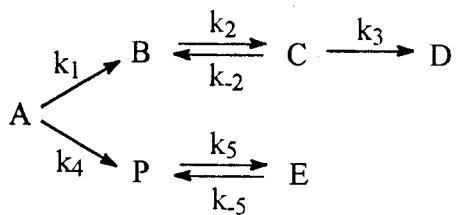


Экзамен по специальности (24 апреля 2002 г.)

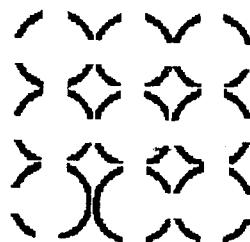
1. Для следующей схемы превращений найдите отношение продуктов D и E после завершения превращений.



В начальный момент времени концентрация A равна A_0 , а концентрации всех остальных реагентов равны нулю.

$$\begin{array}{llll}
 k_1 = 0,1 \text{ c}^{-1} & k_2 = 0,3 \text{ c}^{-1} & k_{-2} = 1 \text{ c}^{-1} & k_3 = 2 \text{ c}^{-1} \\
 k_4 = 0,2 \text{ c}^{-1} & k_5 = 0,5 \text{ c}^{-1} & k_{-5} = 0,5 \text{ c}^{-1} &
 \end{array}$$

2. Твердый носитель состоит из пор размером 3 \AA , причем каждая соединена каналами с шестью другими в трехмерную систему пор. В порах протекает химическая реакция



где константа k характеризуется предэкспонентом $k_0 = 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ и энергией активации $E_a = 20 \text{ ккал/моль}$. Транспорт реагентов из пор в пору осуществляется по механизму прыжковой диффузии на длину, равную размеру пор; энергия активации прыжка для обоих реагентов A и B равна $E_A = E_B = 18 \text{ ккал/моль}$, частота колебаний молекул в порах $v_0 = 5 \cdot 10^{11} \text{ Гц}$.

Радиусы обеих молекул считать равными $0,5 \text{ \AA}$. Определить температуру, при которой происходит смена кинетического и диффузионного режимов.

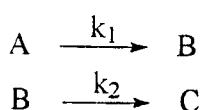
3. Реакция изомеризации A в продукты B и C протекает по схеме



Известно, что для каждой стадии скорость реакции имеет первый порядок по концентрации реагента. Для начальных условий $[A]_0 = 1 \text{ моль/л}$, $[B]_0 = 0$, $[C]_0 = 0$ скорость реакции равна $0,01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. В ходе реакции отношение текущих концентраций [B] и [C] постоянно. Равновесный состав смеси $[A] = 0,4 \text{ моль/л}$, $[B] = 0,4 \text{ моль/л}$, $[C] = 0,2 \text{ моль/л}$. Найдите значения констант k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} .

4. В баллоне высотой 1 м и диаметром 20 см находится водород под давлением 10 атм. В него закачивают небольшое количество CO. Считая, что конвекция отсутствует, оценить время, через которое можно будет пользоваться баллоном для проведения экспериментов.

5. Поток газа, содержащий 45 об. % вещества A, подается в реактор идеального смешения, где протекают две последовательные реакции первого порядка:



Известно, что $k_1 = 4 k_2$.

Определить максимальную концентрацию вещества B на выходе из реактора, которая может быть достигнута при изменении времени продувки реактора $\tau = \frac{V}{V}$.

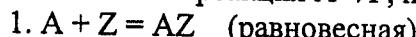
Определить степень превращения вещества A и селективности образования B и C в этих условиях. V – объемная скорость подачи, V – объем реактора.

КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

весна 2003

1. Реакция трет-бутилиодида (*t*-BuI) со щёлочью протекает по S_N2 механизму. Написать эту реакцию. Найти константу скорости этой реакции, если для 0.1 М раствора *t*-BuI, содержащего двукратный избыток щелочи, достигается 90% конверсия *t*-BuI за 71 мин.

2. Каталитическая реакция A→P, протекает по механизму:

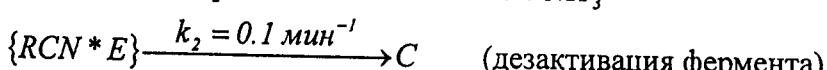
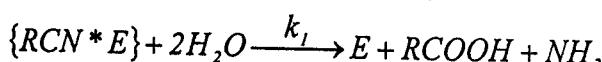
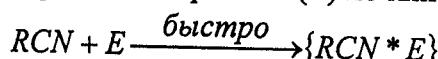


Доказать, что если адсорбированный слой является идеальным, кажущаяся энергия активации равна E – Q при высоких температурах и E при низких температурах. E и Q, соответственно, энергия активации стадии 2 и теплота адсорбции промежуточного вещества AZ.

3. Каталитическая реакция паровой конверсии CO изучается в реакторе идеального вытеснения при давлении 20 атм, температуре 320°C, загрузке катализатора 0.1 см³, объемной скорости подачи исходной газовой смеси 0.6 л н.у./с и составе: CO – 17 об.%, H₂O – 33 об.%, N₂ – 50 об.%.

Установлено, что при этих условиях конверсия CO составляет 20%, реакция является практически необратимой и характеризуется первым порядком по концентрации CO и нулевым порядком по концентрации H₂O. Определить эффективную константу скорости реакции.

4. Гидролиз нитрила миндальной кислоты (RCN) в оптический R-изомер миндальной кислоты (RCOOH) протекает в водном растворе в присутствии фермента нитрилазы (E) по кинетической схеме:



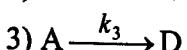
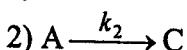
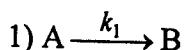
В реактор загрузили 100 л водного раствора RCN с концентрацией 1.1 моль/литр и 1.0 г фермента E. Начальная скорость гидролиза составила 0.1 моль RCN/(литр·мин). Определить, сколько молей RCOOH образовалось после завершения процесса гидролиза.

5. Нанесенный катализатор 20 вес.% Cr₂O₃/SiO₂ был приготовлен методом пропитки силикагеля раствором хромового ангидрида с последующей сушкой и прокаливанием образца при 600°C. Объем пор прокаленных носителя и катализатора составил 0.7 и 0.4 см³/г, соответственно. Установить, равномерно ли активный компонент распределен в пористой структуре носителя. Химическим взаимодействием между Cr₂O₃/SiO₂ пренебречь. Плотность оксида хрома принять равной 5.21 г/см³.

КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

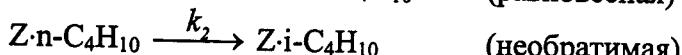
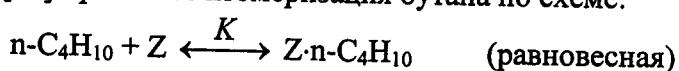
Осень 2003

1. Каталитическое превращение реагента A протекает по трем параллельным реакциям



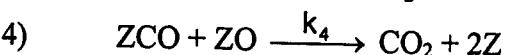
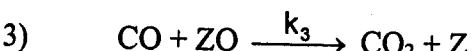
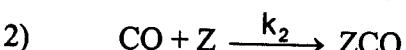
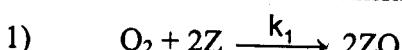
Эффективная константа скорости реакции $k = k_1 + k_2 + k_3$ при температурах 460 и 520°C, составила, соответственно, 17 и 56.5 с^{-1} . При этом селективности образования продуктов B, C, и D не зависели от температуры. Найдите энергии активации всех стадий.

2. На гетерогенном катализаторе массой m [г] и удельной адсорбционной емкостью $N_0 [\text{г}^{-1}]$ протекает изомеризация бутана по схеме:



Найдите зависимость количества адсорбированного изобутана от времени. В расчетах принять, что давление n-бутана в газовой фазе постоянно.

3. Реакция окисления CO на гетерогенном катализаторе протекает в кинетической области по механизму



Выпишите кинетические уравнения, описывающие данную систему. Предполагая, что концентрации газообразных реагентов и продуктов поддерживают постоянными и реакция протекает в стационарном режиме, напишите уравнения для определения концентрации промежуточных соединений.

4. Одним из способов приготовления железо-магниевого катализатора является метод соосаждения. Процесс соосаждения проводили при постоянном значении pH при приливании раствора щелочи к раствору смеси солей железа и магния, взятых в мольном соотношении $\text{Fe(III)}/\text{Mg(II)} = 4/1$. Исходная суммарная концентрация солей железа и магния составляла 0.1 М.

Оцените величину pH, при которой одновременно выпадают в осадок оба гидроксида. Возможностью образования твердых растворов в осадке пренебречь.

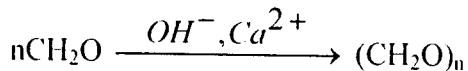
	K_L – произведение растворимости
FeOOH	$6,3 \cdot 10^{-38}$ – свежий осадок
Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$ – свежий осадок

КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

Весна 2004

1. Процесс адсорбции-десорбции CO на Pt изучается при 500К. Оцените давление CO, при котором заполнение поверхности Pt составит 0.3 монослоя. Принять, что концентрация адсорбционных центров на поверхности Pt равна 10^{15} центров/см²; теплота адсорбции CO равна 143 кДж/моль; коэффициент прилипания CO не зависит от покрытия и равен 1; процесс десорбции CO соответствует кинетике реакции первого порядка.

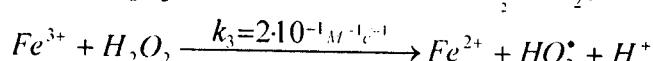
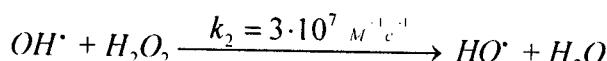
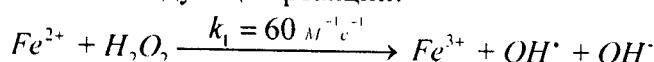
2. Каталитическую реакцию конденсации формальдегида в сахара



проводили в реакторе идеального смешения объемом 117.6 мл.

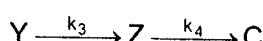
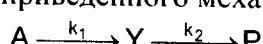
Скорость подачи раствора реагентов в реактор составляла 7.2 мл/мин. При концентрации формальдегида в исходных растворах 0.52M и 0.13M стационарные концентрации формальдегида в реакторе были равны 0.018M и 0.008M, соответственно. Определите кажущиеся порядок реакции по формальдегиду и константу скорости реакции.

3. Найти стационарную концентрацию радикалов OH[·] в растворе с концентрацией 5 mM хлорида железа и 1M H₂O₂ в буфере при pH=1 и T=25°C, если известно, что в системе протекают следующие реакции:



Реализуется ли приведенная схема при pH=10?

4. Напишите кинетические уравнения для промежуточных веществ Y и Z для нижеприведенного механизма реакции:



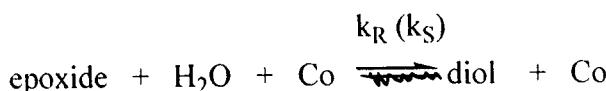
5. Метод приготовления нанесенного Pd-содержащего катализатора состоит в пропитке гранул носителя по влагоёмкости раствором соли Pd с последующей сушкой и восстановлением до металла. Кристаллизация соли Pd из раствора при сушке протекает только на равномерно распределенных по поверхности носителя центрах кристаллизации. При восстановлении катализатора частицы нанесенного металла не спекаются. В приготовленном таким образом катализаторе с содержанием Pd 20 вес.% размер частиц Pd равен 5 нм. Каково должно быть весовое содержание Pd, чтобы получить катализатор с размером частиц Pd 3.5 нм?

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.

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 H₂O 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 H₂O на оксидном катализаторе протекает по механизму

1. Z + CO \rightleftharpoons ZCO равновесная
2. Z + H₂O \rightleftharpoons ZH₂O равновесная
3. ZCO + ZH₂O \rightarrow 2Z + CO₂ + H₂

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 H₂O 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* (*г/г носителя*) из пропиточного раствора с концентрацией *C₀* на носитель с объемом пор *V₀*. По полученной формуле рассчитайте минимальное количество пропиток, необходимое для приготовления катализатора NiO/α-Al₂O₃. Приготовление катализатора ведут пропиткой по влагоемкости водным раствором Ni(NO₃)₂·6H₂O при *t* = 20°C. После каждой стадии пропитки и сушки на воздухе при комнатной температуре катализатор проекаливают в токе воздуха до образования фазы NiO. Возможным химическим взаимодействием между NiO и носителем пренебречь.

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

V₀ = 0.25 см³/г – объем пор исходного носителя,

ρ = 7.45 г/см³ – плотность NiO,

*S*²⁰ = 1.16 г [Ni(NO₃)₂·6H₂O] / см³ раствора – содержание 6-ти водного гидрата насыщенном растворе,

M = 290 г/моль – молекулярная масса соли [Ni(NO₃)₂·6H₂O],

A = 74.7 г/моль – молекулярная масса NiO.

4. Для простой газофазной тримолекулярной реакции между A и B при 25 °C были получены следующие данные:

P _A , атм	500	125	250	250
P _B , атм	10	15	10	20
τ _{1/2} , мин	80	213	160	80

где P_A и P_B – давления A и B, τ_{1/2} – время полупревращения B. Определить порядки по компонентам A и B, а также величину константы скорости реакции в атм⁻²·мин⁻¹ и см⁶·с⁻¹.

5. Адсорбция оксида углерода на нанесенном катализаторе NiO/SiO_2 при температуре 273 К и давлении CO 100 торр составляет 5 ммоль/г при полной удельной поверхности катализатора $50 \text{ м}^2/\text{г}$. Оцените удельную поверхность NiO в катализаторе, если при тех же условиях адсорбция CO на чистых NiO и SiO_2 составляет 1 и 0.01 ммоль/м^2 . При решении задачи использовать принцип аддитивности адсорбции.

Для справок: $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$, $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$, $k_b = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$, $R = 8.31 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$,
1 атм = 101325 Па.