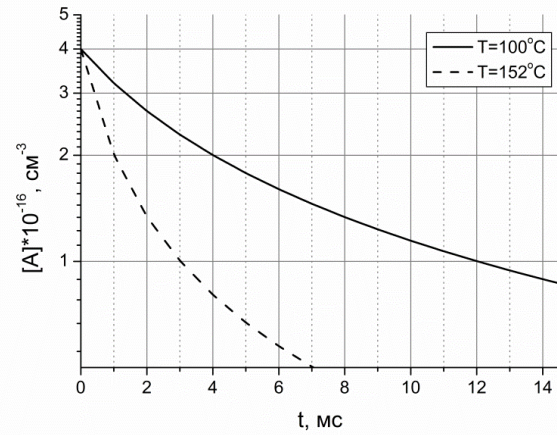


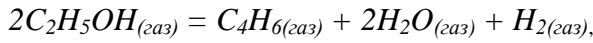
КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН
Осень 2014

Задача 1. (10 баллов) Двухатомный газ A_2 диссоциативно сорбируется на катализаторе. Монослойное заполнение поверхности катализатора достигается при величине сорбции $43,3 \text{ см}^3$ газа $A_2/2$ (объем газа пересчитан к н.у.). Определите удельную поверхность катализатора ($\text{м}^2/\text{г}$), если посадочная площадка атома A (ω_A) равна $0,043 \text{ нм}^2$.

Задача 2. (15 баллов) На рисунке справа представлены кинетические кривые для элементарной необратимой газофазной реакции превращения вещества A при 100°C и 152°C . Определите порядок реакции, энергию активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции.



Задача 3. (25 баллов) Реакция каталитического превращения этанола в 1,3-бутадиен:



осуществляется при постоянных $P = 10 \text{ атм}$ и $T = 450 \text{ К}$. Для вышеуказанной реакции $\Delta_r H^\circ_{450} = 101740 \text{ Дж/моль}$, а $\Delta_r S^\circ_{450} = 206 \text{ Дж/(К·моль)}$.

1) Определите равновесную степень превращения этанола.

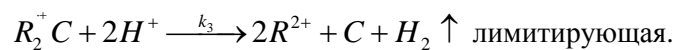
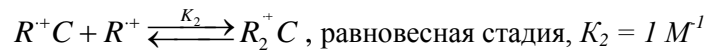
2) Как изменится равновесная степень превращения этанола, если **увеличить**:

а) Давление?

б) Температуру?

в) Загрузку катализатора?

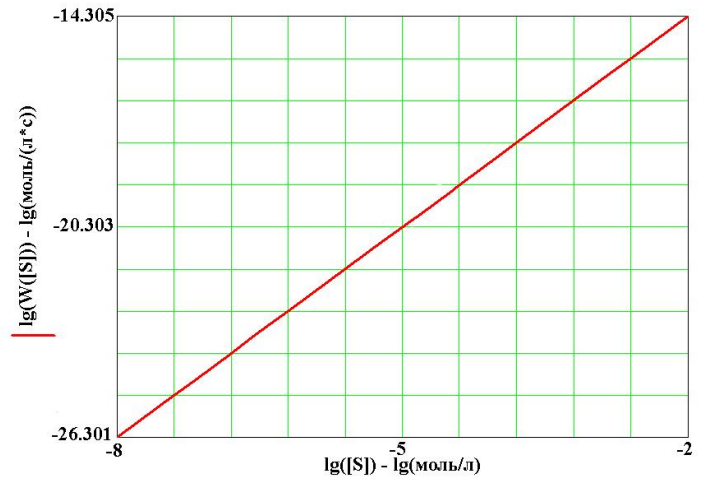
Задача 4. (25 баллов) Реакция каталитического восстановления протонов в буферном растворе катион-радикалами R^+ ($2R^+ + 2H^+ \rightarrow 2R^{2+} + H_2 \uparrow$) протекает согласно кинетической схеме (C – катализатор):



1) Найдите выражение для стационарной скорости процесса.

2) В ходе эксперимента (при $[C]_0 = 10^{-5} \text{ М}$, $pH = 2$) была получена зависимость наблюдаемой скорости от концентрации катион-радикала.

Используя экспериментальные данные, оцените наблюдаемый порядок реакции по катион-радикалу R^+ и константу скорости лимитирующей стадии k_3 .



Задача 5. (25 баллов) Для получения оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) гиббсит ($\text{Al}(\text{OH})_3$) осаждают из раствора нитрата алюминия в присутствии сажи. Образовавшийся композиционный материал (гиббсит + сажа) промывают и сушат, и в результате получают образец с объемом мезопор $0.2 \text{ см}^3/\text{г}$. Далее этот образец прокаливают на воздухе, постепенно увеличивая температуру до 600°C , в результате чего формируется мезопористый $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а частицы сажи выгорают, образуя макропоры в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Оценить**:

1. Весовое соотношение сажи и нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, необходимое для получения образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в котором объемы макропор и мезопор пор равны.

2. Общий объем пор на единицу массы полученного образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Примечание: При оценке принять, что термообработка композита не приводит к изменению его объема. Глобулы сажи считать непористыми с истинной плотностью $\rho_C = 2.0 \text{ г/см}^3$. Истинная плотность частиц гиббсита равна 2.38 г/см^3 , а у частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ равна 3.33 г/см^3 . $M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102 \text{ г/моль}$, $M_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 78 \text{ г/моль}$, $M_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}} = 375 \text{ г/моль}$.

РЕШЕНИЯ:

Задача 1.

На поверхности 1 г катализатора адсорбировалось:

$$N_A = 2 \cdot \frac{43,3 \cdot 10^{-3} \text{ л} / \text{г}}{22,4 \text{ л} / \text{моль}} = 3,86 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{г}} = 2,33 \cdot 10^{21} \frac{\text{молекулы}}{\text{г}}$$

Эти молекулы занимают площадь:

$$S = N_A \cdot \omega_A = 2,33 \cdot 10^{21} \cdot 0,043 \cdot 10^{-18} = 100 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$$

Итого: **10 баллов** за «одну-две» формулы.

Задача 2.

1. Порядок реакции.

а) Можно воспользоваться метод времён полупревращения. Из графика видно, что порядок не равен нулю (зависимость $[A]$ от t нелинейная) и не равен 1 ($\tau_{1/2}$ зависит от $[A]$). Остаётся проверить порядки $n = 2$ и $n = 3$. Удобнее использовать верхнюю кинетическую кривую из-за более высокой точности определения координат отмеченных точек.

$$n = 2 \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{1}{2k[A]} \quad n = 3 \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{1}{2k[A]^2}$$

Выбором пары точек можно показать, что значения $\tau_{1/2}$ обратно пропорциональны $[A]$ в **первой степени**, т.е. имеет место реакция второго порядка, $n = 2$.

б) Можно порядок определить другим методом: $n = 1 - \frac{\ln(\frac{\tau_2}{\tau_1} - 1)}{\ln(\frac{[A]_1}{[A]_0})}$, где концентрации $[A]_1 = [A](\tau_1)$ и

$[A]_2 = [A](\tau_2)$ определяются графически для одной кинетической кривой таким образом, что выполняется соотношение: $\frac{[A]_2}{[A]_1} = \frac{[A]_1}{[A]_0}$. Например, для $T = 152 \text{ }^\circ\text{C}$ $[A]_1 = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $[A]_2 = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$,

$$n = 1 - \frac{\ln(\frac{3}{1} - 1)}{\ln(\frac{2 \cdot 10^{15}}{4 \cdot 10^{15}})} = 1 - \frac{\ln(2)}{\ln(1/2)} = 2$$

За правильное нахождение порядка **6 баллов**.

2. Энергия активации. Берём начальные участки кинетических кривых, $[A] = [A]_0$.

$$\ln \frac{\tau_{1/2}(T_1)}{\tau_{1/2}(T_2)} = \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \ln \frac{4}{1} = \frac{E_a}{8,31} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{425} \right) \Rightarrow E_a = 35120 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \text{ (5 баллов)}$$

3. Предэкспоненциальный множитель. $T = 373 \text{ К}$, $[A]_0 = 4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-3}$, $\tau_{1/2} = 0,004 \text{ с}$.

$$k = \frac{1}{2\tau_{1/2}[A]} \Rightarrow k = \frac{1}{2 \cdot 0,004 \text{ с} \cdot 4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-3}} = 31,25 \cdot 10^{-16} \frac{\text{см}^3}{\text{с}}$$

$$k_0 = \frac{k}{\exp(-\frac{E_a}{RT})} \Rightarrow k_0 = \frac{31,25 \cdot 10^{-16} \frac{\text{см}^3}{\text{с}}}{\exp(-\frac{35120}{8,31 \cdot 373})} = 2,6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{см}^3}{\text{с}} \text{ (4 балла)}$$

Итого: **15 баллов**.

Задача 3.

$$\Delta_r G_{450}^0 = \Delta_r H_{450}^0 - 450 \cdot \Delta_r S_{450}^0 \Rightarrow \Delta_r G_{450}^0 = 9040 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ (2 балла)}$$

$$\Rightarrow K_p = \exp(-\Delta_r G_{450}^0 / RT) \Rightarrow K_p = 0,089 \text{ (2 балла)}$$

Пусть было $2n_0$ моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{газ})}$. Пусть его прореагировало 2δ моль. Тогда получим:

	n	X
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{газ})}$	$2n_0 - 2\delta$	$(2n_0 - 2\delta)/(2n_0 + 2\delta) = (1-\alpha)/(1+\alpha)$
$\text{C}_4\text{H}_6_{(\text{газ})}$	δ	$0,5\alpha/(1+\alpha)$
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$	2δ	$\alpha/(1+\alpha)$

$$K_p = \frac{P_{C_4H_6} P_{H_2O}^2 P_{H_2}}{P_{C_2H_5OH}^2} = P^2 \frac{X_{C_4H_6} X_{H_2O}^2 X_{H_2}}{X_{C_2H_5OH}^2} = P^2 \frac{1}{4} \frac{\alpha^4}{(1+\alpha)^4} \frac{(1+\alpha)^2}{(1-\alpha)^2} = \frac{P^2}{4} \frac{\alpha^4}{(1-\alpha^2)^2} \quad (6 \text{ баллов})$$

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

$$\alpha(P, T) = \sqrt{\frac{2\sqrt{K_p(T)}}{P + 2\sqrt{K_p(T)}}} = 0,24 \text{ или } 24\% \quad (4 \text{ балла})$$

1) P растёт, α падает (2 балла) 2) T растёт, α растёт (2 балла) 3) α не изменяется (2 балла).

Итого: **25 баллов.**

Задача 4.

$$W_r = W_3 = k_3 [R^+ C] [H^+]^2 \quad (2 \text{ балла})$$

$$K_1 = \frac{[R^+ C]}{[R^+][C]} \quad (2 \text{ балла}); \quad K_2 = \frac{[R^+ C]}{[R^+ C][R^+]} \Rightarrow [R^+ C] = K_1 [R^+][C] \quad (2 \text{ балла}); \quad [R^+ C] = K_1 K_2 [R^+]^2 [C]$$

Баланс по катализатору:

$$[C]_0 = [C] + [R^+ C] + [R^+ C] = [C](1 + K_1 [R^+] + K_1 K_2 [R^+]^2) \quad (3 \text{ балла}) \Rightarrow [C] = \frac{[C]_0}{1 + K_1 [R^+] + K_1 K_2 [R^+]^2} \quad (2$$

балла)

$$[R^+ C] = \frac{K_1 K_2 [C]_0 [R^+]^2}{1 + K_1 [R^+] + K_1 K_2 [R^+]^2} \Rightarrow W = \frac{k_3 K_1 K_2 [C]_0 [R^+]^2 [H^+]^2}{1 + K_1 [R^+] + K_1 K_2 [R^+]^2} \quad (5 \text{ баллов})$$

Наблюдаемый порядок реакции по R^+ : $n = \partial(\lg W) / \partial(\lg [R^+])$. С помощью графика находим $n = 2$. (2 балла). Второй порядок по R^+ указывает на то, что $K_1 [R^+] + K_1 K_2 [R^+]^2 \ll 1$ (3 балла). Следовательно,

$$W = k_3 K_1 K_2 [C]_0 [R^+]^2 [H^+]^2 \Rightarrow k_3 = \frac{W}{K_1 K_2 [C]_0 [R^+]^2 [H^+]^2} \quad (2 \text{ балла})$$

Выбираем любую точку графика, и рассчитываем значение k_3 :

$$k_3 = \frac{10^{-20,303} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}}{1 \frac{\text{л}}{\text{моль}} \cdot 1 \frac{\text{л}}{\text{моль}} \cdot \frac{6 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{моль}}}{6 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}} (10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л}})^2 (10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{л}})^2} = 0,05 \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \quad (2 \text{ балла})$$

Итого: **25 баллов.**

Задача 5.

Расчёт на 1 г композита

Поскольку нет изменения объёма образца, то пористость конечного Al_2O_3 обусловлена разницей плотностей $Al(OH)_3$ и Al_2O_3 и исходной пористостью гиббсита.

Пусть композиционный материал гиббсит+сажа содержит x г гиббсита и $1-x$ г сажи.

$$\text{Из } x \text{ г гиббсита образуется } \frac{x}{M_{Al(OH)_3}} \frac{M_{Al_2O_3}}{2} \text{ или } 0,6538x \text{ грамм } Al_2O_3.$$

Тогда разница в объёмах соединений алюминия составит $\frac{2,38}{3,33} \frac{x}{0,6538x}$ или $0,2238x$ (6 баллов).

Учитывая, что исходный композит тоже был пористый, общая пористость, обусловленная генезисом

$$\text{только алюминиевых соединений, составит } 0,2 + \frac{x}{2,38} - \frac{0,6538x}{3,33} \quad (3 \text{ балла}).$$

С другой стороны, этот объём пор должен быть равен объёму выгоревших глобул сажи:

$$0,2 + 0,2238x = \frac{1-x}{2} \quad (6 \text{ баллов}).$$

откуда $x=0,4145$ г (3 балла).

Для получения этого количества гидрата требуется **1.9928 г** гидрата нитрата алюминия (**6 баллов**).

Суммарный объём пор полученного оксида $2\left(\frac{1-x}{2}\right)\frac{1}{0.6538x}$ или **2.16 см³/г.** (**6 баллов**)

Итого: **25 баллов.**

Разбалловка по оценке общей результативности:

Оценка	Предлагаемый балл (Лыс.)	Принятый балл (итоговый)
«неудовлетворительно»	менее 45 баллов.	менее 50
«удовлетворительно»	45-59 баллов	50-69
«хорошо»	60-74 балла	70-79
«отлично»	более 75 баллов	80-90
«отлично» с рекомендацией к освобождению от уст.экзамена	Не менее 90 баллов	более 90