

## КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН

Весна 2014

специальности 02.00.15 (Кинетика и катализ) и 02.00.04 (Физическая химия)

**Задача 1.** Золь никеля готовят микроэмульсионным методом, суть которого заключается в создании эмульсии водного раствора  $\text{NiCl}_2$ , стабилизированной ПАВ, в несмешивающейся с водой жидкости. При последующем введении в эту систему раствора  $\text{NaBH}_4$  в каждой микрокапле эмульсии формируется по наночастице металла, а ПАВ предотвращает агрегацию этих наночастиц. Разрушение эмульсии и экстракция частиц в подходящий растворитель приводит к получению золя металла.

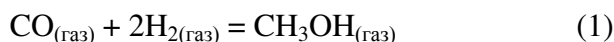
В предварительных исследованиях обнаружилось, что аппаратура для производства микроэмульсий в экспериментальных условиях выдаёт эмульсию со следующим статистическим распределением капель по размеру:

Диаметр капель, мкм	0.06	0.10	0.14	0.18	0.22
Численная доля	0.15	0.45	0.25	0.1	0.05

Какова должна быть концентрация (C) водного раствора  $\text{NiCl}_2$ , чтобы среднеповерхностный размер ( $d_s$ ) частиц золя оказался равным 10.5 нм?

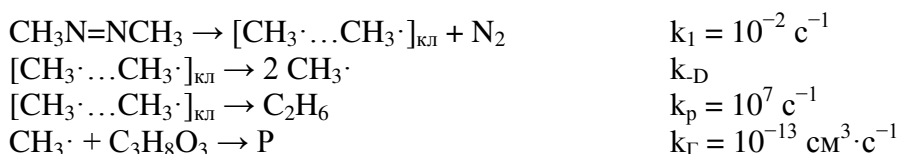
$\rho(\text{Ni}) = 8.91 \text{ г/см}^3$ ,  $M(\text{Ni}) = 58.7 \text{ г/моль}$ , форма наночастиц Ni близка к сферической. Среднеповерхностный размер дисперсных частиц определяется как отношение объёма дисперсной фазы к площади её поверхности.

**Задача 2.** В реакторе идеального перемешивания при 150 °C и давлении 2 атм протекает каталитическое превращение синтез-газа (смесь CO и  $\text{H}_2$  в мольном соотношении 1:1) в метанол:



Скорость потока газовой смеси на **входе** в реактор в 1.25 раза **превышает** скорость потока на **выходе** из реактора. Предполагая время контакта достаточно большим, определите величину константы равновесия Kp для реакции (1).

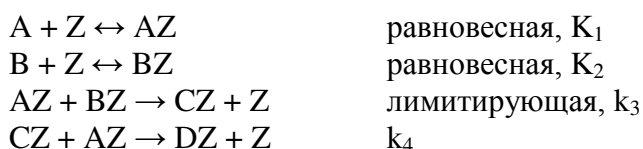
**Задача 3.** Мономолекулярный распад азометана в глицериновом растворе протекает с образованием метильных радикалов, которые рекомбинируют в клетке или выходят из неё и реагируют с глицерином, давая стабильные продукты P:



Определите, какая доля азометана превратится в этан к моменту окончания реакции, если известно, что: вязкость глицерина  $\eta = 1.4 \text{ Па} \cdot \text{с}$ , радиус клетки  $R = 2 \text{ \AA}$ , радиус метильного радикала  $r = 1.5 \text{ \AA}$ , температура  $T = 300 \text{ К}$ .

Для сферических частиц коэффициент диффузии  $D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i}$ ;  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ .

**Задача 4.** Окисление муравьиной кислоты (A) дихромат-ионом (B) в водном растворе заметно ускоряется при добавлении небольших количеств металлического палладия. Механизм такого каталитического окисления можно представить следующим образом:





а) Принимая во внимание то, что CZ и DZ – высокоактивные соединения, получите выражение для стационарной скорости окисления муравьиной кислоты.

б) Определите наблюдаемые **порядки реакции** по муравьиной кислоте (A) и дихроматиону (B), а так же получите выражение для эффективной **энергии активации** реакции **при условии**, что поверхность палладия практически полностью покрыта муравьиной кислотой (A).

#### Задача 5.

Для обратимой реакции  $A \leftrightarrow B$  ( $\Delta_r G^\circ = 5$  кДж/моль) при температуре 300°C время релаксации к равновесию равно  $3,7 \cdot 10^{-10}$  с. Найти концентрации компонентов реакционной среды через 1 с после начала реакции, если в начальный момент времени  $[A]_0 = 1$  М,  $[B]_0 = 10$  М.

## КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН

Весна 2014

специальности 02.00.15 (Кинетика и катализ) и 02.00.04 (Физическая химия)

### Задача 1 (Симонов П.А.).

Средне-поверхностные размеры каплей эмульсии  $D_s$  и получаемых частиц золя  $d_s$  определяются, соответственно, как

$$D_s = \frac{1}{6} \frac{\sum_i n_i D_i^3}{\sum_i n_i D_i^2} \quad (1)$$

$$d_s = \frac{1}{6} \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (2)$$

Используя исходные данные, нетрудно подсчитать, что  $D_s = 0.1464$  мкм, или 146.4 нм.

Количества металла в наночастице золя и микрокапле равны, т.е.:

$$\frac{1}{6} \pi \frac{\rho d_i^3}{M} = \frac{1}{6} \pi D_i^3 C \quad (3)$$

откуда:

$$d_i = D_i \sqrt[3]{\frac{CM}{\rho}} \quad (4)$$

Нетрудно показать из (1), (2) и (4), что:

$$d_s = D_s \sqrt[3]{\frac{CM}{\rho}} \quad (5)$$

Тогда:

$$C = \left( \frac{d_s}{D_s} \right)^3 \frac{\rho}{M} \quad (6)$$

Подставляя все данные, получаем, что значение  $C = 0.056$  моль/л

### Задача 2 (Сошников И.Е.).

$$K_P = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO} P_{H_2}} = \frac{1}{P^2} \cdot \frac{X_{CH_3OH}}{X_{CO} X_{H_2}} \quad \text{за правильную запись выражения для } K_P \text{ ставить } \mathbf{2} \text{ балла}$$

$$N_{CO}^0 = N_{H_2}^0 = a; \quad N_{CH_3OH}^0 = 0; \quad N_{\Sigma}^0 = 2a$$

$$N_{CO} = a - \delta; \quad N_{H_2} = a - 2\delta; \quad N_{CH_3OH} = \delta; \quad N_{\Sigma} = 2a - 2\delta$$

$$\frac{u_{out}}{u_{in}} = \frac{2a - 2\delta}{2a} = 1 - \frac{\delta}{a} = 1 - y$$

за правильный расчёт равновесной конверсии ставить **3 балла**

$$1 - y = \frac{1}{1.25} \Rightarrow y = 0.2$$

$$X_{CO} = \frac{a - \delta}{2a - 2\delta} = 0.5; \quad X_{H_2} = \frac{a - 2\delta}{2a - 2\delta} = \frac{1 - 2y}{2 - 2y} = 0.375; \quad X_{CH_3OH} = \frac{\delta}{2a - 2\delta} = \frac{y}{2 - 2y} = 0.125$$

$$K_P = \frac{1}{2^2} \cdot \frac{0.125}{0.5 \cdot 0.375^2} = 0.44$$

**5 баллов**

Кинетические уравнения вообще не оценивать!

Задача 3 (Сошников И.Е.).

Баланс по  $\text{CH}_3$ -группам:

$$2N_A^0 = 2N_{\text{Э}} + N_P$$

С помощью кинетических уравнений найдём взаимосвязь между  $N_{\text{Э}}$  и  $N_P$ .

$$\frac{d[\text{Э}]}{dt} = k_P [K]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{\Gamma} [R \cdot] [\Gamma]$$

$$0 \approx \frac{d[R \cdot]}{dt} = 2k_{-D} [K] - k_{\Gamma} [R \cdot] [\Gamma] \Rightarrow [K] = \frac{k_{\Gamma}}{2k_{-D}} [R \cdot] [\Gamma] \Rightarrow$$

$$\frac{d[\text{Э}]}{dt} = k_P [K] = \frac{k_P k_{\Gamma}}{2k_{-D}} [R \cdot] [\Gamma] \Rightarrow \frac{d[\text{Э}]}{d[P]} = \frac{k_P}{2k_{-D}} \Rightarrow N_P = N_{\text{Э}} \frac{2k_{-D}}{k_P} \Rightarrow \frac{N_{\text{Э}}}{N_A^0} = \frac{1}{1 + \frac{k_{-D}}{k_P}}$$

За правильно выведенное соотношение **5 баллов**.

Далее требуется расчёт  $k_{-D}$ .

$$k_{-D} = \frac{6D_{R \cdot}}{\lambda^2}; \lambda = R$$

$$D_{R \cdot} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_{R \cdot}} \Rightarrow D_{R \cdot} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{6 \cdot 3.14 \cdot 1.4 \cdot 1.5 \cdot 10^{-10}} = 10^{-12} \frac{\text{M}^2}{\text{с}} \Rightarrow k_{-D} = \frac{6 \cdot 10^{-12}}{4 \cdot 10^{-20}} = 1.5 \cdot 10^8 \frac{1}{\text{с}}$$

$$\frac{N_{\text{Э}}}{N_A^0} = \frac{1}{1 + \frac{1.5 \cdot 10^8}{10^7}} = \frac{1}{16} = 0.06$$

Можно считать по-другому:

$$k_{-D} = \frac{k_D}{V_{\text{клетки}}}$$

$$k_D = 0.5 \times 4\pi(D_{R \cdot} + D_{R_2 \cdot})(r_{R \cdot} + r_{R_2 \cdot}) \Rightarrow k_D = 0.5 \cdot 4 \cdot 3.14 \cdot 2 \cdot 10^{-12} \cdot 2 \cdot 1.5 \cdot 10^{-10} = 0.375 \cdot 10^{-20} \frac{\text{M}^3}{\text{с}}$$

$$V_{\text{клетки}} = \frac{4\pi R^3}{3} \Rightarrow V_{\text{клетки}} = \frac{4 \cdot 3.14 \cdot 8 \cdot 10^{-30}}{3} = 33.5 \cdot 10^{-30} \text{M}^3$$

$$k_{-D} = \frac{0.375 \cdot 10^{-20}}{33.5} = 1.1 \cdot 10^8 \frac{1}{\text{с}}$$

$$\frac{N_{\text{Э}}}{N_A^0} = \frac{1}{1 + \frac{1.1 \cdot 10^8}{10^7}} = \frac{1}{12} = 0.08$$

За разумное значение константы ( $k_{-D} \sim 10^8 \text{с}^{-1}$ ) ставить **4 балла**. Итоговый расчёт – ещё **1 балл**.

Задача 4. (Лысиков А.И.).

Согласно схеме, скорость окисления равна скорости стадии 3.

$$W = W_3 = k_3 \Theta_{AZ} \Theta_{BZ}$$

$$K_1 = \frac{\Theta_{AZ}}{[A]\Theta_Z} \Rightarrow \Theta_{AZ} = K_1[A]\Theta_Z$$

$$K_2 = \frac{\Theta_{BZ}}{[B]\Theta_Z} \Rightarrow \Theta_{BZ} = K_2[B]\Theta_Z$$

$$0 \approx \frac{d\Theta_{CZ}}{dt} = k_3\Theta_{AZ}\Theta_{BZ} - k_4\Theta_{AZ}\Theta_{CZ} \Rightarrow \Theta_{CZ} = \frac{k_3}{k_4}K_2[B]\Theta_Z$$

$$0 \approx \frac{d\Theta_{DZ}}{dt} = k_4\Theta_{AZ}\Theta_{CZ} - k_5\Theta_{AZ}\Theta_{DZ} \Rightarrow \Theta_{DZ} = \frac{k_3}{k_5}K_2[B]\Theta_Z$$

$$0 \approx \frac{d\Theta_{ZCO_2}}{dt} = 2k_5\Theta_{AZ}\Theta_{DZ} - k_6\Theta_{ZCO_2}^2 \Rightarrow \Theta_{ZCO_2} = \sqrt{\frac{2k_3}{k_6}K_1K_2[A][B]\Theta_Z}$$

$$\Theta_Z + K_1[A]\Theta_Z + K_2[B]\Theta_Z + \frac{k_3}{k_4}K_2[B]\Theta_Z + \frac{k_3}{k_5}K_2[B]\Theta_Z + \sqrt{\frac{2k_3}{k_6}K_1K_2[A][B]\Theta_Z} = 1$$

$$\Theta_Z = \frac{1}{1 + K_1[A] + K_2[B] + \frac{k_3}{k_4}K_2[B] + \frac{k_3}{k_5}K_2[B] + \sqrt{\frac{2k_3}{k_6}K_1K_2[A][B]}}$$

$$W = W_3 = \frac{k_3K_1K_2[A][B]}{1 + K_1[A] + K_2[B] + \frac{k_3}{k_4}K_2[B] + \frac{k_3}{k_5}K_2[B] + \sqrt{\frac{2k_3}{k_6}K_1K_2[A][B]}}$$

Если поверхность практически полностью покрыта муравьиной кислотой, то:

$$\Theta_{AZ} \approx 1; \quad \Theta_{BZ} = \frac{K_2[B]}{K_1[A]}$$

$$W = \frac{k_3K_2[B]}{K_1[A]}$$

Порядок по А равен -1, порядок по В равен 1.

$$k = \frac{k_3K_2}{K_1} \Rightarrow \ln k = \ln k_3 + \ln K_2 - \ln K_1 \Rightarrow \frac{d \ln k}{dT} = \frac{Ea_3}{RT^2} + \frac{\Delta H_2}{RT^2} - \frac{\Delta H_1}{RT^2} \Rightarrow Ea = Ea_3 + \Delta H_2 - \Delta H_1$$

### Задача 5. (Веселовская Ж.В.).

Оценим ситуацию. Константа равновесия данной реакции равна:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right) \Rightarrow K = \exp\left(\frac{-5000}{8.31 \cdot 573}\right) = 0.35$$

То есть, начальные концентрации не являются равновесными, и реакция пойдёт «справа налево» ( $\Pi = 10, \Pi > K$ ).

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_+[A] + k_-[B] \Rightarrow \frac{d([A]_0 + \delta)}{dt} = -k_+([A]_0 + \delta) + k_-([B]_0 - \delta) \Rightarrow$$

$$\frac{d\delta}{dt} = (k_+ + k_-)\left(\frac{k_-[B]_0 - k_+[A]_0}{k_+ + k_-} - \delta\right) \Rightarrow \frac{d\delta}{dt} = (k_+ + k_-)\left(\frac{[B]_0 - K[A]_0}{K + 1} - \delta\right)$$

$$\frac{d\delta}{\delta - \frac{[B]_0 - K[A]_0}{K + 1}} = -\frac{dt}{\tau} \Rightarrow \ln\left(\frac{\delta - \frac{[B]_0 - K[A]_0}{K + 1}}{-\frac{[B]_0 - K[A]_0}{K + 1}}\right) = -\frac{t}{\tau} \Rightarrow 1 - \frac{K + 1}{[B]_0 - K[A]_0}\delta = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$$\frac{K+1}{[B]_0 - K[A]_0} \delta = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \Rightarrow \delta = \frac{[B]_0 - K[A]_0}{K+1} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right]$$

$$[A] = [A]_0 + \frac{[B]_0 - K[A]_0}{K+1} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \Rightarrow [A] = \frac{[A]_0 + [B]_0}{K+1} - \frac{[B]_0 - K[A]_0}{K+1} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Отметим, что  $\frac{[A]_0 + [B]_0}{K+1} = [A]_{равн.}$

$$[B] = [B]_0 - \frac{[B]_0 - K[A]_0}{K+1} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \Rightarrow [B] = \frac{K([A]_0 + [B]_0)}{K+1} + \frac{[B]_0 - K[A]_0}{K+1} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Отметим, что  $\frac{K([A]_0 + [B]_0)}{K+1} = [B]_{равн.}$

Приравняем концентрации А и В:

$$\frac{[A]_0 + [B]_0}{K+1} - \frac{[B]_0 - K[A]_0}{K+1} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \frac{K([A]_0 + [B]_0)}{K+1} + \frac{[B]_0 - K[A]_0}{K+1} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$$\frac{1-K}{K+1} ([A]_0 + [B]_0) = 2 \frac{[B]_0 - K[A]_0}{K+1} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \Rightarrow \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \frac{(1-K)([A]_0 + [B]_0)}{2([B]_0 - K[A]_0)}$$

$$t = \tau \ln \frac{2([B]_0 - K[A]_0)}{(1-K)([A]_0 + [B]_0)} \Rightarrow t = 3.7 \cdot 10^{-10} \ln \frac{2 \cdot (5 - 0.35)}{(1 - 0.35) \cdot 6} = 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ с}$$

Задача 6. (Загоруйко А.Н.).

Из условия ясно, что время контакта реакционной смеси с катализатором не изменилось, как и константа скорости реакции («хотя активность катализатора, объем его загрузки в реактор, а также расход очищаемых газов не изменились»).

Для РИВ:

$$y = 1 - \exp(-k\tau) \Rightarrow 0.9 = 1 - \exp(-k\tau) \Rightarrow k\tau = \ln 10 = 2.3$$

Для РИС с полученным значением  $k\tau$ :

$$y = \frac{k\tau}{1+k\tau} \Rightarrow y = \frac{2.3}{1+2.3} = 0.7$$

Видно, что смена режима РИВ на режим РИС приведёт к меньшему снижению конверсии. Кто прав – вопрос философский. Есть и правда в словах начальника технического отдела, но не вся. А главный технолог прав в том, что смена режима – не единственная причина. Видимо, правы оба, но главный технолог немного «правее»☺