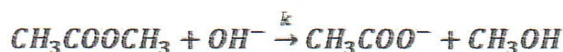


КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН-2024

(23.04.2024 9³⁰-12⁰⁰, 413_{КЭМ})

Задача 1 (Формальная кинетика)

Гидролиз метилацетата (МА) щелочью описывается кинетикой второго порядка по уравнению:



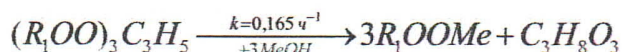
При начальных концентрациях $[\text{MA}]_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ и $[\text{OH}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ время полупревращения МА при 298 К и 310 К составляет 6 и 3 мин соответственно.

Рассчитайте константу скорости при 298 К и энергию активации этой реакции.

Дополнительно: Каким образом можно уменьшить время полупревращения МА в этих экспериментах в 2 раза?

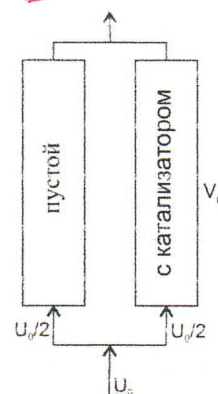
Задача 2(Реактора)

Переэтерификация триглицерида олеиновой кислоты в присутствии избытка метанола на магнийоксидном катализаторе при 78 °С описывается кинетикой ~~псевдопервого~~ порядка:



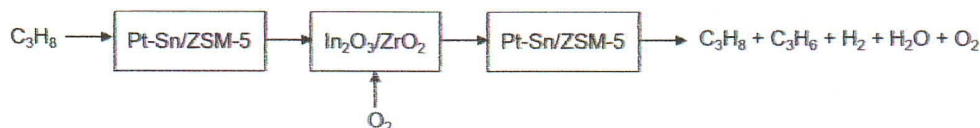
Процесс подачи сырья в два параллельных реактора организовали согласно схеме, представленной на рисунке, где один **реактор идеального вытеснения** загружен катализатором, а второй – пустой. Определите выходную концентрацию триглицерида в общем выходном потоке, если начальная концентрация триглицерида $C_0 = 0,1 \text{ M}$, объем реактора $V_p = 5 \text{ л}$, а общая скорость подачи сырья $U_0 = 1 \text{ л/ч}$. Изменением объема во время реакции пренебречь!

Дополнительно: сравните полученный результат с проведением процесса только в реакторе вытеснения с общей скоростью подачи сырья $U_0 = 1 \text{ л/ч}$.

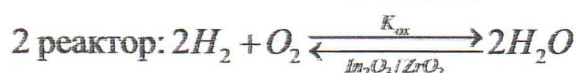
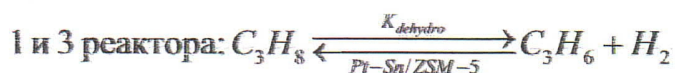


Задача 3. (Химическая термодинамика)

Для повышения выхода продукта процесса дегидрирования чистого пропана при постоянной $T=550^\circ\text{C}$ можно использовать последовательно соединенные реактора, где на промежуточной стадии избавляются от ненужного продукта (водорода) его селективным каталитическим окислением. Общая схема процесса приведена на рисунке ниже.



Считая, что каждая стадия приводит к получению продуктов равновесного состава на выходе из реактора при постоянном $p_0 = 1 \text{ атм.}$ для своего типа реакции:



рассчитайте состав смеси на выходе из 1-го реактора, используя термодинамические данные:

	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	H ₂	O ₂	H ₂ O
$\Delta_f H^\circ_{823}$ (кДж/моль)	-65.31	53.95	15.14	15.42	-224.16
S°_{823} (Дж/моль·К)	344.6	331.8	159.8	234.9	222.9

Дополнительно: Оцените равновесный состав смеси после 2 реактора, если выходную смесь после 1-го реактора разбавляют кислородом в соотношении 0,175 O₂ к исходному C₃H₈ (чистый пропан до первого реактора). Кратко объясните, какие изменения в составе смеси следует ожидать на выходе из 3-го реактора.

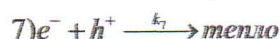
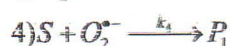
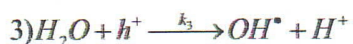
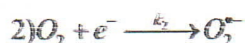
Задача 4 (Приготовление катализатора)

При приготовлении катализатора Pt/SiO₂ методом пропитки (рН изоэлектрической точки носителя рН_{из.эл.} = 1,9) в качестве предшественника использовали раствор H₂PtCl₆. После сушки и восстановления образца оказалось, что 1/3 массы активного компонента сосредоточено в корочке зерен носителя в виде крупных частиц, а 2/3 – внутри зерен в высокодисперсной форме в тупиковых порах. Как изменится распределение массы активного компонента по зерну носителя в случае двукратной пропитки вдвое разбавленным раствором предшественника? Во сколько раз изменится дисперсность второго катализатора относительно первого?

Дополнительно: Как изменится распределение активного компонента, если гексахлороплатинат водорода заменить на тетраамминплатины гидроксид ([Pt(NH₃)₄](OH)₂)?

Задача 5. (Фотокатализ)

Фотокаталитическое окисление родамина “В” (S) на поверхности графитоподобного нитрида углерода при освещении видимым излучением протекает в соответствии со следующим механизмом:



Считая, что электронно-дырочное фотовозбуждение протекает с постоянной скоростью (W_0), а e^- , h^+ , $OH^\bullet$, $O_2^{\bullet -}$ – интермедиаты, получите выражение для стационарной скорости процесса окисления S.

Дополнительно: Определите основной канал протекания реакции (стадия 4–6), если при независимом добавлении селективных ингибиторов активных частиц в процесс: бензохинона (гибель $O_2^{\bullet -}$), изопропанола (гибель $OH^\bullet$) и метанола (гибель h^+) происходит уменьшение скорости окисления S в 2.345, 1.122 и 1.32 раза соответственно. Кратко обоснуйте ответ!

Решения:

Задача 1. При таком соотношении реагентов $[OH^-]_0 \gg [MA]_0$, реакция будет псевдопервого порядка МА, поэтому кинетическое уравнение не составит труда определить:

$$[MA](t) = [MA]_0 e^{-k[OH^-]_0 t}$$

Тогда для времени полупревращения можно получить: $\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k[OH^-]_0}$.

Тогда для разных температур получим спрямлении:

T, K	$\tau_{1/2}$, мин	k, мин ⁻¹ M ⁻¹	Ln(k), -ln(мин·M)	1000/RT, моль/кДж
298	6	11,55	2,45	0,404
310	3	23,1	3,14	0,388

$$E_A = R \ln\left(\frac{k_{310}}{k_{298}}\right) / \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{310}\right) = \frac{(3,14 - 2,45)}{(0,404 - 0,388)} = 44,4 \text{ кДж / моль}$$

Дополнительно: самое разумное – повысить концентрацию щелочи в 2 раза.

Задача 2. В пустом реакторе ничего не происходит: на выходе из реактора и поток и состав такие же как и на входе.

В РИВ же получается по кинетике псевдопервого порядка превращение с учетом, что скорость подачи составляет половину всего потока $u_0/2$:

$$\int_{C_0}^{C} \frac{d(Cu)}{W_r} = V_p, \text{ или поскольку изменения объема нет } \frac{u_0}{2} \int_{C_0}^C \frac{dC}{-kC} = V_p$$

Тогда легко можно получить уравнение кинетической кривой:

$$C(V_p, u_0) = C_0 e^{-\frac{2kV_p}{u_0}}$$

Все величины даны по условию, поэтому концентрацию триглицерида легко получить:

$$C(5, 1) = 0,1 e^{-\frac{2 \cdot 0,165 \cdot 5}{1}} = 0,0119 M$$

Остается только верно учесть смешение потоков: $u_\Sigma = \sum_i u_i = \frac{u_0}{2} + \frac{u_0}{2} = u_0$

Для концентрации смешанного потока получим:
 $u_\Sigma C_\Sigma = \sum_i u_i C_i = C_1 u_1 + C_2 u_2$

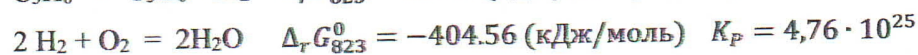
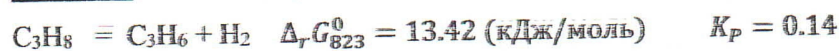
$$C_\Sigma = \frac{0,1 \cdot \frac{u_0}{2} + 0,0119 \cdot \frac{u_0}{2}}{u_0} = \frac{0,1 + 0,0119}{2} = 0,0559 M$$

Дополнительно: Для одного реактора с общим потоком получим тоже самое уравнение, но

без деления потока: $C(V_p, u_0) = C_0 e^{-\frac{kV_p}{u_0}}$

Если подставить данные задачи, то получим, что на выходе: $C(5,1) = 0,1e^{\frac{0,165-5}{1}} = 0,0438M$, что в 1,36 раза меньше, чем для первой организации процесса!

Задача 3. Найдем $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0$, $K_P = \exp[-\Delta_r G_T^0/RT]$



Первая реакция пройдет до равновесия, вторая – количественно вправо.

В первом реакторе



$$n_i^0 \quad 1 \quad 0 \quad 0 \quad N_\Sigma^0 = 1$$

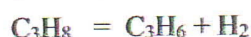
$$\tilde{n}_i \quad (1 - \xi_1) \quad \xi_1 \quad \xi_1 \quad N_\Sigma = (1 - \xi_1) + \xi_1 + \xi_1 = (1 + \xi_1)$$

$$\tilde{X}_i \quad \frac{(1-\xi_1)}{(1+\xi_1)} \quad \frac{\xi_1}{(1+\xi_1)} \quad \frac{\xi_1}{(1+\xi_1)}$$

$$K_P = P_\Sigma \frac{\xi_1^2}{(1 - \xi_1)(1 + \xi_1)} = \frac{\xi_1^2}{1 - \xi_1^2} = 0.14$$

$$\xi_1 = \pm 0.35$$

Состав равновесной смеси на выходе из первого реактора

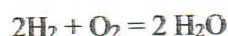


$$\tilde{n}_i \quad 0,65 \quad 0,35 \quad 0,35 \quad N_\Sigma = 1,35$$

Состав:

$[C_3H_8]$, мол.%	$[H_2], [C_3H_6]$, мол.%
$\frac{1-\xi_1}{1+\xi_1} \cdot 100\% = 48,1$	$\frac{\xi_1}{1+\xi_1} \cdot 100\% = 25,9\%$

Во втором реакторе



$$n_i^0 \quad 0,35 \quad 0,175 \quad 0 \quad N_\Sigma^0 = 0,35 + 0,175 + 0,65(\text{пропан}) + 0,35(\text{пропилен}) = 1,525$$

$$\tilde{n}_i \quad 0 \quad 0 \quad 0,35 \quad N_\Sigma = 0,35 + 0,65(\text{пропан}) + 0,35(\text{пропилен}) = 1,35$$

С такой константой равновесия ($4,76 \cdot 10^{25}$) почти все необратимо смещено в сторону продуктов. Учитывая, что смесь стехиометрическая, то весь водород и кислород перейдут в воду, что полностью компенсирует входное разбавление кислородом. Тогда состав изменится на

$[C_3H_8]$, мол.%	$[H_2O], [C_3H_6]$, мол.%	$[H_2], [O_2]$, мол.%
48,1	25,9%	0

В третьем реакторе

Если коротко (не будем пытки устраивать) на выходе из реактора пропан и вода уменьшатся, пропилен и водород увеличатся, а кислород останется неизменным 0.

За счет промежуточной стадии, которая удаляет из реакционной смеси водород, получили повышение конверсии пропана сверх термодинамически возможной в реакции

дегидрирования пропана (см. Крылов О.В., Гетерогенный катализ, М. «Академкнига», 2004, стр. 593).

Задача 4. Поскольку оксид кремния кислый носитель, то химическая сорбция гексахлороплатинат ионов исключена. Согласно теории Фенелона-Неймарка в ходе сушки мелкие частицы получатся при кристаллизации насыщенного раствора в тупиковых порах. При исходных концентрации и объеме $2/3$ активного компонента оказывается внутри зерен (высокодисперсной форме). При разбавлении в два раза и двукратной пропитке вся соль окажется в тупиковых порах ($2/3 + 2/3 > 1$). Поэтому второй образец получится высокодисперсным с равномерным распределением активного компонента.

Дисперсность частиц активного компонента (D) это отношение числа поверхностных атомов активного компонента к общему числу атомов. Иными словами, $D = \alpha/d$ (где α – коэффициент пропорциональности определяемый геометрией частицы, а d – линейный размер частицы).

Для бимодального распределения частиц дисперсность определяется как средневзвешенное: $D = D_g m_g + D_h m_h \approx D_h m_h$, где D_g и D_h – дисперсность грубо- и высокодисперсной фракции, а m_g и m_h – массовые доли соответственно.

Если частицы растут на каких-то центрах и количество этих центров не изменяется, то $m = \rho N V \sim \rho N d^3$, где d – средний размер частиц.

Тогда $d_1 = \sqrt[3]{\frac{2m}{3\rho N}}$ средний размер активного компонента в первом образце в тупиковых порах

и $d_2 = \sqrt[3]{\frac{m}{\rho N}}$ средний размер активного компонента во втором образце

Отсюда $d_2/d_1 = \sqrt[3]{\frac{3}{2}} = 1,14$

$D_1 \sim \frac{2}{3d_1}$, а $D_2 \sim \frac{1}{d_2}$ тогда $D_2/D_1 = 0,58$. т.е. дисперсность активного компонента уменьшится 0,6 раз

При пропитке гидроксидом тетраамминплатины реализуется химическая сорбция на поверхности оксида кремния и даже однократная пропитка исходной концентрации приведет к высокодисперсному образцу с равномерным распределением.

Задача 5. Стационарна скорость окисления родамина В будет равна:

$$W = (k_4[O_2^{\bullet-}] + k_5[OH^{\bullet}] + k_6[h^+])[S] \quad (1)$$

Задача сводится к нахождению концентраций короткоживущих частиц. Применим к каждой из них квазистационарный подход:

$$\frac{d[O_2^{\bullet-}]}{dt} = k_2[O_2][e^-] - k_4[O_2^{\bullet-}][S] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[OH^{\bullet}]}{dt} = k_3[H_2O][h^+] - k_5[OH^{\bullet}][S] = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d[h^+]}{dt} = I_1 - k_3[H_2O][h^+] - k_6[S][h^+] - k_7[e^-][h^+] = 0 \quad (4)$$

$$\frac{d[e^-]}{dt} = I_1 - k_2[O_2][e^-] - k_7[e^-][h^+] = 0 \quad (5)$$

Вычтем из (4) (5) и получим соотношение между концентрациями электронов и дырок:

$$k_2[O_2][e^-] - k_3[H_2O][h^+] - k_6[S][h^+] = 0 \quad (6)$$

$$[e^-] = \frac{(k_3[H_2O] + k_6[S])[h^+]}{k_2[O_2]} \quad (7)$$

Подставим концентрацию электронов в (5) и получим квадратное уравнение относительно концентрации дырок:

$$I_1 - (k_3[H_2O] + k_6[S])[h^+] - k_7 \frac{(k_3[H_2O] + k_6[S])}{k_2[O_2]} [h^+]^2 = 0 \quad (8)$$

$$[h^+]^2 + \frac{k_2[O_2]}{k_7} [h^+] - \frac{I_1 k_2[O_2]}{k_7 (k_3[H_2O] + k_6[S])} = 0 \quad (9)$$

Решая квадратное уравнение, получим, что:

$$[h^+] = \frac{k_2[O_2]}{2k_7} \left(\sqrt{1 + \frac{4I_1 k_7}{k_2[O_2](k_3[H_2O] + k_6[S])}} - 1 \right) \quad (10)$$

Тогда концентрация электронов будет равна:

$$[e^-] = \frac{(k_3[H_2O] + k_6[S])[h^+]}{k_2[O_2]} = \frac{(k_3[H_2O] + k_6[S])}{2k_7} \left(\sqrt{1 + \frac{4I_1 k_7}{k_2[O_2](k_3[H_2O] + k_6[S])}} - 1 \right) \quad (11)$$

Из (2) получим выражение, содержащее концентрацию радикала кислорода:

$$k_4[O_2^{\bullet-}][S] = k_2[O_2][e^-] = \frac{k_2[O_2](k_3[H_2O] + k_6[S])}{2k_7} \left(\sqrt{1 + \frac{4I_1 k_7}{k_2[O_2](k_3[H_2O] + k_6[S])}} - 1 \right) \quad (12)$$

Из (3) получим выражение, содержащее концентрацию гидроксильных радикалов:

$$k_5[OH^{\bullet}][S] = k_3[H_2O][h^+] = \frac{k_2[O_2]k_3[H_2O]}{2k_7} \left(\sqrt{1 + \frac{4I_1 k_7}{k_2[O_2](k_3[H_2O] + k_6[S])}} - 1 \right) \quad (13)$$

Стационарная скорость окисления родамина В будет равна:

$$\begin{aligned} W &= (k_4[O_2^{\bullet-}] + k_5[OH^{\bullet}] + k_6[h^+])[S] = \frac{k_2[O_2](k_3[H_2O] + k_6[S])}{2k_7} \left(\sqrt{1 + \frac{4I_1 k_7}{k_2[O_2](k_3[H_2O] + k_6[S])}} - 1 \right) + \\ &+ \frac{k_2[O_2]k_3[H_2O]}{2k_7} \left(\sqrt{1 + \frac{4I_1 k_7}{k_2[O_2](k_3[H_2O] + k_6[S])}} - 1 \right) + \frac{k_2[O_2]k_6[S]}{2k_7} \left(\sqrt{1 + \frac{4I_1 k_7}{k_2[O_2](k_3[H_2O] + k_6[S])}} - 1 \right) = \\ &= \frac{k_2[O_2](k_3[H_2O] + k_6[S])}{k_7} \left(\sqrt{1 + \frac{4I_1 k_7}{k_2[O_2](k_3[H_2O] + k_6[S])}} - 1 \right) \end{aligned} \quad (14)$$

Ответ на дополнительный вопрос. Наибольший вклад вносит супероксид, поскольку в присутствии бензохинона, селективно взаимодействующего с супероксидом, скорость реакции снижается наиболее сильно.