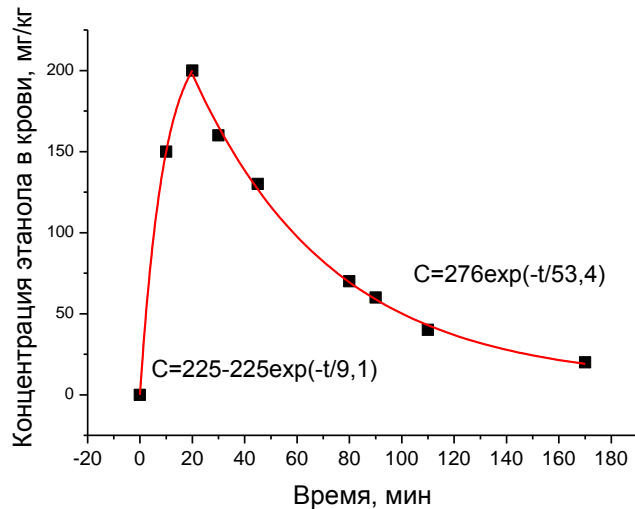


Задача (№1) от Воронцова Александра Валерьевича (общая)

После принятия 15 мл 95% этанола на голодный желудок в момент $t=0$ мин концентрация этанола на кг веса человека (средний вес человека принять 50 кг) сначала растёт из-за резорбции, а затем убывает вследствие превращения в ацетальдегид ферментом алкогольдегидрогеназа в печени согласно рисунку



Этанол не влияет на организм человека при его концентрации в крови менее 50 мг/кг. Считая, что скорость резорбции и окисления этанола дегидрогеназой подчиняются уравнениям первого порядка определите, через какое время после принятия 100 мл этанола на голодный желудок человек может управлять машинами и механизмами. Плотность спирта 0,8 г/мл.

Решение: Вообще говоря, у задачи возможны, как минимум, 2 решения:

1) Длинное. Мы знаем, что процесс должен описываться уравнением:

$$B(t) = \frac{k_1 * A_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (\text{кто не знает, пусть сам его выводит}).$$

Естественно k_i вытаскиваются из графика. A_0 — концентрация спирта в организме человека после приема 100 мл: $A_0 = \frac{V_{cn} \rho_{cn}}{m_{чел}} = 1600 \text{ мг} / \text{кг}$.

Подставляем все числа в уравнения и находим значение времени, при котором $B(t) = 50 \text{ мг/кг}$. Таковых получается ровно 2: $t_1 = 0,29 \text{ мин} \approx 17 \text{ с}$, $t_2 = 195 \text{ мин} \approx 3 \text{ ч}$. Первое естественно значение на подъеме концентрации, второе на спуске. Правильным является второе значение.

2) Короткое решение. Очевидно, что от количества выпитого изменится только концентрация спирта в организме. Значит, нас интересует только вторая кривая. Изменение концентрации будет пропорционально количеству выпитого. Поэтому имеет:

$$B(t) = 276 * e^{-\frac{t}{53,4}} * \frac{100}{15} = 1840 * e^{-\frac{t}{53,4}}.$$

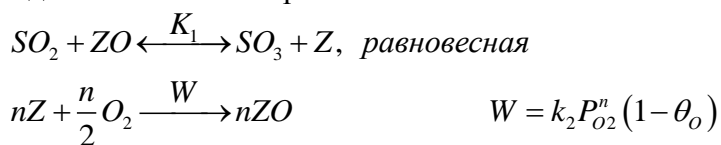
$t = 53,4 * \ln\left(\frac{1840}{50}\right) = 195 \text{ мин} \approx 3 \text{ ч}$. Интересно, что ответ не меняется от используемого приближения.

Практически любые другие решения являются вариацией этих 2-х.

Ответ: чуть более 3 часов

Задача (№2) Окунева Алексея Григорьевича (общая)

Марс и ван-Кревелен (1954) предложили следующую схему для окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе



Найдите стационарную скорость окисления оксида серы, предполагая концентрации реагентов в газовой фазе известными.

$$W = \frac{k_2 * P_{O_2}^n}{1 + K_1 * \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2}}}$$

Ответ:

Задача (№4) от Симонова Павла Анатольевича на приготовление катализаторов (общая)

Образец $NiO/NiAl_2O_4$ (10 вес% избыточного NiO) получают соосаждением гидроокисей металлов при pH 7 из растворов их нитратов при действии щёлочи с последующим прокаливанием осадка.

Сколько граммов $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \times 6H_2O$ необходимо взять, чтобы получить 10 г образца, если объём жидкости после отделения осадка составит 200 мл.

$$PP_{Al(OH)_3} = 10^{-32}, \text{ атомный вес Al} = 27 \text{ уе}$$

$$PP_{Ni(OH)_2} = 10^{-15}, \text{ атомный вес Ni} = 58.7 \text{ уе}$$

Влиянием ионной силы раствора пренебречь.

Решение

1) Вначале оценим, сколько ионов металлов останется в растворе после осаждения.

$$PP_{Al(OH)_3} = [Al] \times (10^{-7})^3 = 10^{-32}$$

$$[Al] = 10^{-11} \text{ М} - \text{остаточным содержанием в растворе можно пренебречь}$$

$$PP_{Ni(OH)_2} = [Ni] \times (10^{-7})^2 = 10^{-15}$$

$$[Ni] = 10^{-1} \text{ М} - \text{остаточным содержанием в растворе пренебрегать нельзя!}$$

Остаток в растворе составит $10^{-1} \text{ М} \times 0.2 \text{ л} = 0.02 \text{ моль}$

2) Вычислим содержание (в молях) металлов в 10 г образца 10% $NiO/NiAl_2O_4$:

$$\text{Ni в NiO: } 1/(58.7+16) = \mathbf{0.01339 \text{ моль}}$$

$$\text{Ni в NiAl}_2\text{O}_4: 9/(58.7+54+64) = \mathbf{0.05093 \text{ моль}}$$

$$\text{Al в NiAl}_2\text{O}_4: 2 \times 0.05093 = \mathbf{0.10187 \text{ моль}}$$

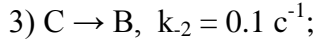
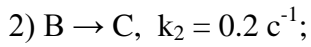
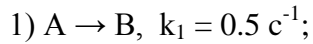
3) Итого:

$$Al(NO_3)_3 \times 9H_2O: \mathbf{0.10187 \text{ моль} \times 375 = 38.20 \text{ г}}$$

$$Ni(NO_3)_2 \times 6H_2O: (\mathbf{0.02 + 0.01339 + 0.05093}) \times 290.7 = \mathbf{24.51}$$

Задача (№3) Мишакова Ильи Владимировича на реактора (общая)

В реактор идеального смешения подают реагент А с начальной концентрацией 1 М, где с ним происходят следующие превращения:



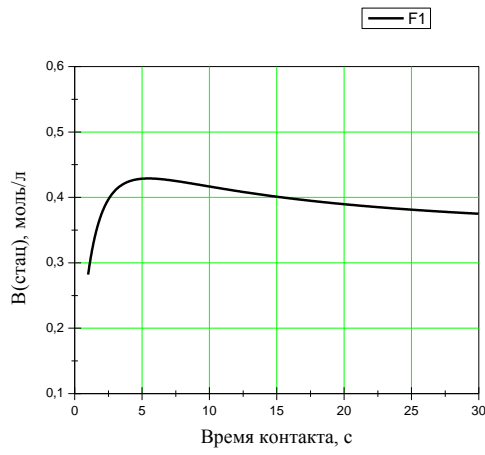
Изобразите графически зависимость концентраций участников реакции от времени контакта τ в стационарных условиях. Оцените, при каком $\tau_{\text{опт}}$ будет достигнут максимальный выход продукта В?

Ответ: а) авторское решение:

$$[A]_{\text{ст.}} \rightarrow 0; [B]_{\text{ст.}} \rightarrow [B]_{\text{равн.}}; [C]_{\text{ст.}} \rightarrow [C]_{\text{равн.}}$$

$$[B]_{\text{max}} \sim 0.42\text{-}0.43 \text{ М}, \tau_{\text{опт}} \sim 5\text{-}6 \text{ с (график внизу)}$$

$$\text{Максимальный выход В: } Y_B = [B]_{\text{max}}/[A]_0$$



б) математическое решение:

составляем кинетические уравнения для стац. режима работы реактора:

$$\frac{\partial A}{\partial \tau} = \frac{A_0}{\tau} - \frac{A}{\tau} - k_1 \cdot A = 0$$

$$\frac{\partial B}{\partial \tau} = k_1 \cdot A - \frac{B}{\tau} - k_2 \cdot B + k_{-2} \cdot C = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = k_2 \cdot B - \frac{C}{\tau} - k_{-2} \cdot C = 0$$

Отсюда сразу же получаем, что:

$$A(\tau) = \frac{A_0}{k_1 \tau + 1}$$

$$C(\tau) = k_1 \tau \cdot A(\tau) - B(\tau)$$

Подставляем в выражение для скорости В:

$$B(\tau) = \frac{k_1 \tau (1 + k_{-2} \tau) \cdot A_0}{(k_2 \tau + k_{-2} \tau + 1)(k_1 \tau + 1)}$$

Находим максимум:

$$\frac{\partial B}{\partial \tau} = 0 = \frac{[(1 + k_{-2} \tau)((k_{-2} + k_2) \tau + 1)(k_1 \tau + 1) + k_{-2} \tau((k_2 + k_{-2}) \tau + 1)(k_1 \tau + 1) - (k_{-2} \tau + 1)(k_{-2} + k_2) \tau (k_1 \tau + 1) - k_1 \tau (k_{-2} \tau + 1)((k_{-2} + k_2) \tau + 1)(k_1 \tau + 1)]}{(\dots)^2} k_1 A_0$$

Отбрасываем все множители, заведомо не равные 0, и упрощаем:

$$(k_{-2}^2 + k_2 k_{-2} - k_1 k_2) \tau^2 + 2k_{-2} \tau + 1 = 0$$

$$\tau = \frac{-2k_{-2} \pm \sqrt{4k_{-2}^2 - 4k_{-2}^2 - 4k_2 k_{-2} + k_1 k_2}}{2(k_{-2}^2 + k_2 k_{-2} - k_1 k_2)} = -2,6c; 5,47c$$

Естественно берем положительный корень и находим В:

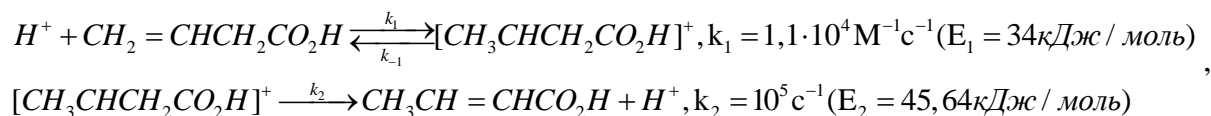
$$B_{\max} = B(\tau_{\max}) = \frac{k_1 \tau_{\max} (k_{-2} \tau_{\max} + 1) A_0}{(k_2 \tau_{\max} + k_{-2} \tau_{\max} + 1)(k_1 \tau_{\max} + 1)} = 0,4289M$$

Естественно на бесконечности В и С будут соотноситься согласно термодинамическому равновесию $\frac{B(\infty)}{C(\infty)} = \frac{k_{-2}}{k_2} = 0,5$, т.е. $B(\infty) = 0,33M$, $C(\infty) = 0,67M$. Теперь

и график качественно построить не составит труда с указанием особых точек.

Моя задача (№5) для специальности катализ.

Образование кротоновой кислоты из винилуксусной в водном растворе протекает согласно механизму:



Для брутто реакции **образования кротоновой кислоты** оказалось, что:



Определите выход продукта через 7 с после начала реакции, если известно, что $[CH_2=CHCH_2CO_2H]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 4$. Чему равна наблюдаемая энергия активации **процесса образования продукта**, если $E_1 = 39,7 \text{ кДж/моль}$.

Решение:

При переходе к буферной смеси активность H^+ поддерживается на постоянном уровне, поэтому:

$$W_p = k' \cdot [3 - C_3H_6CO_2H] = k_{\text{эф}} \cdot a_{H^+} \cdot [3 - C_3H_6CO_2H] = -\chi \frac{d[3 - C_3H_6CO_2H]}{dt}.$$

Поэтому временная зависимость для $[3 - C_3H_6CO_2H] = [3 - C_3H_6CO_2H]_0 \exp(-\frac{k_{\text{эф}} \cdot a_{H^+}}{\chi} \cdot t)$.

$$\text{КРК: } \chi = \frac{k_1[H^+] + k_{-1}}{k_{-1}}$$

$$\text{КСК: } \chi = 1$$

Тогда активность протонов в растворе: $a_{H^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4} \text{ M}$.

Нам известны $k_{\text{эф}}$, k_1 , k_2 . Поэтому для КСК $k_{-1} = \frac{k_2 \cdot (k_1 - k_{\text{КСК}})}{k_{\text{КСК}}} = 10^6 \text{ c}^{-1}$. Для КРК

$k_{-1} = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_{\text{КРК}}} = 1,1 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$. Проверяем условия применимости:

КСК, $\chi=1$	КРК, $\chi \approx 1$
$\frac{1}{k_1 \cdot a_{H^+}} = \tau_{\text{обр}} \square \tau_{\text{расх}} = \frac{1}{(k_{-1} + k_2)}$	$\frac{1}{k_2} = \tau_{\text{расх}} \square \tau_{\text{равн}} = \frac{1}{(k_{-1} + k_1 \cdot a_{H^+})}$
4,4 с \gg 9,09e-7 с	1e-5 с \gg 9e-7 с

Потенциально можно использовать любое приближение, т.к. времена в обоих случаях отличаются более чем на порядок.

Следовательно, концентрация продукта от времени будет окончательно выглядеть:
 $[2 - C_3H_6CO_2H](t) = [3 - C_3H_6CO_2H]_0 (1 - \exp(-k_{\text{эф}} \cdot a_{H^+} \cdot t))$. Тогда выход кротоновой кислоты $\alpha(7 \text{ с}) = 1 - \exp(-k_{\text{эф}} \cdot a_{H^+} \cdot t) = 1 - \exp(10^3 \cdot 10^{-4} \cdot 7) = 0.5$.

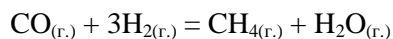
Оценим энергию активации:

$$E_{\text{КСК}} = RT^2 \frac{\partial \ln k_{\text{КСК}}}{\partial T} = E_1 + E_2 - \frac{k_{-1} * E_{-1} + k_2 * E_2}{k_{-1} + k_2} = 39,39 \text{ кДж / моль}$$

$$E_{\text{КРК}} = RT^2 \frac{\partial \ln k_{\text{КРК}}}{\partial T} = E_1 + E_2 - E_{-1} = 39,93 \text{ кДж / моль}$$

Задача (№5) Сошникова Игоря Евгеньевича для специальности физ.химия

. Каталитическое метанирование CO осуществляется в реакторе при постоянном давлении, равном 4 атм., и температуре 327 °С.



В реактор подали смесь CO и H₂ неизвестного состава, нагрели до 327 °С и дождался установления равновесия. Хроматографический анализ равновесной газовой смеси показал, что она содержит 50% (по объёму) CO. Оцените равновесную степень превращения CO. Считать, что теплоёмкости веществ не зависят от температуры.

		CO _(г.)	H _{2(г.)}	CH _{4(г.)}	H _{2O(г.)}
$\Delta_f H_{298}^0$	кДж/моль	-110.53	0	-74.85	-241.81
S_{298}^0	Дж/(К·моль)	197.55	130.52	186.27	188.72
C_p^0	Дж/(К·моль)	29.14	28.83	35.71	33.61

Решение.

Используя выражение для константы равновесия можно довольно легко рассчитать равновесный состав газовой смеси.

$$K_p = P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}^{-1} P_{\text{H}_2}^3$$

Константу равновесия можно вычислить, используя уравнение изотермы реакции $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$. Для данной реакции метанирования при 400 К значение $K_p = 4.4 \cdot 10^{15}$. Очевидно, что реакция «должна идти почти до конца». Но неизвестно, «до какого конца», так как не известно, какой из газов в находится избытке.

Раз давление постоянное – то можно записать следующее:

$$P_{\text{CH}_4} = P^* \alpha_{\text{CH}_4}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P^* \alpha_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$P_{\text{CO}} = P^* \alpha_{\text{CO}}$$

$$P_{\text{H}_2} = P^* \alpha_{\text{H}_2}$$

где α – мольная доля газа в равновесной смеси.

Можно составить баланс:

Пусть в реактор подали a молей CO и b молей H₂. Пусть прореагировало x молей CO. Тогда прореагирует $3x$ молей H₂, а образуется x молей метана и x молей воды.

Имеем:

$a-x$ молей CO

$b-3x$ молей H₂

x молей метана

x молей воды

и всего $a + b - 2x$ молей газовой смеси

Тогда равновесная смесь будет иметь состав:

$$\alpha_{\text{CH}_4} = x / (a + b - 2x)$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = x / (a + b - 2x)$$

$$\alpha_{\text{CO}} = (a - x) / (a + b - 2x)$$

$$\alpha_{\text{H}_2} = (b - 3x) / (a + b - 2x)$$

попытка решить уравнение $\alpha_{\text{CO}} = (a - x) / (a + b - 2x) = 0.5$ даёт интересный результат:

$$a = b \text{ (исходная смесь была эквимольной!)}$$

значит, реакция «идёт до конца» следующим образом – весь водород израсходуется, а CO – останется. Нетрудно сосчитать, что конверсия CO составит в этом случае 33%.

Можно решить задачу честнее.

Определив состав исходной смеси и выразив K_p через степень превращения CO (y), получим уравнение:

$$K_p \cdot P \cdot (1-3y)^3 = y^2(1-y)$$

Решать его можно методом подбора. Понятно, что реакция пройдёт «почти до конца». Значит $y \approx 0.33$

Берём 2 предельных значения
 $y = 0.329$ и $y = 0.334$

Видим, что значение нашего корня уравнения находится между ними. Для оценки нам вполне достаточно точности 2 цифр после запятой. $y = 0.33$.

Задача (№5) Загоруйко Андрея Николаевича (для процессов и аппаратов)

В промышленном реакторе дожиг токсичных органических примесей наблюдается степень превращения 49%. Известно, что реакция дожиг в условиях процесса протекает в кинетической области, причем кинетика реакции описывается уравнением первого порядка по окисляемым примесям, а режим работы реактора близок к идеальному вытеснению. В связи с низким исходным содержанием примесей в очищаемых газах адиабатический разогрев реакции глубокого окисления примесей незначителен, так что реакционный объем может считаться изотермичным.

Главный технолог предприятия считает, что для удвоения степени превращения с 49% до 98% надо соответственно удвоить количество катализатора. Прав ли он, какая степень превращения будет после удвоения объема катализатора при прочих неизменных параметрах процесса и во сколько раз должна быть на самом деле увеличена загрузка катализатора для достижения степени превращения 98%?

РЕШЕНИЕ

Для реакции первого порядка, не осложненной диффузионными торможениями, в изотермическом реакторе идеального вытеснения значение степени превращения x связано с временем контакта τ и константой скорости реакции k уравнением $x = 1 - e^{-k\tau}$ или $k\tau = -\ln(1-x)$.

Для исходного случая ($x = 0.49$) получаем значение $k\tau = -\ln(1-0.49) = 0.673$. Удвоение объема катализатора эквивалентно увеличению значения $k\tau$ в два раза, в этом случае степень превращения составит $x = 1 - e^{-0.673*2} = 0.740$.

Для достижения степени превращения 98% необходимое значение $k\tau = -\ln(1-0.98) = 3.912$. Соответственно, требуемое увеличение объема катализатора составит $3.912 / 0.673 = 5.8$ раза.

Ответ:

а) не прав

б) 74%

в) в 5.8 раза