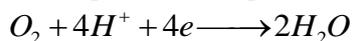


КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН

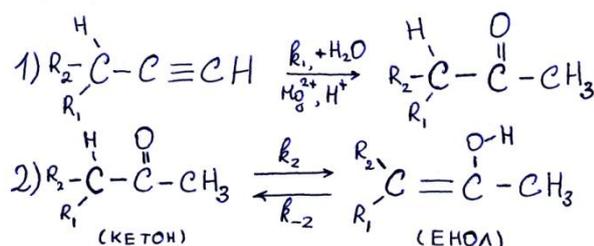
Осень 2010

1. Скорость электрохимической реакции восстановления кислорода на Pt катализаторе



при повышении температуры от 60 С до 80 С увеличилась в 1,3 раза. При 80°С скорость реакции при использовании чистого кислорода была в 4,5 раз выше, чем при использовании воздуха. Найдите порядок реакции по кислороду и эффективную энергию активации этой реакции. Содержание кислорода в воздухе 21 %.

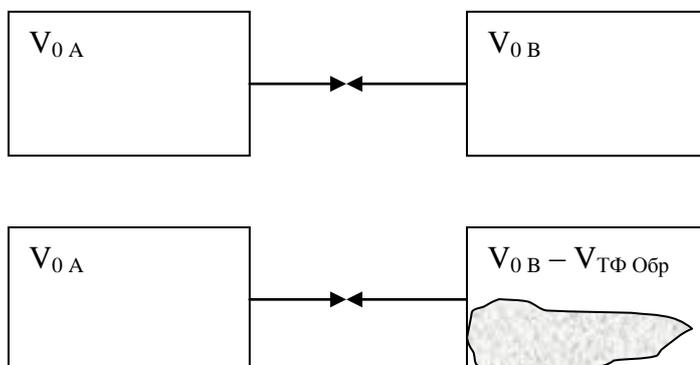
2. Гидратация алкина в кислой среде в присутствии соли ртути (II) протекает согласно следующей схеме:



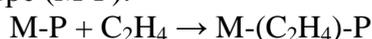
Полагая, что все стадии являются мономолекулярными с константами скоростей $k_1=k_2=7 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_{-2}=0.7 \text{ с}^{-1}$ рассчитать концентрации кетонной и енольной форм в растворе через 100 и 200 секунд, а так же после завершения процесса. Начальная концентрация алкина $C_0=0.1 \text{ М}$.

3. Пикнометрические измерения проводят с использованием двух калиброванных объемов, V_{0A} и V_{0B} (см. Рисунок). Перед началом эксперимента объем В с образцом, объем твердой фазы которого не известен, вакуумируют, а в объем А напускают некоторое давление гелия p_{0A} . После этого объемы соединяют и измеряют полученное давление p_{1A+B} . Далее, пользуясь уравнением для идеального газа, вычисляют объем твердой фазы образца.

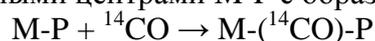
По данным эксперимента, пикнометрическая плотность цеолита КА (размер пор 0.3 нм) при комнатной температуре равна 4 г/см^3 , а при 400°C – равна 2.3 г/см^3 . Обосновать такое отличие в измеренных параметрах и рассчитать константу Генри адсорбции гелия на цеолите КА при комнатной температуре, предположив, что при высоких температурах гелий не сорбируется.



4. Лимитирующей стадией каталитической полимеризации этилена является рост полимерной цепи на активном центре (М-Р):



Для определения числа активных центров используют ингибирование активного центра радиоактивной меткой (^{14}CO). Для этого в реактор вводят избыток радиоактивного ^{14}CO , который быстро реагирует с активными центрами М-Р с образованием частиц М-(^{14}CO)-Р:



При этом рост цепи прекращается.

В реактор загрузили 2×10^{-6} моль комплекса двухвалентного кобальта и запустили процесс полимеризации. Через 5 минут в систему ввели избыток меченного ^{14}CO . Масса полученного полимерного продукта составила 3 г. Определите долю кобальта в активном состоянии, если отношение удельной радиоактивности полимера А (распадов на 1 грамм полимера) к радиоактивности использованной метки Q (распадов на 1 моль ^{14}CO) составило $A/Q = 2 \times 10^{-7}$ (грамм полимера/моль ^{14}CO). Изменением радиоактивности метки за время эксперимента можно пренебречь.

5. На высоте 2000 км атмосфера Земли – экзосфера – представляет собой горячую ($T = 2000 \text{ K}$) разреженную газовую смесь ($P_{\text{общ}} = 10^{-6} \text{ атм}$), состоящую из атомов водорода и гелия ($\text{H} : \text{He} = 20 : 1$). Оцените длину свободного пробега атома гелия в экзосфере.

1. Решение

$$E_a = 8.31 \cdot (70 + 273)^2 \cdot \frac{\ln(1.3)}{20} = 12.8 \text{ кДж / моль}$$

$$n_{O_2} = \frac{\ln(4.5)}{\ln(1/0.21)} = 0.96$$

2. Квазиравновесное приближение

$$\frac{d[In]}{dt} = -k_1[In], \quad [In] = 0.1 \cdot e^{-0.007t}$$

$$[En] + [Ol] = 0.1 - [In] = 0.1 \cdot (1 - e^{-0.007t}), \quad \frac{[Ol]}{[En]} = K_2 = 100,$$

$$[En] = \frac{0.1}{101} \cdot (1 - e^{-0.007t}), \quad [Ol] = \frac{10}{101} \cdot (1 - e^{-0.007t})$$

	100	200	inf
In, M	0.049659	0.000498	0.049843
En, M	0.02466	0.000746	0.074594
Ol, M	0	0.00099	0.09901

3.

$$\rho_{app} = \frac{m}{V_{app}}, \quad V_{app} = \frac{nRT}{P}, \quad n = n_{true} - n_{ads}, \quad \frac{1}{\rho_{app}} = \frac{n_{true}RT}{mP} - \frac{n_{ads}RT}{mP} = \frac{1}{\rho_{true}} - K_G RT$$

Предположим, что $V_{0A} = V_{0B} = 1 \text{ см}^3$, масса цеолита равна 1 г,

При 400°C Фиксируем начальное количество вводимого гелия $p_{0A} V_{0A} / RT_{400}$

Пусть $p_{0A} = 1 \text{ атм}$

До и после соединения объемов А и В

$$p_{0A} V_{0A} = p_{1A+B} (V_{0A} + V_{0B} - m/\rho)$$

Охладим систему до 25°C

$$p_{0A} V_{0A} / RT_{400} = p_{1A+B} (V_{0A} + V_{0B} - m/\rho^*) / RT_{25}$$

$$p_{1A+B} = p_{0A} V_{0A} / RT_{400} / ((V_{0A} + V_{0B} - m/\rho^*) / RT_{25}) = 298/673 / (2 - 1/4) = 0.25 \text{ атм}$$

Поскольку прошла адсорбция, а исходное количество газа в системе не поменялось:

$$p_{0A} V_{0A} / RT_{400} = p_{1A+B} (V_{0A} + V_{0B} - m/\rho) / RT_{25} + q_{ads}$$

$$q_{ads} = p_{1A+B} m (1/\rho - 1/\rho^*) / RT_{25}$$

$$q_{ads} / m = (1/2.3 - 1/4) \cdot 298/673 / (2 - 1/4) \cdot 10^5 \text{ (Па/атм)} \cdot 10^{-6} \text{ (см}^3/\text{м}^3) \cdot 22400 \text{ (см}^3/\text{моль)} = 0.094 \text{ см}^3/\text{г}$$

$$K_{Генри} = q_{ads} / m / p_{1A+B} = 0.36 \text{ см}^3/\text{г/атм} (**)$$

4.

В грамме продукта 2×10^{-7} моль СО. В трех граммах 6×10^{-7} моль СО. Доля активного кобальта $6/20 = 0.3$.

5.

$$\lambda \approx \frac{u_H}{u_{H,H} \sigma_{H,H} n_H} = \sqrt{\frac{M_{H,H}}{M_H}} \frac{1}{3.14 \cdot 10^{-20}} \cdot \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 2000}{10^{-6} \cdot 10^5} = 6m$$