Кандидатский экзамен 2019 (25.04.2019) $9^{\underline{30}} – 12^{\underline{00}}$

Задача 1.

При температуре 0°C в в замкнутом сосуде объемом 1 л протекает простая реакция:

$$2NO_{(г)} + Cl_{2(г)} \rightarrow 2NOCl_{(г)}.$$

В начальный момент времени в сосуде находится газовая смесь, содержащая 0,4 атм NO, 0,2 атм Cl_2 и 0,4 атм Ar. Через 14 минут после начала реакции общее давление падает до 0,9 атм. Определите константу скорости реакции ($M^{-2}\cdot c^{-1}$) и время полупревращения Cl_2 при температуре 0°C.

Задача 2.

Кислотно-катализируемое превращение субстрата S в продукт P протекает согласно следующей схеме (A, B – промежуточные соединения):

$$1.\ S \underset{k_{-1эф}=10\ c^{-1}}{\overset{+H^+,\ k_{1эф}=10^3\ c^{-1}}{\rightleftarrows}} SH^+$$

$$2.\ SH^+ \xrightarrow{k_{2эф}=2c^{-1}} A$$

$$3.\ A \xrightarrow{k_{3эф}=100\ c^{-1}} B$$

$$4.\ B \xrightarrow{k_{4эф}=30\ c^{-1}} P$$

Кроме того, субстрат может превращаться с образованием нерастворимого продукта D:

$$5.\ S \xrightarrow{k_{5эф}=50\ c^{-1}} D$$

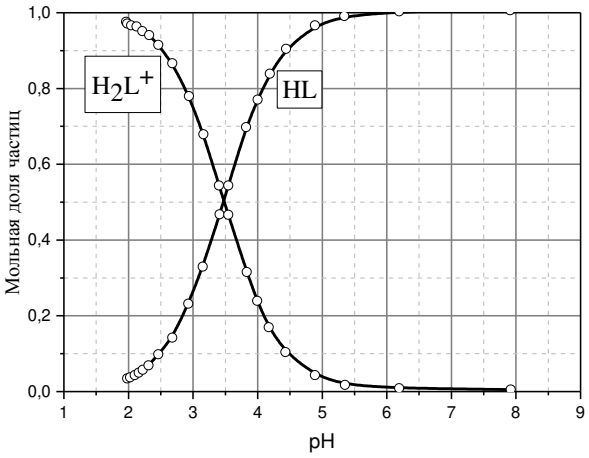
В начальный момент времени в растворе содержалось 10^{-2} M субстрата S. Определите содержание продукта P в растворе к моменту окончания реакции.

Задача 3.

В водном растворе аденозин (HL) протонируется по реакции:

$$HL + H^+ \rightleftarrows H_2L^+$$

Оцените тепловой эффект данной реакции при 298,15 K, используя график равновесного распределения частиц HL и H_2L^+ в зависимости от pH раствора. Известно, что изменение стандартной энтропии реакции при этой температуре $\Delta_r S^o$ = -100 Дж/моль/K. Раствор считать идеальным!



Задача 4

Порошковый катализатор 1 вес.%Pd/Al_2O_3 содержит шарообразные частицы Pd диаметром 3,2 нм. Электронно-микроскопический анализ образца показал, что в зонах локализации частиц палладия его поверхностная концентрация составляет 10^{12} шт/см^2 и имеет равномерное распределение. При этом большая часть внутренней поверхности катализатора не содержит металла, что свидетельствует о корочковом распределении Pd по зерну носителя. Оценить относительную толщину этой корочки, коэффициент шероховатости поверхности (отношение между истинной поверхностью некоторой области и её геометрической поверхностью, видимой на микрофотографии) равен 1,2. Удельная поверхность Al_2O_3 – 200 м^2/г. Плотность Pd – 12 г/см^3.

Задача 5.

Для процесса гидродеасфальтизации топочного мазута «М-100» в реакторе идеального вытеснения, протекающего по уравнению псевдопервого порядка:

$$Asphaltenes \xrightarrow{+H_2,\, k_{кин} \approx 3.6 \cdot 10^{-5}\, c^{-1}} Products$$

на макропористом оксиде алюминия двух различных форм были получены приведенные значения коэффициентов влияния диффузии при температуре 400 °С, давлении H_2 70 атм., времени контакта 7200 с и с входной концентрацией асфальтенов $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ М. Оцените соотношение степеней превращения асфальтенов для этих катализаторов на выходе из реактора. Изменением объема в ходе реакции пренебречь!

Форма катализатора	χ	η
Сферы, d=1,6 мм	0,92	0.763
Цилиндры, d=2 мм, l=5 мм	0,825	0,555

Для справки:

Диффузионная теория гетерогенного катализа немного отличается от кинетической диффузионной модели газов. Так, основными факторами торможения кинетики протекания реакции служат вклады диффузии реагентов к зерну катализатора и транспорт реагентов от внешней поверхности вглубь зерна (внешняя и внутренняя диффузии). В рамках теории внешняя диффузия влияет на поверхностную концентрацию реагента, которая меньше объемной концентрации ($C_{поверх} = \chi \cdot C_0$), а внутренняя диффузия снижает наблюдаемое значение стационарной скорости реакции ($W_r = \eta \cdot W_{r,0}$). Оба коэффициента являются частными решениями уравнения неразрывности:

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{n}{r}\frac{dc}{dr} = \frac{k_{кин} S_{уд} C}{D_{eff}},$$

и в дальнейших расчетах при моделировании процесса внутри реактора сохраняют свои значения.

Задача 1

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

$V = const$

$p^0_{NO} = 0{,}4$ атм $\quad p^0_{Cl_2} = 0{,}2$ атм $\quad p^0_{Ar} = 0{,}4$ атм $\quad p^0_{NOCl} = 0$

$p^0_{\Sigma} = 1$ атм

При свободном t: $\quad p^0_{NO} \cdot (1-\alpha) = p_{NO} \qquad p_{NOCl} = \alpha \cdot p^0_{NO}$

$p_{Cl_2} = (1-\alpha) p^0_{Cl_2}$

$$p_{\Sigma} = (1-\alpha) p^0_{NO} + (1-\alpha) p^0_{Cl_2} + \alpha p^0_{NO} + p^0_{Ar} = p^0_{NO} + (1-\alpha) p^0_{Cl_2} + p^0_{Ar}$$

$$\frac{d p_{Cl_2}}{dt} = -k p^2_{NO} \cdot p_{Cl_2} = \cancel{p^0_{Cl_2}} \frac{-d\alpha}{dt} = -k (1-\alpha)^3 p^{0\,2}_{NO} \cdot \cancel{p^0_{Cl_2}}$$

$$\int_0^{\alpha} \frac{d(1-\alpha)}{(1-\alpha)^3} = -k p^{0\,2}_{NO} \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{(1-\alpha)^2} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \Bigg|_0^{\alpha} = -k p^{0\,2}_{NO} (t - 0)$$

$$\frac{1}{(1-\alpha)^2} - 1 = 2 k p^{0\,2}_{NO} t$$

При $t = 14$ мин $\quad p_{\Sigma} = 0{,}9$ атм $\Rightarrow \quad 0{,}9 = 0{,}4 + (1-\alpha) 0{,}2 + 0{,}4$

$(1-\alpha) \cdot 0{,}2 = 0{,}1$

$\alpha = 0{,}5$

$t = 14$ мин $= \tau_{1/2}$

$$k = \frac{1/(1-\alpha)^2 - 1}{2 p^{0\,2}_{NO} t} = \frac{4-1}{2 \cdot 0{,}4^2 \cdot 14} = 0{,}67 \cdot \text{атм}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1} = \frac{0{,}67 \cdot 8{,}31^2 \cdot 273^2}{101325^2 \cdot 60}$$

$$= 5{,}6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^6}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$$

$$= 5{,}6 \left(\frac{\text{м}}{\text{моль}}\right)^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

Задача 2

Весь $A \to P$ к окончанию процесса

$$\Rightarrow \quad \frac{dP}{dD} = \frac{k_{2эф} \cdot SH^+}{k_{5эф} \cdot S} = \frac{k_{2эф}}{k_{5эф}} \cdot \frac{k_{1эф}}{k_{-1эф}}$$

$$\int_0^{P_\infty} dP = \frac{k_2}{k_5} \frac{k_1}{k_{-1}} \int_0^{D_\infty} dD$$

$$P_\infty = \frac{k_2}{k_5} \frac{k_1}{k_{-1}} D_\infty \quad \Rightarrow \quad P_\infty = \frac{100 \cdot 2}{50} = 4 D_\infty$$

$$\Rightarrow \quad P_\infty + D_\infty = A_0 = 4D_\infty + D_\infty = 5 D_\infty \qquad D_\infty = 2 \cdot 10^{-3} M$$

$$P_\infty = 8 \cdot 10^{-3} M$$

Задача 3

Из-за идеальности пренебрегаем активностями сразу

Удобная точка при $pH = 3,5$ $\quad \omega_{H_2L^+} = \omega_{HL} = 0,5$

$$\Rightarrow \quad K_e = \frac{[\overline{H_2L}]}{[\overline{H^+}][\overline{HL}]} = \frac{1}{[H^+]} = 3,16 \cdot 10^{-4} (M^{-1})$$

$$K = e^{-\Delta_r G^\circ / RT}$$

Будем считать, что стандартные условия $C_0 = 1M$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -19976 \frac{Дж}{моль}$$

$$\Delta_r H^\circ = T\Delta_r S^\circ + \Delta_r G^\circ = -100 \cdot 298,15 + (-19976) = -49790 \frac{Дж}{моль}$$

Задача 4

В 1 г катализатора содержится 0,012 Pd ⇒

⇒ общий объем частиц Pd составляет $V = \frac{m}{\rho} = 8{,}33 \cdot 10^{-4}$ мл

Посчитаем объем одной частицы $V_1 = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3} \cdot 3{,}14 \cdot (1{,}6)^3$ нм^3 =

$= 17{,}15$ нм^3 $= 1{,}716 \cdot 10^{-20}$ мл, ⇒ в катализаторе содержится

$N_{Pd} = \frac{V}{V_1} = 4{,}86 \cdot 10^{16}$ частиц Pd, которые занимают поверхность

$S = \frac{12 N_{Pd}}{n_0} = 5{,}83 \cdot 10^4$ см^2. Однако всего в 1 г кат. имеем

$S_{общ} = 2 \cdot 10^6$ см^2. Учитывая, что поверх. имеет рав. расп.

это означает, что доля занятости объема (или пов-сти) составляет $\omega_{Pd} = \frac{5{,}83 \cdot 10^4}{2 \cdot 10^6} = 0{,}029$

Если Pd находится в корке, то $V_{зан.} + V_{своб.} = V_{гранул}$

$V_{своб.} = (1-\alpha)^3 R^3 \cdot \frac{4}{3}\pi$ $\qquad V_{гр.} = \frac{4}{3}\pi R^3$

$$0{,}029 = \omega_{Pd} = \frac{V_{зан}}{V_{гр}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi R^3 (1-\alpha)^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = 1 - (1-\alpha)^3$$

$1-\alpha = \sqrt[3]{1-0{,}029} = 0{,}99$ $\qquad \alpha = 0{,}01$

Задача 5

Псевдогомогенная модель ⇒ $W_{r0} = k\,[Asph]_0$

Однако из-за диффузии имеем поправки:

$W_r = \eta W_{r0}$ – объемная внутренняя диффуз.

$C_{пов} = C_0 \cdot \chi$, ⇒ общая поправка $W_r = \eta\, k_{эф} \chi C_0$

Тогда для РИВ: $\int \frac{d\, u_0 C_0}{-W_r} = \int d V_p = V_p$

$$\frac{V_p}{u_0} = \int_{C_0}^{C} \frac{dC}{-\eta k_{эф} \chi C} = \frac{-1}{\eta k_{эф} \chi} \ln \frac{C}{C_0} \Rightarrow C = C_0 e^{-\eta k_{эф} \chi \frac{V_p}{u_0}}$$

Для данных из задачи это означает $1-\alpha = e^{-\eta k_{эф} \chi V_p/u_0}$

$\alpha = 0{,}113 \Rightarrow \frac{d_1}{d_2} = 19$