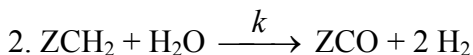
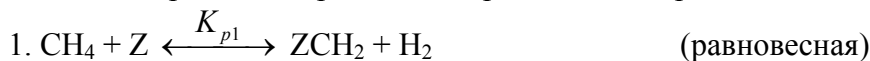


КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

Осень 2005

1. Каталитическая реакция паровой конверсии метана протекает по механизму:



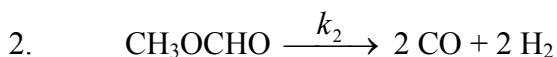
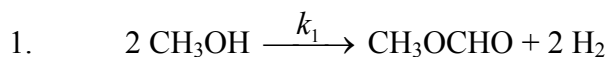
Выведите выражение для скорости реакции.

2. Реакция MgO с фреоном CF₂Cl₂ приводит к превращению оксида магния в MgF₂. По приведенным в таблице данным оцените величину кажущейся энергии активации реакции.

Температура, °C	Скорость превращения MgO в MgF ₂ , вес.%/мин
300	0.02
325	0.14
350	6.1
375	21.5

3. В жидкофазном реакторе идеального смешения объемом 5 л протекает бимолекулярная необратимая реакция веществ A + B → продукты. В реактор со скоростью U = 200 см³/с подают раствор, содержащий A и B с концентрациями 0,1 М и 0,5 М, соответственно. Найдите константу скорости реакции, если в стационарном режиме работы реактора степень превращения вещества B составила 7%.

4. Кинетика каталитического дегидрирования метанола хорошо описывается двухстадийной схемой:



Реакцию исследовали в реакторе идеального смешения при сильном разбавлении реагентов инертным газом. В стационарном режиме работы реактора при подаче паров метанола с концентрацией 3,79·10⁻³ М концентрация метилформиата на выходе составила 0,94·10⁻³ М. Определите по этим данным константу скорости реакции k₂, если известно, что k₁ = 10³ М⁻¹с⁻¹, а время контакта в эксперименте составляло 0,33 с.

5. Катализатор 10%Pd/Al₂O₃ готовят в процессе одноразовой пропитки гранул носителя **по влагеёмкости** раствором соли Pd (с последующим медленным высушиванием при некоторой температуре и восстановлением до металла). Согласно подходу Фенелона – Хейфеца – Неймарка, равномерное распределение наносимого компонента достигается, если кристаллизация соли в порах начинается при остаточном объёме испаряемого растворителя V_н ≤ V_h, где V_h – объём пор, соответствующий нижней точке адсорбционно-

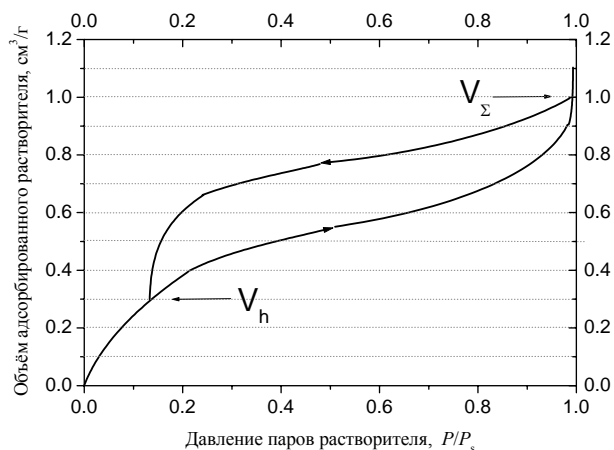


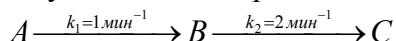
Рис. Изотерма адсорбции паров растворителя на носителе Al₂O₃. V_Σ - объём пор носителя.

десорбционного гистерезиса на изотерме адсорбции паров растворителя. Какова должна быть минимальная температура сушки, чтобы металл был равномерно распределён по грануле носителя, если известно также, что некоторое количество соли прочно сорбируется, и адсорбционная ёмкость носителя составляет 0.4×10^{-3} моль Pd/г Al_2O_3 ?

Изотерма адсорбции паров растворителя на носителе приведена на рисунке. Зависимость растворимости соли палладия от температуры представлена в таблице. $M_{Pd} = 106.4$ г/моль.

$T, ^\circ C$	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
$C_{Pd}, \text{ моль/л}$	1.85	1.91	1.98	2.04	2.15	2.26	2.38	2.51	2.66	2.85

6. В замкнутой системе протекает последовательная реакция:



Определите время t_{\max} при котором достигается максимальная концентрация промежуточного продукта, и концентрацию $C_{B,\max}$ в этот момент времени. В начальный момент времени в реакторе находится только вещество А с концентрацией $C_A^0 = 1 \text{ M}$.

7. Степень использования внутренней поверхности зерна катализатора, имеющего форму плоской пластинки толщиной $2R$ – в случае реакции первого порядка выражается формулой:

$\eta = \frac{\text{th}\phi}{\phi}$, где $\phi = R \sqrt{\frac{k_{\text{ист}}}{D_{\text{эф}}}}$ параметр Тиле, $k_{\text{ист}}$ - константа скорости, [1/с], характерная

для протекания реакции в кинетической области, $D_{\text{эф}}$ - эффективный коэффициент диффузии [$\text{см}^2/\text{с}$],

$$\text{th}\phi = \frac{\exp(\phi) - \exp(-\phi)}{\exp(\phi) + \exp(-\phi)}$$

Наблюдаемая константа скорости реакции k_n с учетом внутридиффузионного торможения определяется как: $k_n = \eta k_{\text{ист}}$.

Пусть $R=0.5$ см, $D_{\text{эф}} = 0.6 \text{ см}^2/\text{с}$. Предположим, что температурной зависимостью $D_{\text{эф}}$ можно пренебречь. Известны также значения $k_{\text{ист}}$ при трех температурах:

$T, \text{ K}$	830	850	870
$k_{\text{ист}}, 1/\text{с}$	5.332	6.544	7.955

Рассчитайте степень использования зерна и наблюдаемую константу скорости реакции при указанных выше трех температурах. Дайте оценку кажущейся энергии активации в исследуемой области температур.

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), $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$.