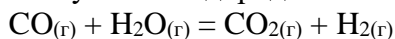


Фамилия _____

**Реакция сдвига для получения водорода
(8 баллов)**

Вопрос	1	2	3	4	Всего
Техн. баллы	4	4	10	2	20
Оценка					

Важной стадией промышленного получения водорода является реакция сдвига:



Ее проводят при давлении, близком к атмосферному, и различных температурах, для ускорения используют разнообразные твердые катализаторы.

1. Используя приведенные ниже данные, рассчитайте равновесный выход водорода из стехиометрической смеси CO и H₂O при температуре 500 °С. Примите, что энтальпии и энтропии веществ не зависят от температуры. **(4 балла)**

	CO _(г)	H ₂ O _(г)	CO _{2(г)}	H _{2(г)}
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-110.5	-241.8	-393.5	
S° , Дж/(моль·К)	197.7	188.8	213.7	130.7

Расчет

$$\Delta_r H^\circ = -393.5 - (-110.5) - (-241.8) = -41.2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S^\circ = 213.7 + 130.7 - 197.7 - 188.8 = -42.1 \text{ Дж/(моль·К)}$$

$$\Delta_r G_{773}^\circ = -41.2 - (-42.1) \cdot 10^{-3} \cdot 773 = -8.66 \text{ кДж/моль}$$

$$K_p = \exp(8660/(8.314 \cdot 773)) = 3.85$$

2 балла

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = 3.85$$

$$x = 0.662$$

$$\eta(\text{H}_2) = 66.2\%$$

2 балла

2. Для этой реакции известно множество катализаторов. Катализатор на основе магнетита приготовили следующим образом: смешали Fe₂O₃ (93 масс.%) и Cr₂O₃, оксид железа перевели в активную форму Fe₃O₄, выдержав в потоке угарного газа (Cr₂O₃ при этом не изменился). Получили частицы с удельной поверхностью 20 м²/г и плотностью 5.0 г/см³.

а) Рассчитайте содержание железа и хрома в полученном катализаторе (в масс.%).

(2 балла)

б) Считая частицы сферическими, оцените их средний диаметр (в нм). **(2 балла)**

а) Расчет

Возьмем 93 г Fe₂O₃ (0.583 моль) и 7 г Cr₂O₃ (0.046 моль). При восстановлении получается $0.583 \cdot 2/3 \cdot 231.4 = 89.9$ г Fe₃O₄.

$$\omega(\text{Fe}) = 0.583 \cdot 2 \cdot 55.8 / (89.9 + 7) = 0.671 = \mathbf{67.1\%}$$

$$\omega(\text{Cr}) = 7/152 \cdot 2 \cdot 52 / (89.9 + 7) = 0.049 = \mathbf{4.9\%}$$

Фамилия _____

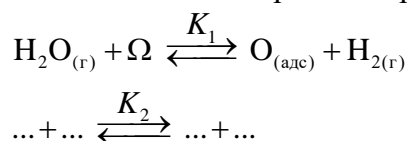
б) Расчет

Пусть катализатор содержит N сферических частиц, тогда

$$S_{\text{уд}} = \frac{S}{m} = \frac{N \cdot \pi d^2}{N \cdot (\pi d^3 / 6) \cdot \rho} = \frac{6}{\rho d}$$

$$d = \frac{6}{\rho S_{\text{уд}}} = \frac{6}{5.0 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3 \cdot 20 \text{ м}^2/\text{г}} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ м} = \mathbf{60 \text{ нм}}$$

3. Механизм реакции сдвига на данном катализаторе (механизм Темкина) имеет вид (Ω – свободный активный центр на поверхности, K_i – константы равновесия):



а) Запишите уравнение второй стадии. **(1 балл)**

б) Запишите выражения для констант равновесия K_1 и K_2 . (Степень заполнения поверхности атомами кислорода обозначьте θ_1) **(2 балла)**

в) Определите долю свободных активных центров θ_0 при равновесии, полученном из стехиометрической смеси реагентов (в окончательное выражение должны входить только константы равновесия). **(4 балла)**

г) Запишите выражение для скорости образования водорода в самом начале реакции. **(1 балл)**

д) В одном из экспериментов начальные давления реагентов составили по 0.50 атм. Рассчитайте скорость образования водорода в момент, когда $p(\text{CO}) = 0.30$ атм, если в этот момент 80% поверхности свободно. Константа скорости прямой реакции $k_1 = 0.080 \text{ мин}^{-1}$, а константа равновесия $K_1 = 4.0$. **(2 балла)**

а) Уравнение: $\text{O}_{(\text{адс})} + \text{CO}_{(\text{г})} \xrightleftharpoons{K_2} \text{CO}_{2(\text{г})} + \Omega$

$$\text{б))} \quad K_1 = \frac{P_{\text{H}_2} \theta_1}{P_{\text{H}_2\text{O}} \theta_0} \qquad K_2 = \frac{P_{\text{CO}_2} \theta_0}{P_{\text{CO}} \theta_1}$$

(по 1 баллу за каждую константу)

в) Выкладки.

Рассмотрим первое равновесие в сочетании с материальным балансом:

$$\begin{cases} K_1 = \frac{P_{\text{H}_2} \theta_1}{P_{\text{H}_2\text{O}} \theta_0} \\ \theta_0 + \theta_1 = 1 \end{cases}$$

Отсюда

$$\theta_0 = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2} + K_1 P_{\text{H}_2\text{O}}} \qquad \mathbf{2 \text{ балла}}$$

Теперь из этого выражения надо исключить давления. Для этого используем выражение для константы равновесия общей реакции и стехиометричность исходной смеси:

Фамилия _____

$$K_1 K_2 = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

$$P_{\text{H}_2} = \sqrt{K_1 K_2} P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Подставляем в выражение для θ_0 :

$$\theta_0 = \frac{\sqrt{K_1 K_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{K_1 K_2} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_1 P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\sqrt{K_2}}{\sqrt{K_1} + \sqrt{K_2}}$$

2 балла

г) В начальный момент времени вся поверхность катализатора свободна ($\theta_0 = 1$) и идет только первая прямая реакция:

$$\frac{dP_{\text{H}_2}}{dt} = k_1 P_{\text{H}_2\text{O}}$$

д) Расчет:

$$\frac{dP_{\text{H}_2}}{dt} = k_1 P_{\text{H}_2\text{O}} \theta_0 - k_{-1} P_{\text{H}_2} \theta_1 = 0.080 \cdot 0.30 \cdot 0.8 - \frac{0.080}{4.0} \cdot 0.20 \cdot 0.2 = 0.0184 \text{ атм/мин}$$

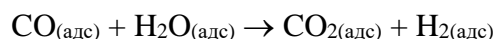
2 балла

(если не учтена обратная реакция – **1 балл**)

4. На другом катализаторе реализуется механизм Ленгмюра-Гиншельвуда, в котором все газообразные вещества находятся в адсорбционном равновесии с поверхностью катализатора, а сама реакция сдвига происходит необратимо на поверхности и является лимитирующей стадией.

Запишите выражение для скорости реакции на поверхности. При каких условиях эта реакция будет иметь первый порядок по H_2O и минус первый по CO ? (**2 балла**)

Выкладки:



$$r = k \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{\left(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}\right)^2}$$

1 балл

Условие, при котором реакция имеет первый порядок по H_2O и минус первый по CO : $K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}$ намного больше суммы остальных слагаемых в знаменателе. Тогда:

$$r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}$$

1 балл