

Кандидатский экзамен – Осень 2015

Задача 1. Для реакции получения карбоната глицерина (КГ) из глицерина и мочевины:

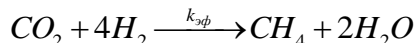


при давлении аммиака, равном 20 Па , $\Delta_r G$ (Дж/моль) зависит от T (К) следующим образом:

$$\Delta_r G = 138211 + 52.11 \cdot T \cdot \ln T - 793 \cdot T$$

Определите константу равновесия K_p и стандартную молярную энтропию $\Delta_r S^\circ$ данной реакции при 420 К .

Задача 2. Метанирование CO_2 проводят в реакторе идеального смешения при температуре 493 К и давлении 1 атм. :



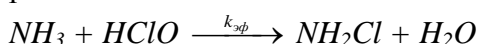
Объем, занятый катализатором – $3\% \text{ Ru/Al}_2O_3$, составляет 10 см^3 . В реактор подается газовая смесь, состоящая из $6 \text{ об.}\% \text{ CO}_2$, $24 \text{ об.}\% \text{ H}_2$ и $70 \text{ об.}\% \text{ N}_2$. В указанных условиях реакция практически необратима, а скорость образования метана (W_{CH_4} , моль/(см³·мин)) зависит от парциальных давлений реагентов (в атм.) следующим образом: $W_{CH_4} = k_{эф} \cdot p_{CO_2}^0 \cdot p_{H_2}^{0.39}$, где $k_{эф}$ – эффективная константа скорости, имеющая значение $1.6 \cdot 10^{-4}$ у.е. при заданной температуре. Определите размерность эффективной константы скорости $k_{эф}$ в приведенном уравнении и оцените объёмную скорость подачи реакционной смеси в заданных условиях, при которой конверсия CO_2 составит 10% .

Задача 3. Превращение толуола в бензол и метан в присутствии водорода (брутто-процесс $C_6H_5CH_3 + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + CH_4$) протекает по механизму:

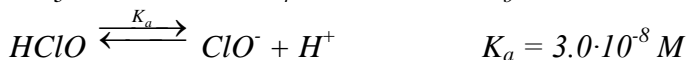
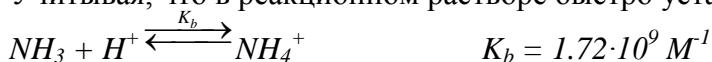
- 1) $C_6H_5CH_3 \xrightarrow{k_1} C_6H_5CH_2^\bullet + H^\bullet$
- 2) $H^\bullet + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{k_2} C_6H_6 + CH_3^\bullet$
- 3) $CH_3^\bullet + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{k_3} CH_4 + C_6H_5CH_2^\bullet$
- 4) $C_6H_5CH_2^\bullet + H_2 \xrightarrow{k_4} C_6H_5CH_3 + H^\bullet$
- 5) $C_6H_5CH_2^\bullet + H^\bullet \xrightarrow{k_5} C_6H_5CH_3$

- а) Укажите стадии зарождения, продолжения и обрыва цепи.
- б) Получите выражение для стационарной скорости этого процесса.

Задача 4. Образование хлорамина (NH_2Cl) из NH_3 и $HClO$ в водном растворе протекает по реакции:

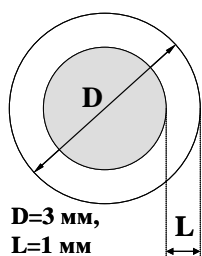


Учитывая, что в реакционном растворе быстро устанавливаются равновесия:



определите значение pH , при котором начальная скорость образования хлорамина максимальна. Реакцию образования хлорамина считать простой, а раствор – идеальным.

Задача 5. Гранулированный катализатор Pt/Al_2O_3 с распределением активного компонента по типу



"яичный желток" (см. рис.) готовят следующим образом. Гранулы Al_2O_3 последовательно пропитывают водными растворами $H_2C_2O_4$ (прочно адсорбирующийся конкурент) и H_2PtCl_6 (прочно адсорбирующийся предшественник). Затем образец сушат, прокаливают на воздухе и восстанавливают в токе водорода.

а) Определите мольное соотношение адсорбированных $H_2C_2O_4$ и H_2PtCl_6 , при которых будут получены гранулы катализатора с толщиной корки (L), не занятой платиной, равной 1 мм , если диаметр гранул (D) Al_2O_3 равен 3 мм . Удельная поверхность Al_2O_3 – $240 \text{ м}^2/\text{г}$, на 1 м^2 носителя может адсорбироваться либо $4 \text{ мкмоль } H_2C_2O_4$, либо $2 \text{ мкмоль } H_2PtCl_6$. $M_{Pt} = 195 \text{ г/моль}$.

б) Рассчитайте содержание платины (вес.%) в полученном катализаторе.

Решения.

Задача 1. 1 способ решения (правильный):

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln \left(\frac{P_{NH_3}}{P_{NH_3}^o} \right)^2$$

$$\Delta_r G^o = \Delta_r G - RT \ln \left(\frac{P_{NH_3}}{P_{NH_3}^o} \right)^2$$

$$\Delta_r S^o = - \left(\frac{\partial \Delta_r G^o}{\partial T} \right)_P = -52,11 \ln T - 52,11 T / T + 793 + 2R \ln (20 / 10^5) = 284,5 \text{ Дж/моль/К}$$

за 1(2) и 3 формулы с ответом по **5 баллов**. Неправильный ответ **-1 балл** при верном знаковом решении.

2 способ решения (приближенный) (ист. J. Chem. Thermodynamics, 2011 (43), 731):

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln \left(\frac{P_{NH_3}}{P_{NH_3}^o} \right)^2$$

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G}{T}}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G^o}{T}}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta_r H^o}{T^2}$$

если $\Delta_r C_P = const$

$$\Delta \left(\frac{\Delta_r G}{T} \right) \Big|_{298}^T = \frac{\Delta_r H_{298}^o - \Delta_r C_P \cdot 298}{T} - \Delta_r C_P \ln T - \left(\frac{\Delta_r H_{298}^o}{298} - \Delta_r C_P \ln 298 - \Delta_r C_P \right)$$

$$\Delta_r C_P = -52,11 \text{ Дж/моль/К}$$

$$\Delta_r H_{298}^o = 138211 - 52,11 \cdot 298 = 153740 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_r H_{420}^o = 153740 - 52,11(420 - 298) = 146383 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_r G^o(420) = \Delta_r G(420) - R \cdot 420 \cdot \ln \left(\frac{20}{10^5} \right)^2 = -150 \cdot 420 - 8,314 \cdot 420 \cdot \ln \left(\frac{20}{10^5} \right)^2 = -3518 \text{ Дж/моль,}$$

$$\Delta_r S^o = \frac{\Delta_r H^o(420) - \Delta_r G^o(420)}{420} = 359,3 \text{ Дж/моль/К. Оценка } \Delta_r S^o, \Delta_r G^o, \Delta_r C_P, \Delta_r H^o \text{ для 2}$$

температур по **2 балла**.

Главное при решении показать, что человек отличает $\Delta_r G$ и $\Delta_r G^o$!

Задача 2. Очевидно, что размерность константы скорости, как коэффициента пропорциональности между Wr (Int. J. of Hydrogen Energy, 2015 (40), 9171) и давлениями должна удовлетворять

тождественному равенству, поэтому $[k_{эфф}] = \left[\frac{\text{моль}}{\text{мл} \cdot \text{мин} \cdot \text{атм}^{0,39}} \right]$ (**2 балла**).

Для решения следующей задачи необходимо перевести константу скорости либо в размерности концентрации, либо в размерности давления. Я выбрал давление:

$$k_{эфф} = 1,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{мл} \cdot \text{мин} \cdot \text{атм}^{0,39}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\text{моль}}{10^{-6} \text{ м}^3} \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot \frac{493 \text{ К} \cdot \text{атм}}{101325 \text{ Па}} \cdot \frac{1}{\text{мин} \cdot \text{атм}^{0,39}} =$$
$$= 6,47 \frac{\text{атм}^{0,61}}{\text{мин}} \text{ (2 балла)}$$

Составим уравнение на реактор идеального смешения для расхода водорода (удобнее считать, а разницы на конверсию нет, т.к. смесь стехиометрическая):

$$W_+ - W_- - 4Wr_{CH_4} = 0 \text{ (2 балла)}$$

$$\frac{P_{H_2,0}}{\tau_0} - \frac{P_{H_2}}{\tau_0} - 4k_{эфф} \cdot P_{H_2}^{0,39} = 0 \text{ (2 балла)}$$

$$\tau_0 = \frac{P_{H_2,0} - P_{H_2}}{4k_{эфф} \cdot P_{H_2}^{0,39}} = \frac{0,1 \cdot P_{H_2,0}}{4k_{эфф} \cdot (0,9 P_{H_2,0})^{0,39}} =$$

$$= 1,68 \cdot 10^{-3} \text{ мин} = 0,1 \text{ с}$$

$$U_0 = \frac{V_p}{\tau_0} = \frac{10 \text{ мл}}{0,1 \text{ с}} = 100 \text{ мл / с (2 балла)}$$

Задача 3. Из теории цепных неразветвленных процессов следует (Fuel, 1996 (75), 1441):

$W_1 = W_5$ – скорость гибели равна скорости зарождения – **2 балла**

$W_2 = W_4$ – скорости продолжения цепи равны – **2 балла**

$$k_1[C_7H_8] = k_5[H^*][C_6H_5CH_2^*]$$

$$k_2[H^*][C_7H_8] = k_4[H_2][C_6H_5CH_2^*]$$

$$[H^*] = \frac{k_4[H_2]}{k_2[C_7H_8]} [C_6H_5CH_2^*]$$

$$k_1[C_7H_8] = k_5 \frac{k_4[H_2]}{k_2[C_7H_8]} [C_6H_5CH_2^*]^2$$

$$[C_6H_5CH_2^*] = \sqrt{\frac{k_1 k_2 [C_7H_8]^2}{k_4 k_5 [H_2]}} \text{ – стац. концентрация одного радикала (4 балла)}$$

$$W_r = W_2 = W_4 = k_4[H_2][C_6H_5CH_2^*] = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_4 [H_2]}{k_5}} [C_7H_8] \text{ (2 балла)}$$

Задача 4. Так как стадия 1 медленная, а стадия 2 – быстрая, то $W = k_1[NH_3][HClO]$ (**1 балл**)

Баланс в системе по аммиаку:

$$C_{NH_3} = NH_4^+ + NH_3 = [NH_3][H^+]/K_{a1} + [NH_3] = [NH_3]([H^+]/K_{a1} + 1)$$

$$[NH_3] = K_{a1} C_{NH_3} / ([H^+] + K_{a1})$$

(1,5 балла)

Баланс в системе по хлорноватистой кислоте:

$$C_{HClO} = [HClO] + [ClO^-] = [HClO] + K_{a2}[HClO]/[H^+] = [HClO](1 + K_{a2}/[H^+])$$

$$[HClO] = C_{HClO}[H^+] / ([H^+] + K_{a2})$$

(1,5 балла)

$$\text{Тогда: } W_0 = k_1 K_{a1} C_{NH_3} C_{HClO} [H^+] / \{ ([H^+] + K_{a2})([H^+] + K_{a1}) \}$$

(1 балл)

$$\text{Максимальное значение } W_0 \text{ достигается при } [H^+] = (K_{a1} \cdot K_{a2})^{0,5}; \text{ pH} = 8,4 \text{ (5 баллов)}$$

Задача 5. Мольное соотношение $H_2C_2O_4/H_2PtCl_6$ будет равно отношению количества центров адсорбции $H_2C_2O_4$ во внешнем незаполненном слое и количества центров адсорбции H_2PtCl_6 в центральной части:

$$\frac{H_2C_2O_4}{H_2PtCl_6} = \frac{4 \times 10^{-6}}{2 \times 10^{-6}} \times \frac{(\pi/6)D^3 - (\pi/6)(D-L)^3}{(\pi/6)(D-L)^3} = 2 \left(\frac{D^3}{(D-L)^3} - 1 \right) \quad (1)$$

(потребуется ввести пористость ϵ , истинную плотность ρ оксида алюминия и его удельную поверхность, но эти параметры сократятся).

Подставляя значения D и L , получаем $H_2C_2O_4/H_2PtCl_6 = 4,75$ (**3 балла**).

Весовое содержание платины в катализаторе при условии заполнения всех центров в центральной части гранулы (платина прочно сорбируется, поэтому при меньших концентрациях её равномерное распределение труднодостижимо):

$$\omega(Pt) = \frac{(\pi/6)(D-L)^3(1-\epsilon)\rho S \times 2 \times 10^{-6} \times 195 \times 100\%}{(\pi/6)(D-L)^3(1-\epsilon)\rho S \times 2 \times 195 + (\pi/6)D^3(1-\epsilon)\rho} = \frac{100\%}{1 + \left(\frac{D}{D-L} \right)^3 \frac{10^6}{390S}} \quad (2)$$

Подставляя все данные, находим $\omega Pt = 2,7 \text{ wt. \%}$ (**7 баллов**).

Ответ: $H_2C_2O_4/H_2PtCl_6 = 4,75$, $\omega(Pt) = 2,7 \text{ wt. \%}$