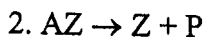
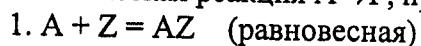


КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

весна 2003

1. Реакция трет-бутилодида (*t*-BuI) со щёлочью протекает по S_{N2} механизму. Написать эту реакцию. Найти константу скорости этой реакции, если для 0.1 М раствора *t*-BuI, содержащего двукратный избыток щелочи, достигается 90% конверсия *t*-BuI за 71 мин.

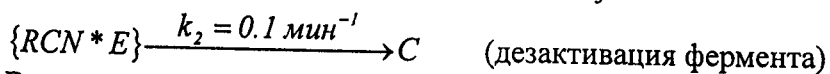
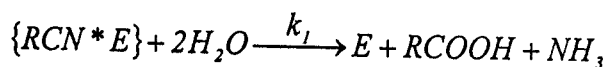
2. Каталитическая реакция $A \rightarrow P$, протекает по механизму:



Доказать, что если адсорбированный слой является идеальным, кажущаяся энергия активации равна $E - Q$ при высоких температурах и E при низких температурах. E и Q , соответственно, энергия активации стадии 2 и теплота адсорбции промежуточного вещества AZ .

3. Каталитическая реакция паровой конверсии CO изучается в реакторе идеального вытеснения при давлении 20 атм, температуре 320°C, загрузке катализатора 0.1 см³, объемной скорости подачи исходной газовой смеси 0.6 л н.у./с и составе: CO – 17 об.%, H₂O – 33 об.%, N₂ – 50 об.%.
Установлено, что при этих условиях конверсия CO составляет 20%, реакция является практически необратимой и характеризуется первым порядком по концентрации CO и нулевым порядком по концентрации H₂O. Определить эффективную константу скорости реакции.

4. Гидролиз нитрила миндальной кислоты (RCN) в оптический R-изомер миндальной кислоты (RCOON) протекает в водном растворе в присутствии фермента нитриказы (E) по кинетической схеме:



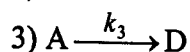
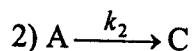
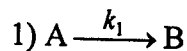
В реактор загрузили 100 л водного раствора RCN с концентрацией 1.1 моль/литр и 1.0 г фермента E . Начальная скорость гидролиза составила 0.1 моль RCN/(литр·мин). Определить, сколько молей RCOON образовалось после завершения процесса гидролиза.

5. Нанесенный катализатор 20 вес.% Cr₂O₃/SiO₂ был приготовлен методом пропитки силикагеля раствором хромового ангидрида с последующей сушкой и прокаливанием образца при 600°C. Объем пор прокаленных носителя и катализатора составил 0.7 и 0.4 см³/г, соответственно. Установить, равномерно ли активный компонент распределен в пористой структуре носителя. Химическим взаимодействием между Cr₂O₃/SiO₂ пренебречь. Плотность оксида хрома принять равной 5.21 г/см³.

КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

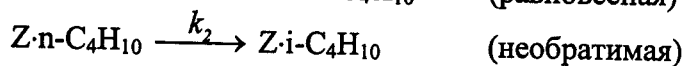
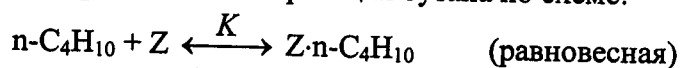
Осень 2003

1. Каталитическое превращение реагента А протекает по трем параллельным реакциям



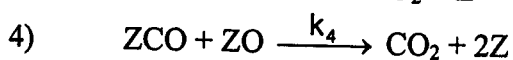
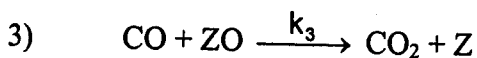
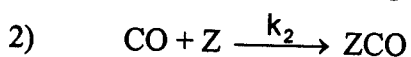
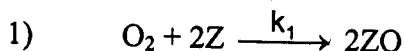
Эффективная константа скорости реакции $k = k_1 + k_2 + k_3$ при температурах 460 и 520°C, составила, соответственно, 17 и 56.5 с⁻¹. При этом селективности образования продуктов В, С, и D не зависели от температуры. Найдите энергии активации всех стадий.

2. На гетерогенном катализаторе массой m [г] и удельной адсорбционной емкостью N_0 [г⁻¹] протекает изомеризация бутана по схеме:



Найдите зависимость количества адсорбированного изобутана от времени. В расчетах принять, что давление *n*-бутана в газовой фазе постоянно.

3. Реакция окисления СО на гетерогенном катализаторе протекает в кинетической области по механизму



Выпишите кинетические уравнения, описывающие данную систему. Предполагая, что концентрации газообразных реагентов и продуктов поддерживают постоянными и реакция протекает в стационарном режиме, напишите уравнения для определения концентрации промежуточных соединений.

4. Одним из способов приготовления железо-магниевого катализатора является метод соосаждения. Процесс соосаждения проводили при постоянном значении рН при приливании раствора щелочи к раствору смеси солей железа и магния, взятых в мольном соотношении Fe(III)/Mg(II) = 4/1. Исходная суммарная концентрация солей железа и магния составляла 0.1 М.

Оцените величину рН, при которой **одновременно** выпадают в осадок оба гидроксида. Возможностью образования твердых растворов в осадке пренебречь.

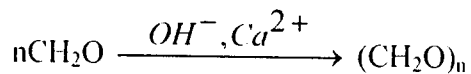
	K_L – произведение растворимости
FeOOH	$6,3 \cdot 10^{-38}$ – свежий осадок
Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$ – свежий осадок

КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

Весна 2004

1. Процесс адсорбции-десорбции CO на Pt изучается при 500К. Оцените давление CO, при котором заполнение поверхности Pt составит 0.3 монослоя. Принять, что концентрация адсорбционных центров на поверхности Pt равна 10^{15} центров/см²; теплота адсорбции CO равна 143 кДж/моль; коэффициент прилипания CO не зависит от покрытия и равен 1; процесс десорбции CO соответствует кинетике реакции первого порядка.

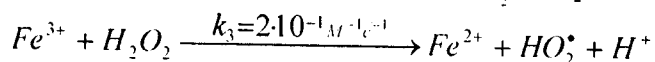
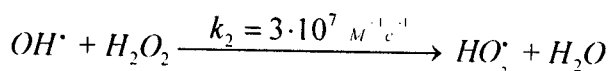
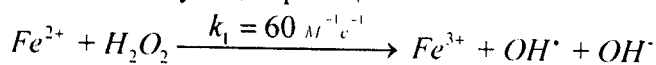
2. Каталитическую реакцию конденсации формальдегида в сахара



проводили в реакторе идеального смешения объемом 117.6 мл.

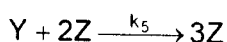
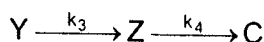
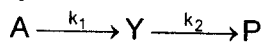
Скорость подачи раствора реагентов в реактор составляла 7.2 мл/мин. При концентрации формальдегида в исходных растворах 0.52М и 0.13М стационарные концентрации формальдегида в реакторе были равны 0.018М и 0.008М, соответственно. Определите кажущиеся порядок реакции по формальдегиду и константу скорости реакции.

3. Найти стационарную концентрацию радикалов OH[•] в растворе с концентрацией 5 мМ хлорида железа и 1М H₂O₂ в буфере при pH=1 и T=25°C, если известно, что в системе протекают следующие реакции:



Реализуется ли приведенная схема при pH=10?

4. Напишите кинетические уравнения для промежуточных веществ Y и Z для нижеприведенного механизма реакции:



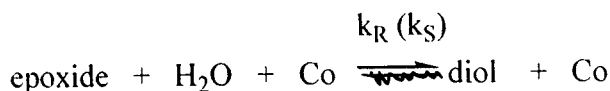
5. Метод приготовления нанесенного Pd-содержащего катализатора состоит в пропитке гранул носителя по влагеёмкости раствором соли Pd с последующей сушкой и восстановлением до металла. Кристаллизация соли Pd из раствора при сушке протекает только на равномерно распределенных по поверхности носителя центрах кристаллизации. При восстановлении катализатора частицы нанесенного металла не спекаются. В приготовленном таким образом катализаторе с содержанием Pd 20 вес.% размер частиц Pd равен 5 нм. Каково должно быть весовое содержание Pd, чтобы получить катализатор с размером частиц Pd 3.5 нм?

Для справок: $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $R = 8.31$ Дж/(моль·К), 1 атм = 101325 Па.

КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

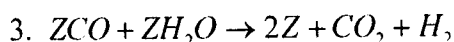
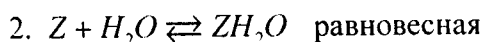
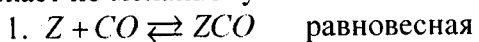
Осень 2004

1. Кинетическое разделение рацемической смеси эпоксидов основано на том, что *R*-энантиомер реагирует с водой (с раскрытием эпоксидного цикла) быстрее, чем *S*-энантиомер. Процесс реализован в реакторе идеального вытеснения, причём катализатор – гетерогенизированный комплекс кобальта(III) (Co) – распределён равномерно по объёму реактора в концентрации 10^{-3} моль/л.



Скорость подачи смеси в реактор 1 см/с, $k_R = 20k_S = 30 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, концентрация H_2O равна 0.1 моль/л и много больше концентраций эпоксидов. Определить длину реактора, при которой соотношение выходных концентраций $[S]/[R] = 99:1$. Чему будет равно в этом случае отношение концентраций *R* – изомера на входе и на выходе из реактора?

2. Реакция окисления следовых количеств CO парами H_2O на оксидном катализаторе протекает по механизму



Известно, что в условиях эксперимента, $\theta_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$, $\theta_{\text{CO}} \ll 1$, наблюдаемая энергия активации составляет 11 кДж/моль. теплоты адсорбции паров H_2O и CO равны, соответственно, 51 и 40 кДж/моль. Определить энергию активации стадии 3.

3. Выведите формулу для расчета числа пропиток *n* при нанесении заданного количества активного компонента *g* (г/г носителя) из пропиточного раствора с концентрацией C_0 на носитель с объемом пор V_0 . По полученной формуле рассчитайте минимальное количество пропиток, необходимое для приготовления катализатора $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Приготовление катализатора ведут пропиткой по влагоемкости водным раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $t = 20^\circ\text{C}$. После каждой стадии пропитки и сушки на воздухе при комнатной температуре катализатор прокаливают в токе воздуха до образования фазы NiO. Возможным химическим взаимодействием между NiO и носителем пренебречь.

$$\frac{g}{1+g} = 28.0 \text{ мас.}\% \text{ – содержание NiO в катализаторе,}$$

$$V_0 = 0.25 \text{ см}^3/\text{г} \text{ – объем пор исходного носителя,}$$

$$\rho = 7.45 \text{ г/см}^3 \text{ – плотность NiO,}$$

$$S^{20} = 1.16 \text{ г} [\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] / \text{см}^3 \text{ раствора – содержание 6-ти водного гидрата насыщенном растворе,}$$

$$M = 290 \text{ г/моль} \text{ – молекулярная масса соли} [\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}],$$

$$A = 74.7 \text{ г/моль} \text{ – молекулярная масса NiO.}$$

4. Для простой газофазной тримолекулярной реакции между А и В при 25°C были получены следующие данные:

P_A , атм	500	125	250	250
-------------	-----	-----	-----	-----

P_B , атм	10	15	10	20
-------------	----	----	----	----

$\tau_{1/2}$, мин	80	213	160	80
--------------------	----	-----	-----	----

где P_A и P_B – давления А и В, $\tau_{1/2}$ – время полупревращения В. Определить порядки по компонентам А и В, а также величину константы скорости реакции в $\text{атм}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ и $\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$.

5. Адсорбция оксида углерода на нанесенном катализаторе NiO/SiO₂ при температуре 273 К и давлении СО 100 торр составляет 5 ммоль/г при полной удельной поверхности катализатора 50 м²/г. Оцените удельную поверхность NiO в катализаторе, если при тех же условиях адсорбция СО на чистых NiO и SiO₂ составляет 1 и 0.01 ммоль/м². При решении задачи использовать принцип аддитивности адсорбции.

Для справок: $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$, $k_b = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $R = 8.31$ Дж/(моль·К).
1 атм = 101325 Па.