

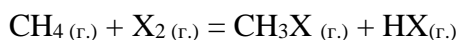
Кандидатский экзамен 26.04.2022

Задача 1 (10 баллов)

В замкнутом объёме при температуре 298 К протекает простая обратимая реакция $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$. В начальный момент времени было только вещество А с начальной концентрацией 0,1 М. Определите константы скоростей прямой и обратной реакций, если известно, что константа равновесия в этих условиях $K_p=3$, а через 10 минут после начала реакции концентрация А стала 0,04 М.

Задача 2 (10 баллов)

Термическое газофазное моногалогенирование метана протекает по реакции:



При 10 бар и температуре 800°C в замкнутый сосуд напускается смесь метана с неким галогеном в мольном соотношении $[\text{CH}_4]/[\text{X}_2]=50/1$. После установления равновесия конверсия галогена составила 55,6 %. Определите X. Для справки:

Вещество	CH ₃ Br	CH ₃ I	Br ₂	I ₂	HBr	HI	CH ₄
$\Delta_f H^\circ_{1073}$, кДж/моль	-2.59	48.58	60.59	93.02	-13.51	49.13	-47.45
S°_{1073} , Дж/моль/К	300.4	310.6	294.6	308.0	235.5	244.0	233.4

Задача 3 (10 баллов)

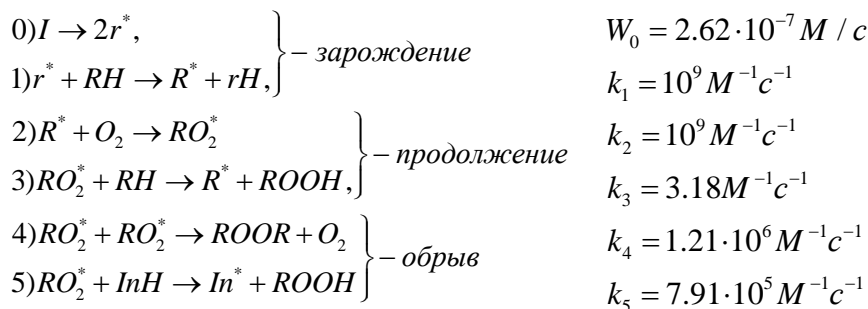
Приготовление нанесенного катализатора осуществляют методом пропитки, который заключается в заполнении зёрен носителя раствором несорбирующегося соединения с последующей "медленной" сушкой и превращением его в активный компонент (АК).

В результате получен катализатор, содержащий 9 вес.% АК с бимодальным распределением частиц по размерам: грубые (big) частицы сосредоточены на периферии зерен носителя, а мелкие (fine) распределены равномерно внутри зёрен носителя. Массовое соотношение, $\frac{m_{big}}{m_{fine}}$, между этими формами АК равно 10, а их размеры составляют 5.6 и 2 нм соответственно.

При каких содержаниях АК в приготовленных катализаторах размеры его частиц не будут превышать 2 нм?

Задача 4 (10 баллов)

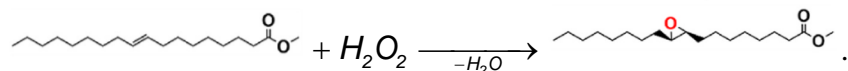
Окисление n-декана (RH) кислородом в присутствии инициатора (I) и ингибитора α-нафтиламина (InH) может протекать в соответствии со следующим механизмом:



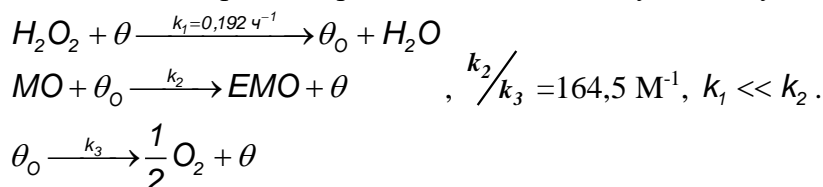
Оцените, во сколько раз изменится стационарная концентрация радикала $[RO_2^*]$ в присутствии $[InH]_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ и при его отсутствии, если начальные концентрации $[RH]_0 = 4.4 \text{ M}$ и $[O_2]_0 = 0.053 \text{ M}$?

Задача 5 (10 баллов)

В проточно-циркуляционном реакторе (РИС) проводят процесс эпоксилирования метилолеата (МО) (входная концентрация $[MO]_0=0,0042$ М) трехкратным избытком перекиси водорода в водном растворе при $T=90^\circ\text{C}$ до метил-9,10-эпоксистеарата (ЕМО) на 1% $\text{MoO}_3/10\%$ TS-1/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по брутто-реакции:



Известно, что процесс протекает по механизму со следующими данными:



Оцените степень превращения метилолеата на выходе из реактора, работающего в стационарном режиме, если время контакта с катализатором составляет $\tau_0 = 6$ ч, а концентрация перекиси водорода на выходе из реактора составляет $[H_2O_2](\tau_0)=0,00576$ М.

Дополнительные задания к 5 задаче (+5 баллов/ пункт)

а) Оцените максимально возможную конверсию метилолеата в реакторе перемешивания, если на входе в реактор концентрация перекиси водорода ($[H_2O_2]_0$) составляет 0,0124 М.

б) На основании полученных расчетов объясните целесообразность использования РИС, если известно, что конверсия метилолеата в РИВ при тех же входных параметрах при 90°C с $\tau_0 = 12$ ч составила 73,42 %.

Решения:**Задача 1.**

Для такой обратимой схемы решение известно, но вкратце напомним:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0.$$

$$\frac{d[A]}{[A] - \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})}[A]_0} = -(k_1 + k_{-1})dt$$

$$\ln \frac{[A] - \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})}[A]_0}{[A]_0 - \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})}[A]_0} = -(k_1 + k_{-1})(t - 0)$$

$$[A] - \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})}[A]_0 = \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})}[A]_0 e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

$$[A](t) = \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})}[A]_0 + \frac{k_1}{(k_1 + k_{-1})}[A]_0 e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

Зная, что $K_p = \frac{k_1}{k_{-1}} = 3$, можем упростить уравнение:

$$[A](t) = \frac{1}{(k_1/k_{-1} + 1)} + \frac{k_1/k_{-1}}{(k_1/k_{-1} + 1)} [A]_0 e^{-(k_1 + k_{-1})t} = 0,25[A]_0 + 0,75[A]_0 e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

Используем, что $[A](10) = 0,4[A]_0$, тогда:

$$0,4[A]_0 = 0,25[A]_0 + 0,75[A]_0 e^{-10(k_1 + k_{-1})}$$

$$-10(k_1 + k_{-1}) = \ln \frac{0,15}{0,75} = \ln 0,2 = -\ln(5)$$

$$(k_1 + k_{-1}) = \frac{1,609}{10} = 0,1609 \text{ мин}^{-1}$$

Если учесть, что $k_1 = 3k_{-1}$, то получим:

$$4k_{-1} = 0,1609 \text{ мин}^{-1}$$

$$k_{-1} = 0,0402 \text{ мин}^{-1}$$

$$k_1 = 0,1207 \text{ мин}^{-1}$$

Задача 2.

Через конверсию определяем константу равновесия

	CH ₄ (г.)	X ₂ (г.)	CH ₃ X (г.)	HX(г.)
p _{нач.} , атм	50/51 p ₀ =9,804	1/51 p ₀ =0,196	-	-
p _{равн.} , атм	9,804-0,109=9,695	0,196-0,109=0,087	0,556*0,196=0,109	0,109

$$K_p = \frac{P_{CH_3X} P_{HX}}{P_{CH_4} P_{X_2}} = \frac{0,109^2}{9,695 \cdot 0,087} = 0,0141$$

Тогда

$$\Delta_r G^\circ_{1073} = -RT \ln K_p = -8,314 \cdot 1073 \cdot \ln 0,0141 = 38017 \text{ Дж/моль}$$

Поскольку $\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T \cdot \Delta_r S^\circ_T$, то для каждого из возможных галогенов значения энергии Гиббса составят $\Delta_r G^\circ(\text{Br}) = -37,7$, $\Delta_r G^\circ(\text{I}) = 38,0$ кДж/моль при движении вниз по группе соответственно. Таким образом, X = I.

Решение для ленивых:

По значению конверсии и/или константы равновесия видно, что процесс идет, мягко говоря, затруднительно. Из всех представленных галогенов только в случае иода процесс эндотермический при сопоставимых энтропийных факторах. Таким образом, $X = I$.

Задача 3.

Согласно теории Фенелона–Неймарка, в ходе сушки мелкие частицы АК получаются при их кристаллизации из насыщенного раствора в тупиковых порах (насыщенный раствор, находящийся в нетупиковых порах выносится на периферию зёрен, где образуются довольно крупные частицы АК). Однако при достаточно низком содержании АК вынос его предшественника на внешнюю поверхность будет невелик, поэтому в этом случае можно ожидать появление мелких частиц АК и на периферии зёрен.

Для удобства все расчёты будут выполняться на 1 грамм носителя. Тогда в 9%-ном катализаторе содержание АК (x) определяется как

$$\frac{x}{1+x} = 0.09$$

и составляет $x=0.0989$ г.

$$\frac{m_{big}}{m_{fine}} = 10$$

Отсюда, исходя из условия задачи $\frac{m_{big}}{m_{fine}}$, получаем

$$m_{big}=0.08991 \text{ г}, \quad m_{fine}=0.008991 \text{ г на 1 г носителя.}$$

При кристаллизации вещества с сохраняющимся во времени количеством центров (N) зарождения кристаллов средний размер частиц (d) осадка связан с его массой (m) как

$$m = N\rho\alpha d^3$$

где ρ – плотность вещества, α – коэффициент, учитывающий форму частицы (фактор формы).

Из условия задачи можно записать для исходного катализатора

$$m_{big} = N_{big}\rho\alpha(5.6)^3$$

Для высокодисперсного катализатора, у которого частицы на периферии зерна также имеют размер 2 нм (число частиц остается таким же!)

$$m'_{big} = N_{big}\rho\alpha 2^3$$

$$\text{т.е. } m'_{big} = m_{big} (2/5.6)^3$$

В обоих случаях внутри зёрен будут формироваться частицы одного и того же размера в одних и тех же количествах, поскольку значения m_{fine} и N_{fine} не изменяются.

Тогда содержание АК в высокодисперсном катализаторе составит $m_{fine} + m'_{big}$

или $m_{fine} + m_{big} (2/5.6)^3$, т.е. 0.01309 г на 1 г носителя.

Выраженная в процентном содержании эта масса составит 1.29 % или примерно 1.3%.

Таким образом, содержаниях АК в катализаторах до 1.3% размеры его частиц не будут превышать 2 нм. У задачи есть второй ответ, менее точный, если не учитывать периферию, а принять только значение m_{fine} : до 0.89%.

Задача 4.

В неразветвленных цепных реакциях скорость зарождения цепи равна скорости гибели. В отсутствие ингибитора имеем

$$2W_0 - 2k_4[RO_2^*]^2 = 0$$

$$[RO_2^*] = \sqrt{\frac{W_0}{k_4}} = 4.65 \cdot 10^{-7} M$$

При добавлении ингибитора получим:

$$\frac{d[RO_2^*]}{dt} = 2W_0 - 2k_4[RO_2^*]^2 - k_5[InH][RO_2^*] = 0$$

$$-\frac{W_0}{k_4} + [RO_2^*]^2 + \frac{k_5[InH][RO_2^*]}{2k_4} = 0$$

$$[RO_2^*] = -\frac{k_5[InH]}{4k_4} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{k_5[InH]}{2k_4}\right)^2 + \frac{4W_0}{k_4}} = 3.31 \cdot 10^{-9} M$$

$$\frac{4.65 \cdot 10^{-7}}{3.31 \cdot 10^{-9}} = 140.5 \approx 141$$

Мое решение:

Существует альтернативный подход. При использовании ингибитора полностью меняется канал гибели, поэтому при использовании ингибитора

$$\frac{d[RO_2^*]}{dt} = 2W_0 - k_5[InH][RO_2^*] = 0,$$

т.е. $[RO_2^*] = \frac{2W_0}{k_5[InH]_0} = 3.31 \cdot 10^{-9} M$. Как видно результат не изменился, поэтому и соотношение также будет 141.

Задача 5.

Прежде чем считать реактор, необходимо получить выражение для стационарной скорости расходования метилолеата, используя стационарное приближение:

$$\begin{cases} \frac{d\theta_0}{dt} = k_1\theta[H_2O_2] - k_2\theta_0[MO] - k_3\theta_0 = 0 \\ \theta_0 + \theta = 1 \end{cases}$$

Отсюда выражаем концентрацию перекисных центров и используем в выражении для скорости:

$$\theta_0 = \frac{k_1[H_2O_2]}{k_1[H_2O_2] + k_2[MO] + k_3} \stackrel{\substack{\text{учитывая условие} \\ k_1 \ll k_2}}{\approx} \frac{k_1[H_2O_2]}{k_2[MO] + k_3}$$

Аналогично для свободной формы поверхности:

$$\theta = 1 - \frac{k_1[H_2O_2]}{k_1[H_2O_2] + k_2[MO] + k_3} = \frac{k_2[MO] + k_3}{k_1[H_2O_2] + k_2[MO] + k_3} \approx \frac{k_2[MO] + k_3}{k_2[MO] + k_3} = 1$$

Тогда стационарные скорости расходования реагентов имеют вид, хотя для перекиси в основном блоке задачи этого не требуется (найдем, т.к. пригодится в дополнении):

$$\frac{d[MO]}{dt} = -k_2[MO]\theta_0 = -\frac{k_1 k_2 [MO][H_2O_2]}{k_2[MO] + k_3}$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_1[H_2O_2]\theta = -k_1[H_2O_2]$$

Теперь мы можем использовать эти выражения для реактора перемешивания. В стационарном режиме:

$$\frac{d[MO]}{dt} = \frac{[MO]_0 U_0}{V_p} - \frac{[MO] U}{V_p} - \frac{k_1 k_2 [MO] [H_2O_2]}{k_2 [MO] + k_3} = 0$$

$$\frac{[MO]_0}{\tau_0} - \frac{[MO]}{\tau_0} - \frac{k_1 k_2 / k_3 [MO] [H_2O_2]}{k_2 / k_3 [MO] + 1} = 0$$

Получаем квадратное уравнение, решение которого легко выводится:

$$\frac{d[MO]}{dt} = \frac{[MO]_0 U_0}{V_p} - \frac{[MO] U}{V_p} - \frac{k_1 k_2 [MO] [H_2O_2]}{k_2 [MO] + k_3} = 0$$

$$k_2 / k_3 [MO]_0 [MO] + [MO]_0 - k_2 / k_3 [MO]^2 - [MO] - k_1 \tau_0 k_2 / k_3 [MO] [H_2O_2] = 0$$

$$[MO]^2 + [MO] (k_2 / k_3 + k_1 \tau_0 [H_2O_2]) - [MO]_0 - k_2 / k_3 [MO]_0 = 0$$

$$[MO](\tau_0) = \frac{-(k_2 / k_3 + k_1 \tau_0 [H_2O_2])(\tau_0) - [MO]_0 + \sqrt{(k_2 / k_3 + k_1 \tau_0 [H_2O_2])(\tau_0) - [MO]_0)^2 + 4 k_2 / k_3 [MO]_0}}{2}$$

Как хорошо, что нам дана выходная концентрация перекиси, которую мы просто подставляем в это уравнение и спокойно находим концентрацию метилолеата на выходе:

$$k_2 / k_3 + k_1 \tau_0 [H_2O_2](\tau_0) - [MO]_0 = 8,52 \cdot 10^{-3} M$$

$$\frac{4[MO]_0}{k_2 / k_3} = 1,02 \cdot 10^{-4} M^2$$

$$[MO](\tau_0) = 2,35 \cdot 10^{-3} M$$

Ну и для основной части задачи остается только посчитать конверсию:

$$\alpha = \frac{[MO]_0 - [MO]}{[MO]_0} \cdot 100\% = 44,0\%$$

Дополнительные вопросы!

Для дополнительной части придется найти уравнение для перекиси:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{[H_2O_2]_0 U_0}{V_p} - \frac{[H_2O_2] U}{V_p} - k_1 [H_2O_2] = 0$$

$$[H_2O_2](\tau_0) = \frac{[H_2O_2]_0}{1 + k_1 \tau_0}$$

А дальше проанализировать систему. Понятно, что метилолеат перестанет участвовать в превращении, когда в системе не останется перекиси водорода. Однако, в ноль она точно не упадет, поэтому достаточно оценить условия, в которых ее будет очень мало по сравнению с начальными ($[H_2O_2](\tau_0) \ll [H_2O_2]_0$). Будем считать, что это наступит, когда ее останется менее 0,1%, т.е.:

$$[H_2O_2](\tau_0) = 0,001 [H_2O_2]_0 = 1,24 \cdot 10^{-5} M$$

Легко понять, что для этого необходимо увеличить время контакта, например, уменьшив скорость подачи реагентов. Тогда для этого необходимо проводить процесс с временем:

$$\tau_0 = \frac{[H_2O_2]_0 - [H_2O_2](\tau_0)}{k_1 [H_2O_2](\tau_0)} = 5210 \text{ ч}$$

Тогда, зная новые выходные данные для концентрации перекиси и новое время контакта можем найти новое значение концентрации метилолеата на выходе из реактора:

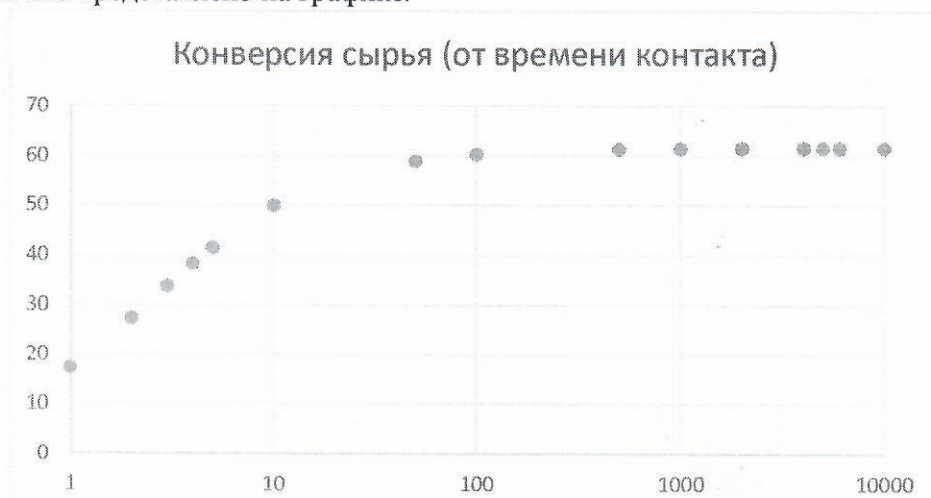
$$k_2 / k_3 + k_1 \tau_0 [H_2O_2](\tau_0) - [MO]_0 = 1,43 \cdot 10^{-2} M$$

$$\frac{4[MO]_0}{k_2 / k_3} = 1,02 \cdot 10^{-4} M^2$$

$$[MO](\tau_0) = \frac{-(k_2 / k_3 + k_1 \tau_0 [H_2O_2](\tau_0) - [MO]_0) + \sqrt{(k_2 / k_3 + k_1 \tau_0 [H_2O_2](\tau_0) - [MO]_0)^2 + 4 k_2 / k_3 [MO]_0}}{2} = 1,61 \cdot 10^{-3} M$$

$$\alpha_{\max} = 61,7\%$$

Естественно ответ примерный с округлением до десятых долей, т.к. идея проводить процесс с временем контакта в реакторе 0,6 года является абсурдной, а увеличение времени контакта до 10^6 часов существенной прибавке не даст, создав только возни с вычислениями очень малых/больших величин (да и «жизнь» на наработку нескольких граммов продукта). Схематично это представлено на графике.



Думаю, что строго судить эту часть не будем: если кто-то посчитает для 100 часов ($\alpha=60,34\%$) можно считать, что на вопрос ответил.

б) с последним пунктом тоже все понятно. РИС значительно уступает РИВ, выдавая менее выгодные выходные данные: время контакта 12 часов в РИВ выдает гораздо более высокие выходы продуктов, чем в принципе максимально можно было бы ожидать для РИС. Из плюсов РИС только и остается простое моделирование, например, для изучения механизмов и кинетики. Есть, конечно, еще несколько, но это уже различные тонкости, не относящиеся к сути экзамена.