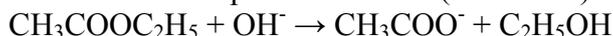


## КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН

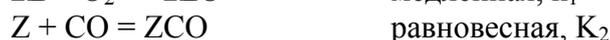
Весна 2017

**Задача 1.** Омыление этилацетата в водном растворе при 25 °С является необратимой бимолекулярной реакцией с константой скорости  $k = 6.6 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ :



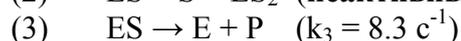
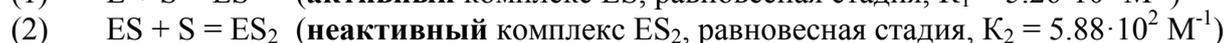
В термостатируемой при 25 °С колбе быстро смешивают 25 мл 0.15 М раствора этилацетата и 50 мл 0.075 М раствора NaOH. Определите время полупревращения ( $\tau_{1/2}$ ) сложного эфира.

**Задача 2.** Окисление CO в реакторе **идеального вытеснения** на поверхности катализатора Pd/SiO<sub>2</sub> протекает согласно механизму:



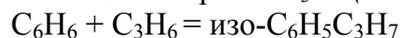
В термостатируемый при 400 °С реактор со скоростью 20 мл/с подаётся газовая смесь, содержащая 1 об.% CO, 20 об.% O<sub>2</sub> и 79 об.% N<sub>2</sub>. Получите **выражение** для зависимости степени превращения CO ( $\alpha$ ) от времени контакта ( $\tau$ ), если известно, что поверхность катализатора почти полностью покрыта монооксидом углерода.

**Задача 3.** Превращение субстрата S в продукт P, катализируемое ферментом E, протекает согласно схеме:

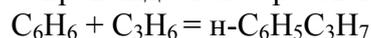


Получите **выражение** для зависимости начальной скорости реакции ( $W_0$ ) от начальной концентрации субстрата ( $[\text{S}]_0$ ), и схематично **изобразите** эту зависимость на графике. **Определите** значение  $[\text{S}]_0$ , при котором начальная скорость реакции будет максимальной, если  $[\text{E}]_0 \ll [\text{S}]_0$ ?

**Задача 4.** Изопропилбензол получают из бензола и пропилена в газовой фазе в проточном реакторе при постоянном давлении 8 бар, температуре 500 К, мольном соотношении бензол/пропилен = 5/1, на катализаторе AlCl<sub>3</sub>. Целевой процесс



сопровождается образованием н-пропилбензола по реакции:



Для равновесного состояния определите 1) выход изо- и н-пропилбензола в моль.% относительно пропилена, 2) конверсию бензола и пропилена, и объясните, 3) как изменится соотношение изомеров при уменьшении температуры.

	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	изо-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	н-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
$\Delta_f H_{500}^0$ , кДж/моль	56,698	3,217	-38,253	-33,957
$S_{500}^0$ , Дж/(моль·К)	311,465	299,369	467,1	480,1

**Задача 5.** Способность к восстановлению никеля в никель-хромовом оксидном катализаторе NiO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависит от соотношения элементов в его составе (таблица 1).

Таблица 1. Зависимость степени восстановления никеля в катализаторе от его состава.

атомное отношение Ni/Cr	0.3	0.5	0.7	0.8
доля восстановленного никеля, $Ni_{мет}/Ni_{общ}$	0.01	0.1	0.40	0.63

1. Оценить требуемое весовое соотношение NiO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходном образце, при восстановлении которого доля металлического никеля составит 0.25.

2. Каким будет процентное весовое содержание фазы металла в восстановленном образце?

Атомная масса никеля – 58.7 а.е.м., хрома – 52 а.е.м., кислорода – 16 а.е.м.

Решения.

1.

Полученная смесь представляет собой эквимольный водный раствор щёлочи и этилацетата. Эфира 3.75 ммоль, щёлочи 3.75 ммоль, объём раствора 75 мл, концентрации 0.05 М каждого из компонентов.

$$d[\text{Э}]/dt = -k_1[\text{Э}][\text{Щ}] = -k_1[\text{Э}]^2$$

интегрирование этого уравнения даёт:  $2/[\text{Э}]_0 - 1/[\text{Э}] = k_1\tau_{1/2} \rightarrow \tau_{1/2} = (k_1[\text{Э}]_0)^{-1} = 3 \text{ мин.}$

2.

$$W = k_1[\text{O}_2]\theta_Z^2$$

$$K_2 = \theta_{Z\text{CO}}/([\text{CO}]\theta_Z)$$

Согласно условию,  $\theta_{Z\text{CO}} \approx 1$ , поэтому можно считать  $\theta_Z = 1/(K_2[\text{CO}])$

$$W = k_1[\text{O}_2]/(K_2[\text{CO}]^2)$$

Исходя из условия, очевидно, что концентрация кислорода в системе практически постоянная.

Кроме того, скорость газовой смеси на входе и выходе реактора совпадают.

$$d[\text{CO}]/dt = -2k_1[\text{O}_2]/(K_2[\text{CO}]^2)$$

$$[\text{CO}]^2 d[\text{CO}] = -2k_1[\text{O}_2]dt/K_2^2$$

$$[\text{CO}]^3 - [\text{CO}]_0^3 = -2k_1[\text{O}_2]\tau/K_2^2$$

$$\alpha = ([\text{CO}]_0 - [\text{CO}])/[\text{CO}]_0 = 1 - [\text{CO}]/[\text{CO}]_0$$

$$\alpha^3 - 1 = -2k_1[\text{O}_2]\tau/([\text{CO}]_0^3 K_2^2)$$

$$\alpha = (1 - 2k_1[\text{O}_2]\tau/([\text{CO}]_0^3 K_2^2))^{1/3}$$

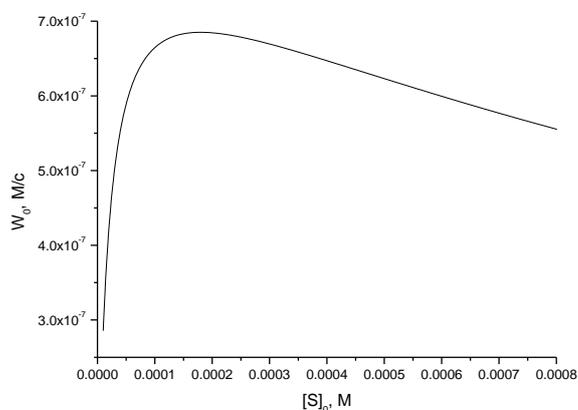
3.

$$W = k_3[\text{ES}]$$

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] + [\text{ES}_2] = [\text{E}](1 + K_1[\text{S}] + K_1K_2[\text{S}]^2)$$

$$W_0 = k_3K_1[\text{E}]_0[\text{S}]_0/(1 + K_1[\text{S}]_0 + K_1K_2[\text{S}]_0^2)$$

$$W_0 \text{ max при } [\text{S}]_0 = K_2^{-0.5} = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$



4.

Для первой реакции:

$$\Delta_r H^0(500) = -98168 \text{ Дж/моль}, \Delta_r S^0(500) = -143.73 \text{ Дж/(К·моль)}, \Delta_r G^0(500) = -26301 \text{ Дж/моль}, K_{p1} = 561.$$

Для второй реакции:

$$\Delta_r H^0(500) = -93872 \text{ Дж/моль}, \Delta_r S^0(500) = -130.73 \text{ Дж/(К·моль)}, \Delta_r G^0(500) = -28505 \text{ Дж/моль}, K_{p2} = 954.$$

Очевидно, что пропилен практически полностью израсходуется. Конверсия пропилена 100%, а конверсия бензола 20%. Соотношение н/изо =  $K_{p2}/K_{p1} = 1.7$ . Следовательно, 37% пропилена перейдёт в кумол, а 63% - в н-пропилбензол.

Реакция изо  $\rightarrow$  н при 500 К эндотермическая ( $\Delta_r H^0(500) = 4296 \text{ Дж/моль}$ ). Следовательно, повышение температуры приведёт к сдвигу равновесия вправо (в сторону н- изомера).

5.

Пользуясь линейной интерполяцией, оцениваем требуемое атомное отношение Ni/Cr  $\approx 0.6$ .

Пусть в образце содержится 1 грамм NiO (13.4 ммоль Ni). Тогда нужно 22.3 ммоль Cr (11.2 ммоль Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и, соответственно, 1.7 грамм Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В восстановленном образце будет:

11.2 ммоль (1.7 грамм, 64.5%) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.35 ммоль (0.20 грамм, 7.5%) Ni, 10.1 ммоль (0.75 грамм, 28%) NiO.