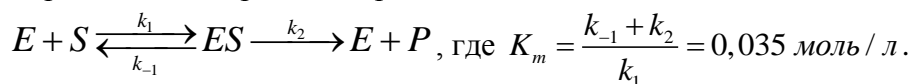


ЗАДАЧИ КЭ-2016 осень

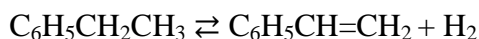
1. Ферментативная реакция протекает согласно схеме Михаэлиса-Ментен:



При начальных концентрациях субстрата $[S]_0 = 0,115 \text{ моль/л}$ и фермента $[E]_0 = 5,50 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ значение стационарной скорости в начальный момент времени составляет $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/(л·с)}$. Найдите максимальное значение стационарной скорости процесса для приведенной начальной концентрации фермента.

2.

В промышленности процесс конверсии этибензола в стирол:



проводят на железно-хромовом катализаторе, промотированном карбонатом калия, при атмосферном давлении, температуре 900 К и входном составе смеси этилбензол/пар ($H_2O_{г}$) = 1/20. 1) Определите равновесную степень превращения этилбензола; объясните, 2) зачем водяной пар добавляют в исходную смесь, и 3) как изменится степень превращения этилбензола при уменьшении температуры.

	$C_6H_5CH_2CH_3$	$C_6H_5CH=CH_2$	H_2
$\Delta_f H_{298}^o$, кДж/моль	29,8	146,9	0
S_{298}^o , Дж/моль/К	360,6	345,1	130,7
C_p^o , Дж/моль/К	127,4	151,3	28,9

3.

Каталитическая мономолекулярная реакция $A \longrightarrow B$ протекает на поверхности платиновой сетки в реакторе идеального вытеснения в диффузионном режиме. При температуре 25 °С и времени контакта 1,8 с конверсия А составила 58%. Определите k_D при 25 °С и оцените конверсию А при 42 °С и времени контакта 1,8 с.

4.

Материал-купрамит, представляющий собой раствор медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) на угле АГМ, широко применяется в противогасах для глубокой очистки воздуха от H_2S . Существует несколько подходов, объясняющих принцип работы данного материала, из которых 2 наиболее достоверные:

Хемосорбция медью	Каталитическое окисление
$Cu^{2+} + H_2S \rightarrow CuS \downarrow + 2H^+$	$Cu^{2+} + H_2S \rightarrow CuS + 2H^+$
	$2CuS \rightarrow 2Cu^+ + S_2^{2-}$
	$2Cu^+ + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O$
	$S_n^{2-} + H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow S_{n+1}^{2-} + H_2O$
	$S_n^{2-} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightarrow S_{n+1} + H_2O$

Какой из приведенных механизмов сероочистки является наиболее подходящим, если экспериментально измеренное значение емкости по сере для сорбента, содержащего 10 масс.% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, составило 15,4 масс.%? $Mr(Cu)=64 \text{ г/моль}$, $Mr(S)=32 \text{ г/моль}$, $Mr(O)=16 \text{ г/моль}$, $Mr(H)=1 \text{ г/моль}$. Ответ должен быть обоснованным!

5.

При приготовлении катализатора методом пропитки с последующей сушкой (предшественник не сорбируется на поверхности носителя) обнаружилось, что нанесение активного компонента после однократной пропитки приводит к распределению массы активного компонента: 2/3 сосредоточено в корочке зерен носителя в виде крупных частиц, 1/3 – внутри зёрен в высокодисперсной форме в тупиковых порах. Было решено: приготовить катализатор двумя пропитками с промежуточным превращением нанесенного вещества в нерастворимую форму вдвое разбавленным раствором активного компонента. Как изменится распределение массы активного компонента по зерну носителя в этом случае и во сколько раз возрастет дисперсность второго катализатора относительно первого? Текстульные характеристики носителя и катализаторов в ходе приготовления не изменяются.

РЕШЕНИЯ

1.

$$Wr = k_2[ES]$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_2[ES] + k_{-1}[ES] - k_1[E][S] = 0$$

$$\begin{cases} [ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_2 + k_{-1}} = [E] \frac{[S]}{K_M} \\ [E] + [ES] = [E]_0 \end{cases}$$

$$[ES] = [E]_0 \frac{[S]}{K_M + [S]}$$

$$Wr = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

Ищем максимум:

$$\frac{dWr}{d[S]} = 0 = \frac{k_2[E]_0(K_M + [S]) - k_2[E]_0[S]}{(K_M + [S])^2} = \frac{k_2[E]_0 K_M}{(K_M + [S])^2}$$

Следовательно,

$$[S]_{Max} = \infty$$

Делаем предельный переход для Wr :

$$Wr_{Max} = \lim_{[S] \rightarrow \infty} Wr = k_2[E]_0$$

Тогда из условия задачи получаем:

$$Wr_{Max} = k_2[E]_0 = \frac{Wr_0}{[S]_0} ([S]_0 + K_M) = 1,5 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{l \cdot s}$$

2. Авторское решение:

$$\Delta_r H_{298}^o = 117,1 \text{ кДж/моль}, \Delta_r S_{298}^o = 115,2 \text{ Дж/моль/К}, \Delta_r C_p^o = 52,8 \text{ Дж/моль/К},$$

$$\Delta_r H_{900}^o = \Delta_r H_{298}^o + \Delta_r C_p^o (900 - 298) = 148,9 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r S_{900}^o = \Delta_r S_{298}^o + \Delta_r C_p^o \ln(900 / 298) = 173,6 \text{ Дж/моль/К},$$

$$\Delta_r G_{900}^o = \Delta_r H_{900}^o - T \Delta_r S_{900}^o = -7318 \text{ Дж/моль}, K_p = \exp(-\Delta_r G_{900}^o / 8,314 / 900) = 2,66$$

С другой стороны,

$$K_p = \frac{\alpha^2 P}{(1 - \alpha^2)}, \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{P + K_p}}$$

1) При разбавлении водяным паром $P = 0,05$ атм и

$$2) \alpha = \sqrt{\frac{2,66}{0,05 + 2,66}} = 0,99.$$

2) Водяной пар смещает равновесие вправо, без разбавления $\alpha = \sqrt{\frac{2,66}{1 + 2,66}} = 0,85$. Кроме того, он

окисляет коксовые отложения на катализаторе, увеличивая его срок эксплуатации.

3) Реакция сильно эндотермическая, значит, равновесие будет смещаться в сторону реагентов, то есть степень превращения уменьшится.

Мое решение, начиная с поиска степени превращения: Я несколько не согласен с этим решением и считаю, что задачу надо более точно решать численно, т.е. у меня отличаются вычисления степени превращения:

Введем ω - доля исх. реагента в смеси. Тогда доля реагента до реакции $\omega=1/21$, доля воды = $1-\omega = 20/21$.

После конверсии реагента получим, что смесь состоит из: $(1-\alpha)\omega$ - реагента, $\alpha\omega$ - каждого продукта и $1-\omega$ - воды, а это означает, что

$$X_{\text{реагента}} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha\omega} \omega, X_{\text{продукта}} = \frac{\alpha}{1+\alpha\omega} \omega$$

Тогда получаем общее уравнение на равновесие:

$$K_p = \frac{\alpha^2 \omega P_0}{(1+\alpha\omega)(1-\alpha)}, \text{ где } P_0 = 1 \text{ атм.}$$

Решение для α выглядит более громоздко, чем в авторском варианте, но позволяет получить более точный ответ:

$$\alpha = \frac{\sqrt{4K_p \omega(1+K_p) + (1-\omega)^2 K_p^2} - (1-\omega)K_p}{2\omega(1+K_p)} = 0,983$$

для реагента в паре

и соответственно для чистого реагента получим $\omega=1$, тот же результат, что и в авторском варианте. С остальным выводами я согласен.

3. Очевидным является, что если речь идет о внешнедиффузионном режиме, то можно считать, что наблюдаемая энергия активации ~ 0 кДж/моль. Сделать вывод о том, что наблюдаемая константа скорости не меняется от T и конверсия тоже. За это сразу получить полный балл.

С другой стороны можно засчитывать решение на $1/2$ (половина баллов, т.к. внутренней диффузии быть не может на сетках, пластинах и пр. массивных катализаторах), в котором принимается, что при повышении T все-равно диффузионный режим будет, т.к. $k_{\text{кин}}$ растёт экспоненциально, в отличие от k_D (константы диффузии к платиновой стенке), имеющей \sim линейный рост с температурой.

$$\text{Тогда } k_D(25^\circ \text{C}) = \frac{-\ln(1-\alpha)}{\tau_0} = 0,482 \text{ c}^{-1}$$

Оценим константу скорости для 42°C :

$$k_D(42^\circ \text{C}) = k_D(25^\circ \text{C}) \frac{315,15}{298,15} = 0,509 \text{ c}^{-1}$$

$$\text{Тогда } \alpha = 1 - e^{-k_D \tau_0} = 0,6 \text{ или } 60\%$$

4. Хемосорбционный механизм содержит всего одну стадию и подразумевает стехиометрическое взаимодействие купороса с сероводородом. Поэтому проверим: совпадает ли молярное соотношение между поглощённой серой и нанесенной медью, исходя из навески сорбента 1 г:

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0,1 * 1 \text{ g} = 0,1 \text{ g}$$

$$m_S = 0,154 * 1 \text{ g} = 0,154 \text{ g}$$

$$v_{\text{Cu}} = v_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{Mr_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,1}{250} = 0,0004 \text{ mol}$$

$$v_S = \frac{0,154}{32} = 0,0048 \text{ mol}$$

$$\text{ratio} = \frac{v_S}{v_{\text{Cu}}} = \frac{0,0048}{0,0004} = 12$$

Получается, что серы удаляется в 12 раз больше, чем положено по стехиометрии хемосорбционного механизма. Это возможно, только при каталитическом цепном механизме (кстати, 12 – длина цепи, если не учитывать хемосорбцию).

5. Согласно теории Фенелона–Неймарка, экспериментально подтвержденной Гусевым, в ходе сушки мелкие частицы получаются при кристаллизации насыщенного раствора в тупиковых порах (остальной раствор выносится на периферию зёрен, где образуются крупные частицы). Поэтому при двукратной пропитке массовая доля мелких частиц будет составлять $1/3+1/3=2/3$. Следовательно, доля грубых частиц при двукратной пропитке составит $1/3$.

Дисперсность частиц активного компонента катализатора есть число его поверхностных атомов в образце, отнесенное к общему числу этих атомов. Для бимодального распределения частиц их дисперсность можно определить как средневзвешенное:

$$D = D_{\Gamma} m_{\Gamma} + D_{\text{В}} m_{\text{В}} \approx D_{\text{В}} m_{\text{В}} \quad (1)$$

где D_{Γ} и $D_{\text{В}}$ – дисперсность грубо- и высокодисперсной фракций, а m_{Γ} и $m_{\text{В}}$ – их массовые доли ($D_{\Gamma} \sim 0$).

Если частицы растут на каких-то центрах, и количество (N) этих центров не изменяется, то масса этих частиц связана с их средним объёмом (V) и количеством центров как

$$m = \rho N V \sim \rho N d^3 \quad (2)$$

где d – средний размер этих частиц.

Дисперсность частиц обратно пропорциональна их размеру:

$$D = \frac{\alpha}{d} \quad (3)$$

где α – коэффициент пропорциональности.

Тогда, подставляя (2) и (3) в (1), дисперсность полученного катализатора будет

$$D \sim \alpha m_{\text{В}} \times \sqrt[3]{\frac{\rho N}{m_{\text{В}}}} = \text{const} \times m_{\text{В}}^{2/3} \quad (4)$$

Тогда отношение дисперсностей катализаторов при двукратной ($D(2)$) и однократной ($D(1)$) пропитках составит:

$$\frac{D_{(2)}}{D_{(1)}} = \left(\frac{m_{\text{В}(2)}}{m_{\text{В}(1)}} \right)^{2/3} = \left(\frac{2/3}{1/3} \right)^{2/3} = 1.587 \quad (5)$$