

Кандидатский экзамен 25.04.2023 (9³⁰–12⁰⁰, 256мех)

Задача 1 (10 баллов)

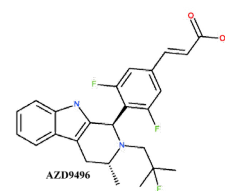
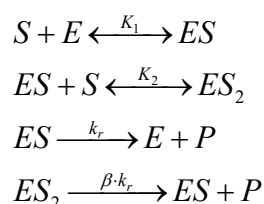
Схема вывода этилового спирта по исследованию Д.В. Болла в живых организмах описывается следующей схемой:



Определите время достижения максимального количества промежуточного интермедиата ($C_2H_5OH^*$), если начальное количество этанола в органической системе с постоянным объемом составляло 1 моль.

Задача 2 (10 баллов)

При изучении кинетики вывода субстрата AZD9496 (S) окислением на ферменте микросомы печени человека (E) было обнаружено, что процесс описывается следующим механизмом:



Получите выражение для стационарной скорости расходования субстрата.

Доп (+5): Оцените коэффициент β , если известно, что при уменьшении концентрации субстрата от 0,1 до $8,71 \cdot 10^{-9}$ М скорость расходования субстрата уменьшилась всего в 100 раз. $K_1=1,15 \cdot 10^5$ М⁻¹, $K_2=3,23 \cdot 10^4$ М⁻¹.

Задача 3 (10 баллов)

Катализаторы $ZnCl_2/C$ готовили пропиткой углеродного носителя водным раствором $ZnCl_2$ с последующим испарением растворителя. Образец с весовым содержанием нанесенного компонента 25 вес.% содержал значительные высолы на периферии зёрен носителя, что говорило о том, что некоторая часть $ZnCl_2$ выкристаллизовалась вне пор носителя.

Пористостью высолов пренебречь. Плотность $ZnCl_2$ равна 2.91 г/см³.

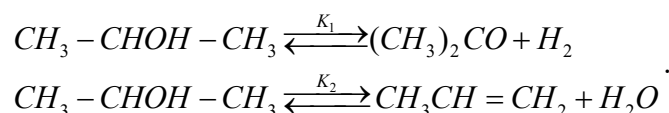
Какова доля вещества, находящегося на внешней поверхности зёрен, если объём пор исходного носителя равен 0.5 см³/г, а объём пор катализатора – 0.33 см³/г?

Доп (+5): Вычислить содержание $ZnCl_2$ (в вес.%) в приготовленном по этой же методике катализаторе, обладающем равномерным распределением вещества по зерну носителя.

Доп (+5): Качественно оцените, как изменится доля частиц активного компонента внутри зерна, если для нанесения хлорида цинка использовать растворитель, в котором растворимость соли меньше, чем в воде (взаимодействием растворителя с поверхностью носителя пренебречь!).

Задача 4 (10 баллов)

В каталитическом реакторе, работающем при постоянном давлении 1 атм и температуре 473 К, возможно протекание реакций дегидрирования и дегидратации изопропилового спирта по химическим уравнениям:



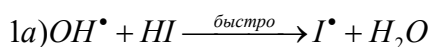
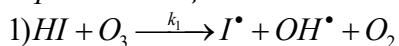
Оцените состав равновесной смеси в мол.%, если на вход реактора подается только изопропанол, содержащий 5 об.% паров воды.

	i-PrOH	C ₃ H ₆ O	C ₃ H ₆	H ₂ O	H ₂
$\Delta_f H_{473}^0$ (кДж/моль)	-257.1	-204.5	31.6	-235.9	5.0
S_{473}^0 (Дж/моль·К)	350.9	329.5	296.5	204.2	143.8

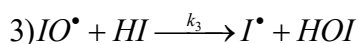
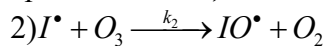
Задача 5 (10 баллов)

Взаимодействие йодистого водорода с озоном протекает по цепному радикальному механизму в соответствии со следующим механизмом:

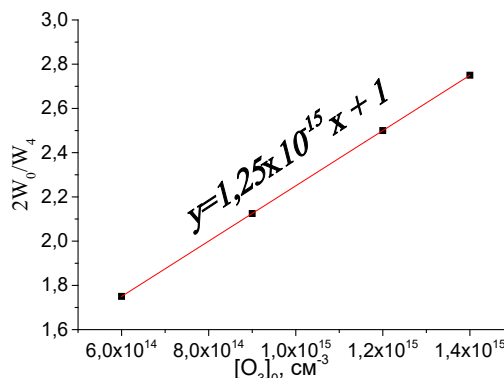
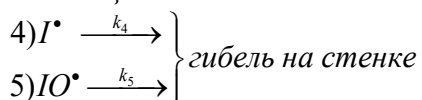
Зарождение цепи:



Продолжение цепи:



Гибель цепи:



В ходе экспериментов была получена зависимость $\frac{2W_0}{W_4}$ от начальной концентрации озона, где W_0 –

скорость зарождения цепи, а W_4 – скорость гибели по 4ой стадии, для начальной концентрации йодистого водорода $[\text{HI}]_0 = 4,1 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Рассчитайте значение константы гибели k_5 , если известны величины $k_2 = 1,2 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_3 = 1,1 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_4 = 1 \text{ с}^{-1}$.

Цепи считать длинными!

Решения:

1. Решение:

Сразу определим, что концентрация вещества равносильна расходу абсолютных количеств реагентов, т.к. объем системы постоянный.

Для получения времени необходимо получить кинетическое уравнение для исходного спирта от времени:

Довольно очевидно, что для кинетики 1го порядка уравнение: $[EtOH](t) = [EtOH]_0 e^{-k_1 t}$

Для интермедиата можно было бы найти, конечно, тоже кинетическое уравнение, но поскольку нужно время достижения его максимального количества, то нам достаточно получить выражение для скорости его расходования и использовать его $=0$, как условие на экстремум:

$$\frac{d[EtOH^*]}{dt} = k_1[EtOH] - W_2 = 0 = k_1[EtOH]_0 e^{-k_1 t} - W_2$$

$$\ln\left(\frac{k_1[EtOH]_0}{W_2}\right)$$

Тогда время легко определяется: $t_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{k_1[EtOH]_0}{W_2}\right)}{k_1} = 1440 \text{ с} = 24,1 \text{ мин.}$

2. Решение основной части:

Найдем выражение для стационарной скорости реакции:

Из КРК на формы фермент-субстратного комплекса получим:

$$K_1 = \frac{[ES]}{[E][S]}, K_2 = \frac{[ES_2]}{[ES][S]}, [ES_2] + [ES] + [E] = [E]_0$$

Тогда получается, что выражения для стационарных концентраций фермент-субстратных форм легко получить:

$$[ES_2] = \frac{K_1 K_2 [S]^2 [E]_0}{1 + K_1 [S] + K_1 K_2 [S]^2}$$

$$[ES] = \frac{K_1 [S] [E]_0}{1 + K_1 [S] + K_1 K_2 [S]^2}$$

Скорость реакции в нашем случае определяется скоростью накопления продукта, тогда:

$$W_r = \frac{d[P]}{dt} = k_r [ES] + \beta k_r [ES_2] = \frac{k_r K_1 [S] [E]_0 (\beta K_2 [S] + 1)}{1 + K_1 [S] + K_1 K_2 [S]^2}$$

Собственно это ответ.

Дополнительное задание:

Можно обратить внимание, что константы равновесия имеют довольно большие значения, значит при больших концентрациях субстрата становится понятно, что произведение констант равновесия на концентрацию субстрата вносит весомый вклад в суммы в числителе и знаменателе, т.е.

$$W_r(10^{-3} \text{ M}) \approx \frac{\beta k_r K_1 K_2 [S]^2 [E]_0}{K_1 K_2 [S]^2} = \beta k_r [E]_0$$

При низкой концентрации субстрата ситуация обратная: почти весь фермент находится в свободном состоянии и $W_r(8,71 \cdot 10^{-9} \text{ M}) \approx k_r K_1 [S] [E]_0$

Тогда соотношение скоростей легко определяется:

$$\frac{W_r(10^{-3} \text{ M})}{W_r(8,71 \cdot 10^{-9} \text{ M})} \approx \frac{\beta}{K_1 [S]_2} = \frac{\beta}{1,15 \cdot 10^5 \times 8,71 \cdot 10^{-9}} = \frac{\beta}{1000} = \frac{1}{100}$$

Получается, что $\beta=0,1$.

3. Решение

Пусть V_0 (см³/г) – объём пор носителя, а V_K (см³/г) – объём пор катализатора.

При этом величина m как доля нанесенного компонента в катализаторе складывается из двух величин – m_1 , доли вещества, сосредоточенного в порах носителя, и m_2 , доли вещества, находящегося на периферии зерен носителя: $m = m_1 + m_2$

Объем пор носителя в катализаторе равен $V_K/(1-m)$. Учитывая, что часть объема пор носителя занята нанесенным компонентом, нетрудно заключить, что

$$\Delta V = V_0 - V_K/(1-m)$$

С другой стороны, объем, приходящийся на соль внутри носителя можно рассчитать:

$$\frac{m_1}{\rho} = \Delta V(1-m)$$

отсюда доля вещества на периферии зерен носителя определяется как

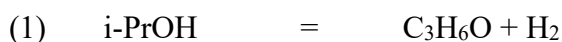
$$\frac{m_2}{m} = \frac{m - \rho(V_0(1-m) - V_K)}{m} = 1 - \frac{\rho}{m}(V_0(1-m) - V_K)$$

Подставляя все численные данные, получаем $m_2/m = 0.4762$.

Доп 1. Если требуется нанести $ZnCl_2$ только в поры носителя, то это означает, что его количество m_1 должно быть нанесено на $(1-m)$ грамм носителя. Нетрудно вычислить, что содержание $ZnCl_2$ в таком катализаторе составит $0.25 \times (1 - 0.4762) / (1 - 0.25 \times 0.4762) = 0.149$, т.е. примерно 14,9 вес.%.

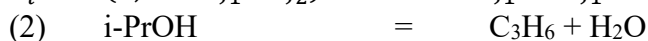
Доп 2. При одинаковой температуре сушки, кристаллизация хлорида цинка из неводного раствора наступает при значительно меньшей концентрации, чем из водного раствора. Соответственно, концентрация соли в порах носителя в случае неводного раствора будет ниже, чем при использовании водного раствора (на периферии зерен соли из водного раствора кристаллизуется меньше, как следствие, меньше грубых частиц). При этом размер кристаллита в порах осажденного из неводного раствора меньше, чем из водного, а размер грубых частиц на периферии гранулы носителя больше.

4. Решение



$$n_i^0 \quad 0,95 \quad \quad \quad 0 \quad 0$$

$$\tilde{n}_i \quad (0,95 - \xi_1 - \xi_2) \quad \quad \quad \xi_1 \quad \xi_1$$



$$n_i^0 \quad 0,95 \quad \quad \quad 0 \quad 0,05$$

$$\tilde{n}_i \quad (0,95 - \xi_1 - \xi_2) \quad \xi_2 \quad (0,05 + \xi_2)$$

$$N_{\Sigma}^0 = 0,95 + 0,05 = 1$$

$$N_{\Sigma} = (0,95 - \xi_1 - \xi_2) + \xi_1 + \xi_1 + \xi_2 + (0,05 + \xi_2) = (1 + \xi_2 + \xi_3)$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0, \quad \Delta_r G_{473}^0(1) = -0,295 \text{ (кДж/моль)}, \quad \Delta_r G_{473}^0(2) = -18,06 \text{ (кДж/моль)}$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}\right), \quad K_p(1) = 1,08, \quad K_p(2) = 98,84$$

$$K_p(1) = P_{\Sigma} \frac{[\xi_1]^2}{(1 + \xi_1 + \xi_2)(0,95 - \xi_1 - \xi_2)} = 1,08$$

$$K_p(2) = P_{\Sigma} \frac{\xi_2(0,05 + \xi_2)}{(1 + \xi_1 + \xi_2)(0,95 - \xi_1 - \xi_2)} = 98,84$$

$$\frac{[\xi_1]^2}{\xi_2(0,05 + \xi_2)} = \frac{1,08}{98,84} = 0,0109$$

Вторая реакция намного выгоднее, чем первая. Сделаем упрощающее предположение $\xi_2 \sim 1$

$$\frac{[\xi_1]^2}{\xi_2(0,05 + \xi_2)} \approx \frac{[\xi_1]^2}{[\xi_2]^2} = 0,0109$$

$$\xi_1 = 0,104 \xi_2$$

$$\frac{[0,104\xi_2]^2}{(1 + 0,104\xi_2 + \xi_2)(0,95 - 0,104\xi_2 - \xi_2)} = 1,08$$

$$\xi_2 = 0,857, \quad \xi_1 = 0,104\xi_2 = 0,089$$

Равновесный состав в мольн. %

$$C_3H_6O, H_2 = \frac{100\xi_1}{(1 + \xi_1 + \xi_2)} = 4,57; \quad C_3H_6 = \frac{100\xi_2}{(1 + \xi_1 + \xi_2)} = 44,04; \quad H_2O = \frac{100(0,05 + \xi_2)}{(1 + \xi_1 + \xi_2)} = 46,61$$

$$iPrOH = \frac{100(0,95 - \xi_1 - \xi_2)}{(1 + \xi_1 + \xi_2)} = 0,21$$

5. Решение.

Применим метод квазистационарных концентраций к двум радикалам и атомам йода.

$$\frac{d[OH^\bullet]}{dt} = k_1[HI][O_3] - k_{1a}[HI][OH^\bullet] = 0$$

$$\frac{d[IO^\bullet]}{dt} = k_2[I][O_3] - k_3[HI][IO^\bullet] - k_5[IO^\bullet] = 0$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_{1a}[HI][OH^\bullet] + k_1[HI][O_3] - k_2[I][O_3] + k_3[HI][IO^\bullet] - k_4[I] = 0$$

$$2k_1[HI][O_3] - k_4[I] - k_5[IO^\bullet] = 0$$

$$2k_1[HI][O_3] - k_4[I] - k_5 \frac{k_2[I][O_3]}{k_3[HI] + k_5} = 0$$

$$[I] = \frac{2k_1[HI][O_3]}{k_4 + \frac{k_5 k_2 [O_3]}{k_3[HI] + k_5}} = \frac{2k_1[HI][O_3]}{k_4} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_5 k_2 [O_3]}{(k_3[HI] + k_5)k_4}}$$

Запишем вид полученной аппроксимации:

$$\frac{2k_1[O_3]_0[HI]_0}{k_4[I]_{стац}} = \frac{2k_1[HI][O_3]}{k_4} \cdot \frac{1}{[I]} = \frac{2k_1[HI][O_3]}{k_4} \cdot \frac{k_4}{2k_1[HI][O_3]} \cdot \left(1 + \frac{k_5 k_2 [O_3]}{(k_3[HI] + k_5)k_4} \right) =$$

$$= 1 + \frac{k_5 k_2}{(k_3[HI] + k_5)k_4} [O_3]$$

Аппроксимация данных позволяет определить значение коэффициента пропорциональности $1.25 \cdot 10^{-15}$.

$$\frac{k_5 k_2}{(k_3[HI] + k_5)k_4} = 1.25 \cdot 10^{-15}$$

$$\frac{1.2 \cdot 10^{-12} \cdot k_5}{1.1 \cdot 4.1 \cdot 100 + k_5} = 1.25 \cdot 10^{-15}$$

$$k_5 = 0.47 c^{-1}$$

Ответ: $0.47 c^{-1}$.