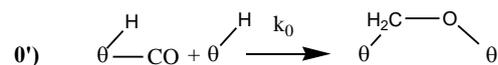
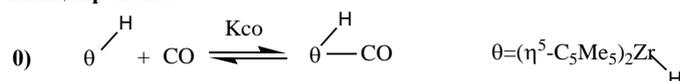


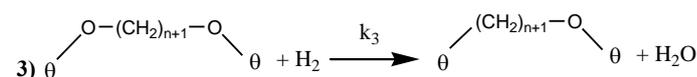
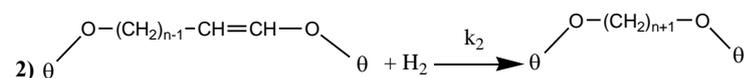
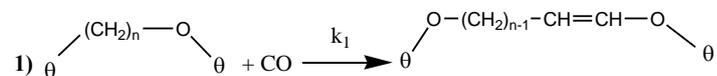
## Кандидатский экзамен. Ноябрь 2017

**Задача 1.** Процесс Фишера-Тропша на циркониевом металлоорганическом комплексе протекает по механизму *Manriquez*, как показано на рисунке. **Найдите** выражение для длины цепи, как функции от давлений реагентов и констант скоростей стадий процесса. Какая стадия **продолжения** цепи имеет самый высокий активационный барьер? Принять, что все соединения металлокомплекса являются высокореакционными частицами. Цепи длинные.

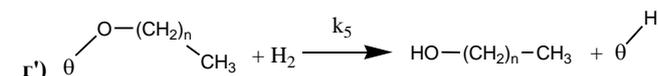
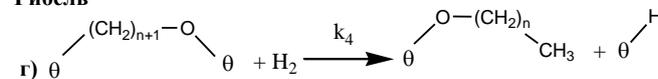
Инициирование



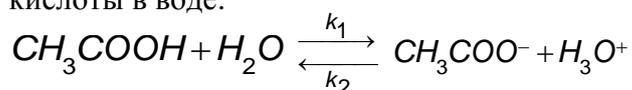
Продолжение



Гибель



**Задача 2.** Для процесса диссоциации уксусной кислоты в воде:

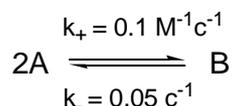


известны константы скорости:  $k_1 = 8 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  и  $k_2 = 4,5 \cdot 10^{10} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$ . **Определить** для 0,02 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  равновесную степень диссоциации кислоты.

**Задача 3.** Металлоорганическое вещество – 2-этилимидазолят цинка  $\text{Zn}(\text{EtIm})_2$  – представляет собой смесь фаз: аморфной (am),  $\beta$ -кварца (qtz), анальцима (ANA) и цеолита (RHO). Зависимость стандартной теплоемкости этих фаз от температуры в диапазоне от 0 до 300 К имеет вид  $C_p^0 = aT + bT^2 + cT^3$ , где a, b, c – константы. Изменение стандартной энтальпии растворения этих фаз в HCl ( $\Delta H^0_{298}$ ) и значения констант a, b, c приведены в таблице. **Определите** самую термодинамически стабильную фазу  $\text{Zn}(\text{EtIm})_2$  при 298 К.

	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	a, Дж/моль/К <sup>2</sup>	b, Дж/моль/К <sup>3</sup>	c, Дж/моль/К <sup>4</sup>
am	-27,32	1,22	$-7,28 \cdot 10^{-4}$	$-1,24 \cdot 10^{-6}$
qtz	-41,25	1,23	$-5,70 \cdot 10^{-4}$	$-1,61 \cdot 10^{-6}$
ANA	-31,63	1,22	$-10,9 \cdot 10^{-4}$	$-0,51 \cdot 10^{-6}$
RHO	-23,64	1,23	$-4,43 \cdot 10^{-4}$	$-1,65 \cdot 10^{-6}$

**Задача 4.** В реактор идеального смешения объемом 500 см<sup>3</sup> подается 0.2 М водный раствор вещества А со скоростью 10 см<sup>3</sup>/с. В стационарном режиме работы реактора протекает обратимое превращение вещества А:



**Определите:** а) с какой скоростью реакционная смесь удаляется из реактора; б) концентрации веществ А и В на выходе из реактора.

**Задача 5.** Активный компонент катализатора "корочкового типа" наносят пропиткой на сферический носитель с последующей агломерацией активного компонента в частицы большего размера.

**Оценить:** во сколько раз изменится размер частиц активного компонента, если толщина "пропиточной корочки" увеличится с 0.05d до 0.25d (где d – диаметр зерна носителя).

Считать, что в обоих случаях катализаторы имеют одинаковое содержание активного компонента. Поверхностная концентрация центров, на которых фиксируются частицы активного компонента, постоянная. Частицы активного компонента кубические.



am	-27,32	1,22	-7,28E-04	-1,24E-06	0	320	0	0
qtz	-41,25	1,23	-5,70E-04	-1,61E-06	-13900	327	7	-15900
ANA	-31,63	1,22	-1,09E-03	-5,10E-07	-4310	311	-9	-1440
RHO	-23,64	1,23	-4,43E-04	-1,65E-06	3680	332	12	98,7

Тогда ряд стабильности фаз будет RHO→am→ANA→qtz в сторону термодинамической стабилизации фаз. Кварц является самой устойчивой фазой.

#### Задача 4

Скорость подачи водного раствора совпадает со скоростью его выхода из реактора, т.е. 10 мл/с.

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= \frac{U_o[A]_0}{V} - \frac{U_o[A]}{V} - 2k_+[A]^2 + 2k_-[B] = 0 \\ \frac{d[B]}{dt} &= -\frac{U_o[B]}{V} + k_+[A]^2 - k_-[B] = 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow [A]_0 = [A] + 2[B] \Rightarrow [B] = \frac{[A]_0 - [A]}{2}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{U_o[A]_0}{V} - \frac{U_o[A]}{V} - 2k_+[A]^2 + k_-[A]_0 - k_-[A] = 0$$

$$0.004 - 0.02[A] - 0.2[A]^2 + 0.01 - 0.05[A] = 0$$

$$[A]^2 + 0.35[A] - 0.07 = 0 \Rightarrow [A] = 0.5[-0.35 + \sqrt{0.4025}] = 0.142M \Rightarrow [B] = 0.029M$$

#### Задача 5

1) Для слоя (1) толщиной 0.05D:

$$\text{Объём слоя } V_1 = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 - \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D-0.05D}{2}\right)^3 = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3\left(1 - \left(\frac{1-0.05}{1}\right)^3\right)$$

$$\text{Размер частиц } (L_1) \text{ активного компонента в слое } L_1^3 N_1 = \frac{m}{\rho}$$

где  $N_1$  – количество его частиц,  $\rho$  – их плотность, а  $m$  – масса,  $\alpha$  - геометрический фактор частиц (для кубиков 1, для сфер  $4/3\pi$  и т.д.).

2) Для слоя (2) толщиной 0.25D, по аналогии:

$$\text{Объём слоя } V_2 = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 - \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D-0.25D}{2}\right)^3 = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3\left(1 - \left(\frac{1-0.25}{1}\right)^3\right)$$

$$\text{Размер частиц } (L_2) \text{ активного компонента в слое } L_2^3 N_2 = \frac{m}{\rho}$$

где  $N_2$  – количество его частиц,  $\rho$  – их плотность, а  $m$  – масса.

3) Нетрудно заключить, что количества центров фиксации частиц соотносятся как объёмы зерна носителя, занимаемые этими частицами:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

4) Подставляя (1)-(4) в (5), получаем:  $\frac{L_2^3}{L_1^3} = \frac{(1-0.95^3)}{(1-0.75^3)}$

откуда отношение размеров частиц 0.627

**Ответ:** Размеры частиц уменьшатся в 1.6 раза.