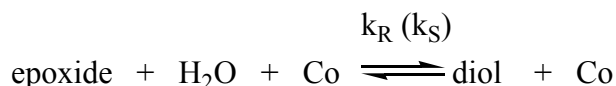


# КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

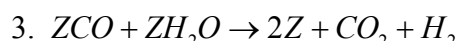
Осень 2004

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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  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* (*g/g 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 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.

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

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

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

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

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

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

4. Для простой газофазной тримолекулярной реакции между А и В при  $25^\circ\text{C}$  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  $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ .

5. Адсорбция оксида углерода на нанесенном катализаторе NiO/SiO<sub>2</sub> при температуре 273 К и давлении СО 100 торр составляет 5 ммоль/г при полной удельной поверхности катализатора 50 м<sup>2</sup>/г. Оцените удельную поверхность NiO в катализаторе, если при тех же условиях адсорбция СО на чистых NiO и SiO<sub>2</sub> составляет 1 и 0.01 ммоль/м<sup>2</sup>. 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.