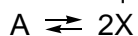
где X и Y – интермедиаты? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж/моль. Ответ аргументируйте.

(3/12-02). Могут ли возникнуть осцилляции или иные виды неустойчивости по интермедиатам при протекании автокаталитической брутто-реакции $A + B \rightarrow 2B + C$, осуществляющейся по схеме



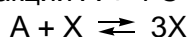
где X – интермедиат? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж/моль. Ответ аргументируйте.

(3/10-02). Могут ли возникнуть осцилляции или иные виды неустойчивости по интермедиатам при протекании автокаталитической брутто-реакции $A + B \rightarrow 2B + C$, осуществляющейся по схеме



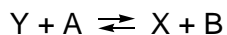
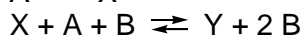
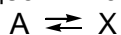
где X и Y – интермедиаты? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж/моль. Ответ аргументируйте.

(3/4-02). Могут ли возникнуть осцилляции по интермедиатам при протекании брутто-реакции $A + 4C \rightarrow 2B$, осуществляющейся по схеме



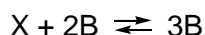
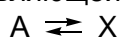
где X – интермедиат? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж/моль. Ответ аргументируйте.

(3/1-99). Могут ли возникнуть осцилляции при протекании брутто-реакции $A + B$, осуществляющейся по схеме



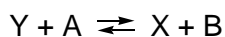
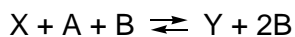
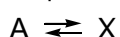
где X и Y – интермедиаты? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж/моль.

(3/4-00). Могут ли возникнуть осцилляции или иные виды неустойчивости по интермедиатам при протекании автокаталитической брутто-реакции $A + 2B \rightarrow 3B$, осуществляющейся по схеме



где X – интермедиат? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж/моль. Ответ аргументируйте.

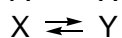
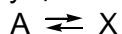
16.19. Могут ли возникнуть осцилляции по интермедиатам при протекании брутто-реакции $A \rightarrow B$, осуществляющейся по схеме



где X и Y – интермедиаты? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж/моль.

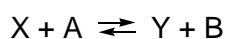
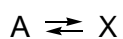
Ответ: не могут.

16.20. (3/9-02). Могут ли возникнуть осцилляции при протекании брутто-реакции $A \rightarrow B$, осуществляющейся по схеме



где X и Y – интермедиаты? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции: (а) 2 кДж/моль; (б) 20 кДж/моль.

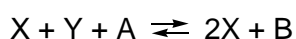
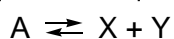
16.21. Могут ли возникнуть осцилляции по интермедиатам при протекании брутто-реакции $A \rightarrow B$, осуществляющейся по схеме



где X и Y — интермедиаты? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции: (а) 2 кДж/моль; (б) 20 кДж/моль.

Ответ: в ситуации (а) – не могут, в ситуации (б) – могут.

(3/13-02). Могут ли возникнуть осцилляции при протекании брутто-реакции $A \rightarrow B$, осуществляющейся по схеме

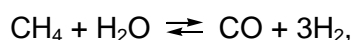


где X и Y – интермедиаты? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции: (а) 2 кДж/моль; (б) 20 кДж/моль.

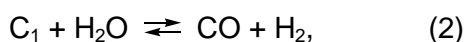
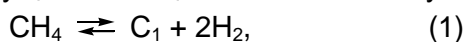
5. Фазовое состояние интермедиатов брутто-реакций

(7/Э-98). Превращение аморфного углерода в графит происходит на частицах железного катализатора через промежуточное растворение углерода в железе и его последующую выкристаллизацию в виде графита, причем последний процесс является лимитирующим, т.е. кинетически необратимым. Найти, в каком состоянии (жидком или твердом) будет частица катализатора в ходе каталитической реакции при температурах 800, 1000, 1200, 1400 К, если известно, что чистое железо плавится при 1820 К, точка эвтектики раствора углерода в железе при его равновесии с графитом соответствует 1420 К и мольной доле растворенного графита 0.17, а химический потенциал аморфного углерода при обсуждаемых температурах превышает химический потенциал графита на 12 кДж/моль. Раствор углерода в железе считать идеальным.

16.22. Могут ли образовываться углеродные отложения (кокс) в ходе стационарного протекания каталитической брутто-реакции



осуществляющейся по механизму



где C_1 – углерод-содержащий интермедиат, способный кристаллизоваться с образованием графита. Условия проведения процесса: температура 1000 К, $P(\text{CH}_4) = P(\text{CO}) = 1$ бар, $P(\text{H}_2\text{O}) = 10$ бар, $P(\text{H}_2) = 3$ бар.

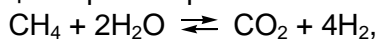
Из таблиц известно, что

вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	ρ , г/см ³
графит	0	5,740	2,265
CH ₄	-74,85	186,19	—
H ₂	0	130,52	—
CO	-110,52	197,54	—
H ₂ O (г)	-241,82	188,72	—

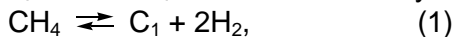
Рассмотреть отдельно ситуации, когда скорость-лимитирующей стадией является: (а) реакция (1); (б) реакция (2).

Ответ: в ситуации (а) – нет, в ситуации (б) – да.

(5/9-02). Могут ли образовываться углеродные отложения (кокс в виде графита) в ходе стационарного протекания каталитической брутто-реакции



осуществляющейся по механизму



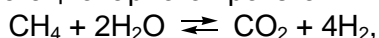
где C_1 – углерод-содержащий интермедиат, способный кристаллизоваться с образованием графита. Условия проведения процесса: температура 800 К, $P(\text{CH}_4) = P(\text{CO}_2) = 0,5$ бар, $P(\text{H}_2\text{O}) = 1$ бар, $P(\text{H}_2) = 3$ бар.

Из таблиц известно, что

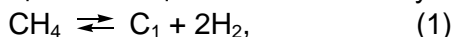
вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	ρ , г/см ³
графит	0	5,740	2,265
CH ₄	-74,85	186,19	—
H ₂	0	130,52	—
CO ₂	-393,51	213,68	—
H ₂ O (г)	-241,82	188,72	—

Рассмотреть отдельно ситуации, когда скорость-лимитирующей стадией является: (а) реакция (1); (б) реакция (2).

(5/13-02). Могут ли образовываться углеродные отложения (кокс в виде графита) в ходе стационарного протекания каталитической брутто-реакции



осуществляющейся по механизму



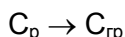
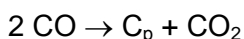
где C_1 – углерод-содержащий интермедиат, способный кристаллизоваться с образованием графита. Условия проведения процесса: температура 900 К, $P(\text{CH}_4) = 0,5$ бар, $P(\text{CO}_2) = 0$, $P(\text{H}_2\text{O}) = 10$ бар, $P(\text{H}_2) = 3$ бар.

Из таблиц известно, что

вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	ρ , г/см ³
графит	0	5,740	2,265
CH_4	-74,85	186,19	—
H_2	0	130,52	—
CO_2	-393,51	213,68	—
H_2O (г)	-241,82	188,72	—

Рассмотреть отдельно ситуации, когда скорость-лимитирующей стадией является: (а) реакция (1); (б) реакция (2).

(6/3-98). Реакция диспропорционирования СО на кобальтовом катализаторе протекает по механизму

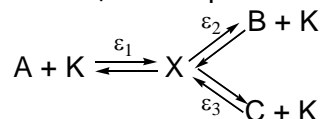


где C_p — углерод, растворенный в частицах Со, $\text{C}_{гр}$ – фаза графита на поверхности катализатора. Найти максимально и минимально возможные концентрации углерода, растворенного в кобальте в ходе протекания реакции при $T = 800$ К, если $P_{\text{CO}} = P_{\text{CO}_2} = 0.5$ бар, $\mu_{\text{CO},800}^\circ = -245$ кДж/моль,

$\mu_{\text{CO}_2,800}^\circ = -512$ кДж/моль, $\mu_{\text{C}_{гр},800}^\circ = -5$ кДж/моль, $\mu_{\text{C}_p,800} = 20 + 0.001 \cdot RT \ln(x)$ кДж/моль. Здесь x – мольная доля углерода, растворенного в кобальте.

Ответ: $\mu_{\text{C}_p}(\text{max}) = 2\mu_{\text{CO}} - \mu_{\text{CO}_2}$; $\mu_{\text{C}_p}(\text{min}) = \mu_{\text{C}_{гр}}$.

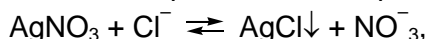
16.23. Каталитическое превращение $\text{A} \rightarrow \text{B}$, $\text{A} \rightarrow \text{C}$ на гетерогенном катализаторе идет через общий поверхностный интермедиат X по схеме



Допирование катализатора некоторой примесью понижает концентрацию активных центров К. При каком условии такое допирование повысит селективность процесса в отношении вещества В? Считать, что химический потенциал $\mu_{\text{K}} = \mu_{\text{K}}^\circ + RT \ln([K])$.

Ответ: для данной схемы реакции селективность не изменится.

16.24. Может ли образоваться твердый осадок AgCl по реакции



если Ag^+ одновременно участвует в реакции



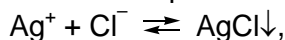
где $\{\text{X}_i\}$ — интермедиаты восстановления Ag^+ .

Ответ аргументировать.

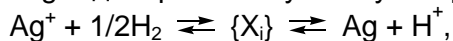
Концентрация реагентов: $[AgNO_3] = 10^{-4} \text{ M}$, $[Cl^-] = 10^{-2} \text{ M}$, $p(H_2) = 1 \text{ бар}$, $pH = 3$.
 $ПР(AgCl) = 10^{-10} \text{ M}^2$.

Ответ: может.

(5/4-02). Может ли образоваться твердый осадок AgCl по реакции



если Ag^+ одновременно участвует в реакции

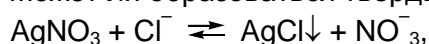


где $\{X_i\}$ – интермедиаты восстановления Ag^+ .

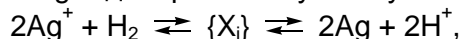
Ответ аргументировать.

Концентрация реагентов: $[Ag^+] = 10^{-3} \text{ M}$, $[Cl^-] = 10^{-3} \text{ M}$, $p(H_2) = 1 \text{ бар}$, $pH = 3$.
 $ПР(AgCl) = 10^{-10} \text{ M}^2$.

(5/1-99). Может ли образоваться твердый осадок AgCl по реакции



если Ag^+ одновременно участвует в реакции



где $\{X_i\}$ – интермедиаты восстановления Ag^+ .

Ответ аргументировать.

Концентрация реагентов: $[AgNO_3] = 10^{-4} \text{ M}$, $[Cl^-] = 10^{-2} \text{ M}$, $p(H_2) = 1 \text{ бар}$, $pH = 3$.
 $ПР(AgCl) = 10^{-10} \text{ M}^2$.

16.25. Известно, что для получения алмаза из графита требуется очень высокое (в десятки тысяч бар) давление. Нужны ли столь же высокие давления для получения алмаза путем разложения метана по реакции $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$?

Какие температуры требуется при этом использовать?

Из справочников известно, что:

вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	ρ , г/см ³
графит	0	5,740	2,265
алмаз	1,828	2,833	3,515
CH ₄	-74,85	186,19	—
H ₂	0	130,52	—

Ответ: алмаз может получаться всегда при $\mu_{CH_4} - 2 \mu_{H_2} > \mu_{алмаз}$.

(4/7-02). Известно, что для получения алмаза из графита требуется очень высокое (в десятки тысяч бар) давление. Нужны ли столь же высокие давления для получения алмаза путем разложения CO по реакции $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$?

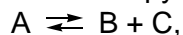
Какие температуры требуется при этом использовать? Считать, что давления CO и CO₂ равны 1 бар.

Из справочников известно, что:

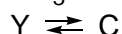
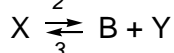
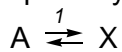
вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	ρ , г/см ³
графит	0	5,740	2,265
алмаз	1,828	2,833	3,515
CO	-110,52	197,54	—
CO ₂	-393,51	213,68	—

6. Функции Ляпунова

16.26. (4/8-02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции



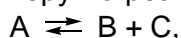
которая осуществляется по механизму



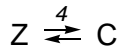
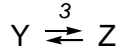
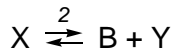
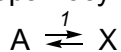
Здесь X и Y – интермедиаты.

$$\text{Ответ: } \Phi = \frac{\varepsilon_1}{\tilde{n}_B} (\tilde{n}_A - \tilde{n}_X)^2 + \frac{\varepsilon_1}{\tilde{n}_B} (\tilde{n}_X - \tilde{n}_B \cdot \tilde{n}_Y)^2 + \varepsilon_3 (\tilde{n}_Y - \tilde{n}_C)^2.$$

(4/10-02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции

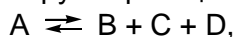


которая осуществляется по механизму

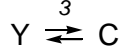
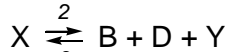
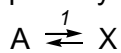


Здесь X, Y и Z – интермедиаты.

(4/11-02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции

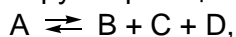


которая осуществляется по механизму

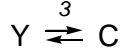
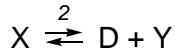
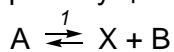


Здесь X и Y – интермедиаты.

(4/12-02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции

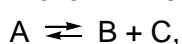


которая осуществляется по механизму

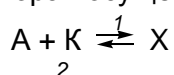


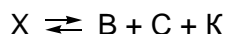
Здесь X и Y – интермедиаты.

16.27. Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании каталитической брутто-реакции



которая осуществляется по механизму

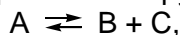




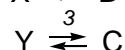
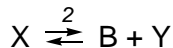
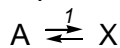
Здесь K – свободная форма активного центра катализатора, X – каталитический интермедиат.

$$\text{Ответ: } \Phi = \varepsilon_1 \left(\frac{\tilde{n}_X}{\tilde{n}_K} - \tilde{n}_A \right)^2 + \varepsilon_2 \left(\frac{\tilde{n}_X}{\tilde{n}_K} - \tilde{n}_B \cdot \tilde{n}_C \right)^2.$$

(4/1-99), (4/4-00). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции

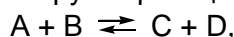


которая осуществляется по механизму

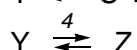
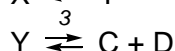
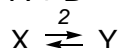
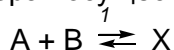


где X и Y – интермедиаты? Можно ли пользоваться этой функцией, если реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж/моль.

(4/3-02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции

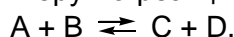


которая осуществляется по механизму

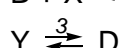
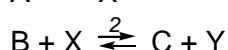


Здесь X, Y и Z – интермедиаты.

(4/13-02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции

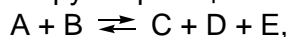


которая осуществляется по механизму

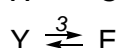
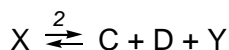
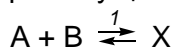


Здесь X и Y – реакционные интермедиаты.

(4/9-02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции

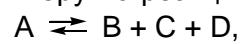


которая осуществляется по механизму

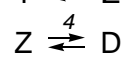
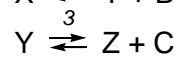
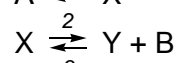
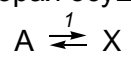


Здесь X и Y – реакционные интермедиаты.

(4/4-02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции



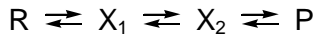
которая осуществляется по механизму



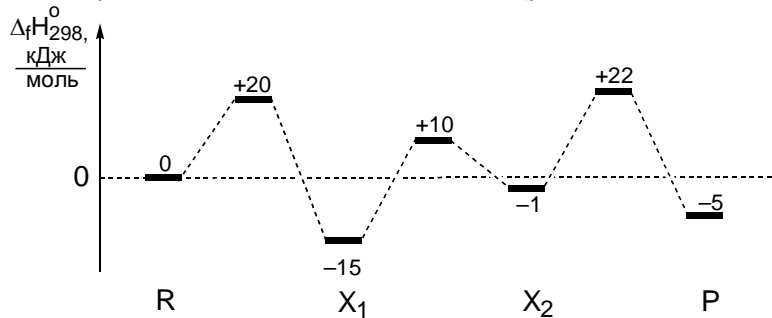
Здесь X, Y и Z – интермедиаты.

7. Скорость-лимитирующие стадии, скорость-определяющие параметры и кажущаяся энергия активации брутто-процессов

(4/4-00). Брутто-реакция $R \rightarrow P$ осуществляется по цепочке превращений



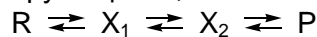
для которой известны стандартные энтальпии образования интермедиатов X_i и соответствующих переходных состояний (указаны цифрами):



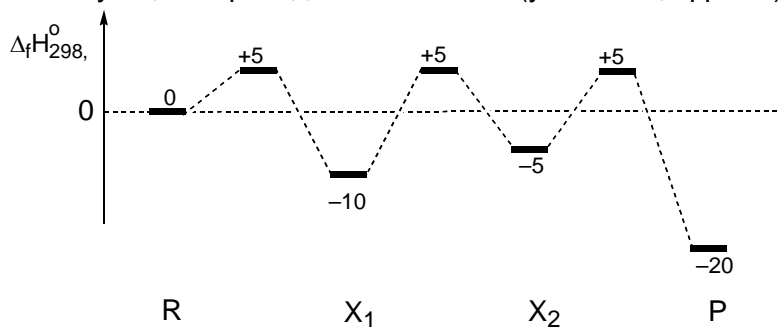
Каково значение наблюдаемой энергии активации для стационарного протекания кинетически необратимого брутто-процесса $R \rightarrow P$, если скорость-контролирующей стадией является:

(а) реакция $R \rightleftharpoons X_1$; (б) реакция $X_1 \rightleftharpoons X_2$; (в) реакция $X_2 \rightleftharpoons P$?

(5/3-02). Брутто-реакция $R \rightarrow P$ осуществляется по цепочке превращений



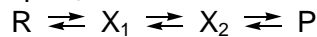
для которой известны стандартные энтальпии образования интермедиатов X_i и соответствующих переходных состояний (указаны цифрами):



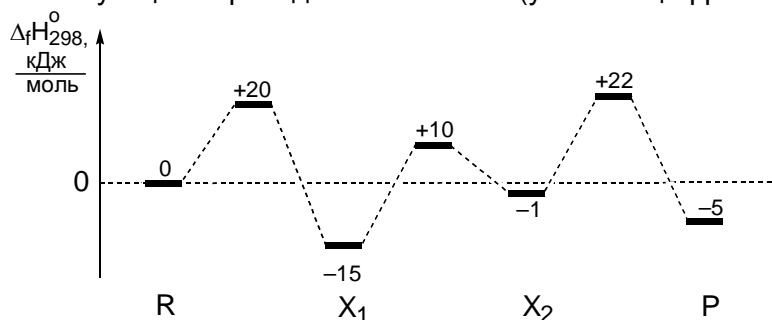
Каково значение наблюдаемой энергии активации для стационарного протекания брутто-процесса $R \rightarrow P$, если скорость-контролирующей стадией является:

(а) реакция $R \rightleftharpoons X_1$; (б) реакция $X_1 \rightleftharpoons X_2$; (в) реакция $X_2 \rightleftharpoons P$?

(5/8-02). Брутто-реакция $R \rightarrow P$ осуществляется при температуре 300 K по цепочке превращений



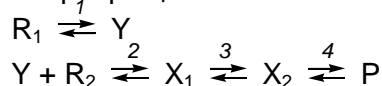
для которой известны стандартные энтальпии образования интермедиатов X_i и соответствующих переходных состояний (указаны цифрами):



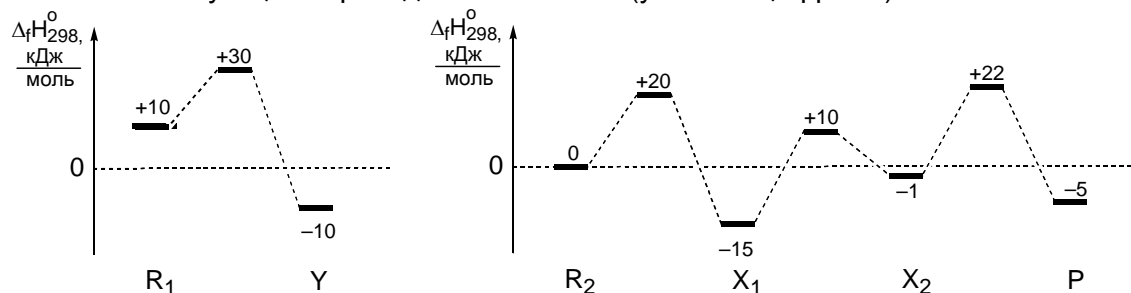
Каково значение наблюдаемой энергии активации для стационарного протекания кинетически необратимого брутто-процесса $R \rightarrow P$, если скорость-контролирующей стадией является:

(а) реакция $R \rightleftharpoons X_1$; (б) реакция $X_1 \rightleftharpoons X_2$; (в) реакция $X_2 \rightleftharpoons P$?

(5/10-02). Брутто-реакция $R_1 + R_2 \rightarrow P$ осуществляется при температуре 300 К по цепочке превращений



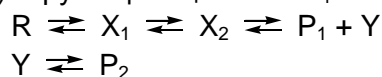
для которой известны стандартные энтальпии образования интермедиатов X_i и Y и соответствующих переходных состояний (указаны цифрами):



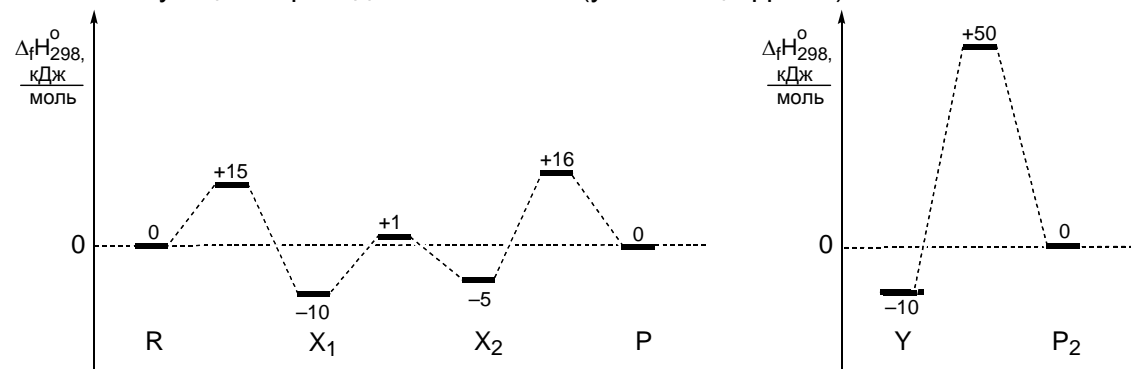
Каково значение наблюдаемой энергии активации для стационарного протекания кинетически необратимого брутто-процесса $R_1 + R_2 \rightarrow P$, если скорость-контролирующей стадией брутто-процесса является:

(а) реакция $Y + R_2 \rightleftharpoons X_1$; (б) реакция $X_1 \rightleftharpoons X_2$; (в) реакция $X_2 \rightleftharpoons P$?

(5/11-02). Брутто-реакция $R \rightarrow P_1 + P_2$ осуществляется по цепочке превращений



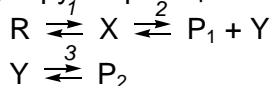
для которой известны стандартные энтальпии образования интермедиатов X_i и Y соответствующих переходных состояний (указаны цифрами):



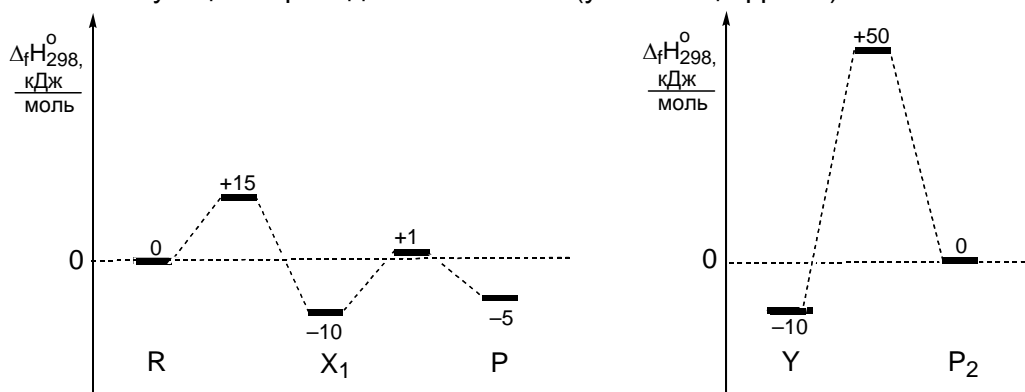
Каково значение наблюдаемой энергии активации для стационарного протекания брутто-процесса $R \rightarrow P_1 + P_2$, если скорость-контролирующей стадией является:

(а) реакция $R \rightleftharpoons X_1$; (б) реакция $X_1 \rightleftharpoons X_2$; (в) реакция $X_2 \rightleftharpoons P + Y$, (г) реакция $Y \rightleftharpoons P_2$?

(5/12-02). Брутто-реакция $R \rightarrow P_1 + P_2$ осуществляется по цепочке превращений



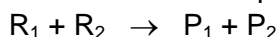
для которой известны стандартные энтальпии образования интермедиатов X и Y соответствующих переходных состояний (указаны цифрами):



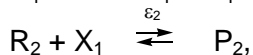
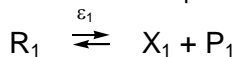
Каково значение наблюдаемой энергии активации для стационарного протекания брутто-процесса $R \rightarrow P_1 + P_2$, если скорость-контролирующей стадией является:

(а) реакция $R \rightleftharpoons X_1$; (б) реакция $X_1 \rightleftharpoons P + Y$, (в) реакция $Y \rightleftharpoons P_2$?

(4/1-02). Кинетически необратимый брутто-процесс



протекает в стационарном режиме и описывается схемой



где X_1 – интермедиат.

При каких соотношениях между скорость-определяющими параметрами можно считать кинетически необратимой: (а) первую элементарную стадию; (б) вторую стадию; (в) обе стадии одновременно?

Найти кажущуюся энергию активации брутто-реакции для обеих ситуаций.

16.28. Для каталитической брутто-реакции $A \rightleftharpoons B$, осуществляемой по механизму



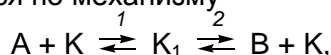
где K – свободная форма активного центра катализатора, а K_1 – его комплекс с субстратом, справедливо уравнение массобаланса

$$[K] + [K_1] = [K]_0.$$

Чему соответствует это уравнение массобаланса при переходе к термодинамической форме записи кинетических уравнений? Напишите выражение для стационарной скорости данной каталитической брутто-реакции через термодинамические параметры.

Ответ:
$$v = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \tilde{n}_{K_0} (\tilde{n}_R - \tilde{n}_P)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \left(1 + \frac{\varepsilon_2 \lambda}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \tilde{n}_R + \frac{\varepsilon_1 \lambda}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \tilde{n}_P \right)},$$
 где $\lambda = \exp(\mu_{K_1}^0 / RT)$.

(4/6-02). Каталитическая кинетически необратимая брутто-реакция $A \rightarrow B$ осуществляется по механизму



где K – свободная форма активного центра катализатора, а K_1 – его комплекс с субстратом.

Напишите выражение для стационарной скорости данной каталитической брутто-реакции через термодинамические параметры и найдите зависимость кажущейся энергии активации от значащих термодинамических параметров отдельных элементарных стадий и термализованных реагентов. Рассмотреть возможные предельные ситуации.

8. Энтропия и информация

(7/Э-96). Какая минимальная тепловая мощность должна выделяться при работе ЭВМ с тактовой частотой 1 Гигафлоп, если в каждом цикле перерабатывается информация 32 бита.

Содержание

Предисловие	3
Обозначения и определения	4
1. Общие вопросы.....	5
2. Стационарное протекание брутто-реакций	7
3. Соотношения Онзагера.....	11
4. Устойчивость брутто-реакций.....	15
5. Фазовое состояние интермедиатов брутто-реакций	18
6. Функции Ляпунова.....	21
7. Скорость-лимитирующие стадии, скорость-определяющие параметры и кажущаяся энергия активации брутто-процессов.....	24
8. Энтропия и информация	27