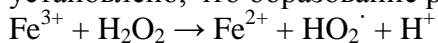


КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН

Весна 2010

1. В гомогенной системе «H₂O₂/Fe³⁺» при помощи спектральных методов анализа было установлено, что образование радикалов HO₂[·] в реакции:



протекает по следующему механизму:

- | | | |
|---|---------------|--|
| 1. $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$ | (равновесная) | $K_1 = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ |
| 2. $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^{2+} + \text{H}^+$ | (равновесная) | $K_2 = 3.1 \cdot 10^{-3}$ |
| 3. $\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)^{2+} + \text{H}^+$ | (равновесная) | $K_3 = 2.0 \cdot 10^{-4}$ |
| 4. $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^{\cdot}$ | | $k_4 = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ |
| 5. $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^{\cdot} + \text{OH}^-$ | | $k_5 = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ |

Исходя из этой схемы, рассчитайте численное значение начальной скорости накопления радикалов HO₂[·] при условиях: [H₂O₂]₀ = 1 М, [Fe³⁺]₀ = 2 · 10⁻⁴ М, pH = 2.

2. Последовательную реакцию A → B → C проводят в реакторе идеального смешения при времени контакта τ = 1 с, [A]₀ = а. Уменьшение скорости подачи реагента А в 4 раза привело к удвоению степени превращения X_A и не повлияло на стационарную концентрацию [B]_{стац} в реакторе. Определите по этим данным k₁, k₂ и оптимальное время контакта τ_{опт}, при котором достигается максимальная концентрация В.

3. Каталитическое окисление СО изучали в проточном реакторе на катализаторе Pd/TiO₂ в сухой атмосфере. В предположении ударного механизма окисления СО:

- | | | |
|--|---------------------|--|
| 1. $\text{CO} + \text{Z} \leftrightarrow \text{ZCO}$ | (K _{ads}) | |
| 2. $\text{ZCO} + 0.5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Z}$ | | $\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_{2\text{eff}} \cdot \theta_{\text{CO}}$ |

были получены следующие значения константы скорости k_{2eff} и константы адсорбции (K_{ads}):

Т, °С	k _{2eff} , ppm/мин	K _{ads} , ppm ⁻¹
70	80	3 · 10 ⁻³
85	243	1.45 · 10 ⁻³

Рассчитать по этим данным теплоту адсорбции СО и кажущуюся энергию активации в случае малого заполнения поверхности, т.е. когда θ_{СО} << 1.

4. На поверхность частиц никеля в катализаторе 30%(вес)Ni/SiO₂ необходимо адсорбировать модификатор – Вi – исходя из атомного отношения Vi/Ni_с=1/5 (Ni_с – поверхностный атом никеля).

Сколько граммов ацетата висмута Vi(OAc)₃ (содержание основного компонента – 94,9%) необходимо взять, чтобы модифицировать висмутом 5 г катализатора, при условии, что некоторая часть Vi(OAc)₃ необратимо сорбируется на носителе.

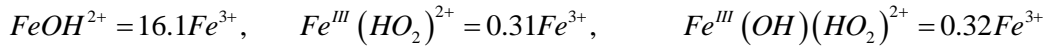
Поверхность SiO₂ составляет 100 м²/г, а её ёмкость по Vi(OAc)₃ – 0.44 мг/м².

Нанесённый никель представляет собой полусферические частицы размером 6 нм, его дисперсность равна 0.18 (отношение доступных для адсорбции поверхностных атомов Ni к полному количеству атомов Ni).

Плотность никеля 8.91 г/см³, молекулярный вес Ni – 58.7, Vi – 209, Vi(OAc)₃ – 386 г/моль.

5. Начальная скорость реакции хлорирования водорода в стехиометрической смеси увеличилась в 2.8 раза при увеличении давления в два раза. Чему равен эффективный порядок реакции?

1. Решение



$$W = k_5 Fe^{III}(OH)(HO_2)^{2+} + k_4 Fe^{III}(HO_2)^{2+} \approx 2 \cdot 10^{-8} M^{-1} c^{-1}$$

2. Решение

В РИС.

$$\frac{dA}{dt} = 0 = -k_1 A + k'(a - A), \quad \frac{dB}{dt} = 0 = k_1 A - k_2 B - k' B,$$
$$A = \frac{k' a}{k_1 + k'}, \quad x_A = \frac{k_1}{k_1 + k'}, \quad B = \frac{k_1 A}{k_2 + k'} = \frac{k_1}{k_2 + k'} \frac{k' a}{k_1 + k'}$$

$$\frac{x_{A1}}{x_{A2}} = \frac{1 + \frac{k'}{4k_1}}{1 + \frac{k'}{k_1}} = 0.5, \quad \frac{k'}{k_1} = 2, \quad k_1 = 0.5c^{-1},$$

$$\frac{0.5}{k_2 + 1} \frac{1}{0.5 + 1} = \frac{0.5}{k_2 + 0.25} \frac{0.25}{0.5 + 0.25}, \quad k_2 = 0.5c^{-1}$$

$$\tau_{opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} = 2c, \quad B = \frac{a}{4}$$

В РИВ

$$A = ae^{-kt}, \quad B = akte^{-kt}, \quad \frac{dB}{dt} = ake^{-kt} - ak^2 te^{-kt} = 0, \quad t = \frac{1}{k}, \quad B_{max} = \frac{a}{e}$$

3. Решение

$$W = k_{2eff} \theta_{CO} = k_{2eff} \frac{K_{ads} [CO]}{1 + K_{ads} [CO]} \approx k_{2eff} K_{ads} [CO]$$

$$E_2 = 76 \text{ кДж / моль}, \quad \Delta H_{ads} = -49 \text{ кДж / моль},$$

$$E_{eff} = E_2 + \Delta H_{ads} = 27 \text{ кДж / моль}.$$

4.

Решение.

1) Количество поверхностных атомов никеля

$$0.3 \times 5 \times 0.18 / 58.7 = 0.046 \text{ моль}$$

2) Количество $Vi(OAc)_3$ для модификации поверхности Ni

$$0.046 \text{ моль} / 5 \times 386 = 0.355 \text{ г}$$

3) Общая поверхность носителя

$$0.7 \times 5 \times 100 = 350 \text{ м}^2$$

4) Поверхность носителя, занятая частицами никеля

$$0.3 \times 5 / (\frac{2}{3} \pi R^3) \times (\pi R^2) = 1.5 / (\frac{2}{3} \times 8.91 \times 10^6 \times 3 \times 10^{-9}) = 84.2 \text{ м}^2$$

5) Количество $Vi(OAc)$, сорбирующееся на поверхности SiO_2

$$(350 - 84.2) \times 0.44 = 0.117 \text{ г}$$

Общее количество реактива:

$$(0.117 + 0.355) / 0.949 = 0.497 \text{ г}$$