

КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН
Весна 2015

Задача 1. Пиролиз пропана при постоянном давлении $P = 1$ атм протекает согласно уравнению: $C_3H_{8(газ)} = C_2H_{4(газ)} + CH_{4(газ)}$. При температуре 500 К равновесная степень превращения пропана равна 0.2, а при 600 К равна 0.71. Оцените стандартные энтальпию и энтропию указанной реакции, считая их постоянными температурном интервале 500÷600 К.

Решение.

$$K_p = P \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)}$$

Т, К	500	600
α	0.20	0.71
K_p	0.04	1.02

$$\ln\left(\frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)}\right) = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$T_1 = 500 \text{ (}\Delta_r G^0 = 13.4 \text{ кДж/моль)}; T_2 = 600 \text{ (}\Delta_r G^0 = -0.099 \text{ кДж/моль)}$$

$$\ln\left(\frac{1.02}{0.04}\right) = -\frac{\Delta_r H^0}{8.31} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{500}\right) \Rightarrow -26.91 = \Delta_r H^0 (-3.3 \cdot 10^{-4}) \Rightarrow \Delta_r H^0 = 80.7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$T_1 = 500 \text{ (}\Delta_r S^0 = 134.6 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}); T_2 = 600 \text{ (}\Delta_r S^0 = 134.7 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль))}$$

Задача 2. Необратимая каталитическая реакция первого порядка изомеризации циклопропана (С) в пропилен (Р) протекает в реакторе идеального смешения, работающем в стационарном режиме. При $T = 800$ К и времени контакта $\tau = 20$ с газовая смесь на выходе из реактора состоит из 95,7% С и 4,3% Р (в мольн. %). Определите, как изменится состав газовой смеси на выходе из реактора, если повысить T до 900 К. Энергия активации рассматриваемой реакции равна 273 кДж/моль.

Решение.

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{[C]_0}{\tau} - \frac{[C]}{\tau} - k[C] = 0$$

$$X_c = \frac{1}{1+k\tau}$$

T = 800 К:

$$0.957 = \frac{1}{1+20k} \Rightarrow k(800) = 0.0022 \text{ с}^{-1}$$

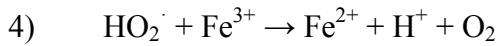
T = 900 К:

$$\frac{k(800)}{k(900)} = \exp\left(-\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{900}\right)\right) \Rightarrow \frac{k(800)}{k(900)} = \exp(-4.56) \Rightarrow k(900) = k(800) \cdot \exp(4.56) = 0.21 \text{ с}^{-1}$$

$$X_c(900) = \frac{1}{1+20 \cdot 0.21} = 0.19$$

Задача 3. Разложение H_2O_2 в присутствии Fe^{2+} протекает согласно следующей схеме:

- 1) $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^-$
- 2) $Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$
- 3) $OH^- + H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H_2O$



При определённых условиях осуществления процесса (Т, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{Fe}^{2+}]$, pH) скорость выделения кислорода **линейно зависит** концентрации Fe^{2+} , а эффективная энергия активации составляет 56 кДж/моль. Определите энергию активации стадии (1).

Решение.

$$W = k_4[\text{HO}_2 \cdot][\text{Fe}^{3+}]$$

$$0 \approx \frac{d[\text{HO}_2 \cdot]}{dt} = k_3[\text{OH} \cdot][\text{H}_2\text{O}_2] - k_4[\text{HO}_2 \cdot][\text{Fe}^{3+}]$$

$$0 \approx \frac{d[\text{OH} \cdot]}{dt} = k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{Fe}^{2+}][\text{OH} \cdot] - k_3[\text{OH} \cdot][\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$W = \frac{k_1 k_3 [\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]^2}{k_2[\text{Fe}^{2+}] + k_3[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

$$(k_2[\text{Fe}^{2+}] \ll k_3[\text{H}_2\text{O}_2]) \Rightarrow W = k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] \Rightarrow E_a \equiv E_{a1} = 56 \text{ кДж/моль}$$

Задача 4. Образование углеводородов в процессе Фишера-Тропша на поверхности Ru катализатора протекает согласно следующему механизму (основные стадии):



Определите наблюдаемую энергию активации процесса Фишера-Тропша при условии, что:

$$\theta_{\text{ZH}}, \theta_{\text{ZHCO}}, \theta_{\text{ZHCOH}}, \theta_{\text{ZCH}}, \theta_{\text{ZOH}} \ll \theta_{\text{ZCO}} \approx 1.$$

Решение.

$$W = k_4 \cdot \theta_{\text{HCO}} \cdot \theta_{\text{H}}$$

$$\theta_{\text{HCO}} = \frac{K_3 \cdot \theta_{\text{CO}} \cdot \theta_{\text{H}}}{(1 - \theta_{\Sigma})}$$

$$W = \frac{k_4 \cdot K_3 \cdot \theta_{\text{CO}} \cdot \theta_{\text{H}}^2}{(1 - \theta_{\Sigma})}$$

$$\theta_{\text{CO}} = K_1 \cdot P_{\text{CO}} \cdot (1 - \theta_{\Sigma})$$

$$\theta_{\text{H}}^2 = K_2 \cdot P_{\text{H}_2} \cdot (1 - \theta_{\Sigma})^2$$

$$W = k_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot (1 - \theta_{\Sigma})^2$$

Из условия $\theta_{\text{H}}, \theta_{\text{HCO}}, \theta_{\text{ZHCOH}}, \theta_{\text{ZCH}}, \theta_{\text{ZOH}} \ll \theta_{\text{CO}}$, следует, что $1 - \theta_{\Sigma} \approx 1 - \theta_{\text{CO}}$.

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_1 P_{\text{CO}}}{K_1 P_{\text{CO}} + 1} \approx 1$$

Тогда

$$1 - \theta_{\text{CO}} = \frac{1}{K_1 P_{\text{CO}} + 1} \approx \frac{1}{K_1 P_{\text{CO}}}$$

$$W = \frac{k_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot P_{\text{H}_2}}{K_1 \cdot P_{\text{CO}}} = \text{const} \cdot \frac{e^{-\frac{E_{a4}}{RT}} e^{-\frac{\Delta H_3}{RT}} e^{-\frac{\Delta H_2}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta H_1}{RT}}} \cdot \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}}} = \text{const} \cdot e^{-\frac{E_{a4} + \Delta H_3 + \Delta H_2 - \Delta H_1}{RT}} \cdot \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

$$E_{a,\text{набл.}} = E_{a4} + \Delta H_3 + \Delta H_2 - \Delta H_1 = 88 + 50 - 15 + 42 = 165 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 5. При приготовлении углерод-минерального композита использовали мезопористые уголь (истинная плотность 1.5 г/см^3 , удельная поверхность $400 \text{ м}^2/\text{г}$, объем мезопор $1.0 \text{ см}^3/\text{г}$) и оксид алюминия (истинная плотность 3.2 г/см^3 , удельная поверхность $200 \text{ м}^2/\text{г}$, объем мезопор $0.3 \text{ см}^3/\text{г}$). Рассчитайте истинную и насыпную плотность, удельную поверхность и объем мезопор полученного композита, содержащего равные массовые доли исходных компонентов.

Решение.

Для приготовления 1 г композита заданного состава требуется 0.5 г С и 0.5 г Al_2O_3 .

0.5 г С: $S = 200 \text{ м}^2$, $V_{\text{пор}} = 0.5 \text{ см}^3$, $V_{\text{ТВ}} = 0.33 \text{ см}^3$, $V_{\Sigma} = 0.83 \text{ см}^3$

0.5 г Al_2O_3 : $S = 100 \text{ м}^2$, $V_{\text{пор}} = 0.15 \text{ см}^3$, $V_{\text{ТВ}} = 0.16 \text{ см}^3$, $V_{\Sigma} = 0.31 \text{ см}^3$

Композит: $S = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0.65 \text{ см}^3$, $V_{\text{ТВ}} = 0.49 \text{ см}^3$, $V_{\Sigma} = 1.11 \text{ см}^3$, $\rho_{\text{ист}} = 2.0 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{нас}} = 0.9 \text{ г/см}^3$