

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Химическая кинетика. Катализ. Электрохимия

1. Основные понятия и постулаты формальной кинетики. Прямая и обратная кинетические задачи. Параметры кинетических уравнений.
2. Молекулярность и порядок реакции. Методы определения порядка реакции. Реакции переменного порядка (привести примеры).
3. Уравнение Аррениуса. Способы определения опытной энергии активации, и ее связь с энергиями активации элементарных процессов.
4. Кинетическое описание необратимых реакций первого порядка в закрытых системах. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул.
5. Обратимая реакция первого порядка и определение ее кинетических параметров. Скорость реакции и химическое сродство.
6. Необратимые реакции нулевого и второго порядков, определение константы скорости из опытных данных. Автокаталитическая реакция. Время полупревращения (при одинаковых концентрациях компонентов).
7. Необратимые последовательные реакции первого порядка (точное и приближенное решения кинетической задачи). Метод квазистационарных концентраций и область его применения.
8. Методы квазистационарных и квазиравновесных концентраций в химической кинетике (на любом примере).
9. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Определение его кинетических параметров из опытных данных. Сопоставление со схемой Лэнгмюра-Хиншельвуда в гетерогенном катализе.
10. Кинетика ферментативных реакций с конкурентным ингибированием.
11. Неразветвленные цепные реакции. Скорость темновой и фотохимической реакции образования HBr. Уравнение Боденштейна-Линда.
12. Вывод кинетического уравнения для разветвленных цепных реакций и его анализ (на примере горения водорода). Метод «полустационарных» концентраций Семенова.
13. Разветвленные цепные реакции: полуостров воспламенения и причины появления нескольких пределов воспламенения. Положение первого предела воспламенения для смеси водорода с кислородом.
14. Положение второго предела воспламенения для реакции $H_2 + O_2$.
15. Необратимая реакция первого порядка в реакторах идеального смешения и идеального вытеснения. Стационарные концентрации внутри реакторов, определение константы скорости, сравнение степеней превращения.

16. Использование адиабатического приближения для описания химической реакции частиц: поверхность потенциальной энергии, путь реакции, энергия активации.
17. Теория активированного комплекса и статистический вывод основного уравнения. Взаимосвязь опытной и истинной энергий активации.
18. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Реакции в растворах. Уравнение Бренстеда-Бьеррума.
19. Теория активных соударений. Уравнение Траутца—Льюиса.
20. Применение теории активных соударений к бимолекулярным реакциям.
21. Использование теории активированного комплекса для оценки стерического множителя теории активных соударений.
22. Интерпретация предэкспоненциального множителя в статистическом и термодинамическом аспектах теории активированного комплекса. Энтропия активации.
23. Мономолекулярные реакции и их описание в теории активированного комплекса (в статистическом и термодинамическом аспектах).
24. Кинетические особенности мономолекулярных реакций. Применение теории соударений. Схема Линдемана. Поправка Хиншельвуда.
25. Реакции в растворах. Уравнение Смолуховского и его применение в кинетике бимолекулярных реакций.
26. Кинетические характеристики элементарных процессов фотохимии. Принцип Франка-Кондона. Диаграмма Яблонского. Эксимеры и эксиплексы.
27. Законы фотохимии (законы Буге-Ламберта-Бера, Вант-Гоффа, Эйнштейна). Квантовый выход. «Клеточный эффект». Кинетическая схема Штерна-Фольмера. Многофотонное поглощение.
28. Основные понятия и классификации в катализе: гетерогенный и гомогенный катализ, ферментативный катализ, автокатализ, активность и селективность катализаторов, число оборотов (TOF и TON). Катализ на наночастицах.
29. Механизмы кислотно-основных каталитических реакций и их классификация. Цеолиты и их свойства. Твердые кислоты как катализаторы.
30. Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Механизмы и лимитирующие стадии. Функция кислотности Гаммета. Суперкислоты.
31. Кинетика реакций общего кислотного и общего основного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии процесса. Уравнение Бренстеда и его анализ.
32. Корреляционные соотношения между кинетическими и термодинамическими параметрами в катализе. Уравнения Бренстеда. Уравнение Семенова-Поляни для радикальных реакций.

33. Кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Особенности кинетики и записи константы равновесия в адсорбционном слое (общий случай).
34. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия .
35. Кинетика каталитических реакций во внутренней диффузионной области. Решение кинетической задачи Зельдовича-Тиле для необратимой реакции первого порядка.
36. Электролитическая диссоциация: экспериментальные проявления и количественные соотношения. Причины устойчивости ионов в растворах электролитов. Модель Борна.
37. Теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля: приближения модели ионной атмосферы, зависимость радиуса ионной атмосферы от природы растворителя и электролита.
38. Первое и второе приближения теории Дебая-Хюккеля для расчета среднего ионного коэффициента активности: пределы применимости и природа наблюдаемых отклонений от эксперимента.
39. Удельная и эквивалентная электропроводности электролитов. Подвижности отдельных ионов. Эмпирический закон Кольрауша и его обоснование Онзагера.
40. Числа переноса, ионные электропроводности, подвижности и коэффициенты диффузии, их зависимость от концентрации раствора.
41. Зависимость эквивалентной электропроводности от температуры, природы растворителя и концентрации раствора. Уравнение Онзагера.
42. Процессы диффузии и миграции в растворах электролитов. Формула Нернста-Эйнштейна. Диффузионный потенциал на границе двух растворов.
43. Разности потенциалов в электрохимических системах. Потенциалы Вольта и Гальвани. Поверхностный потенциал.
44. Электрохимический потенциал. Условия равновесия на границе электрода с раствором и в электрохимической цепи. Уравнение Нернста.
45. Стандартные электродные потенциалы. Расчет ЭДС с помощью таблиц стандартных потенциалов. Диаграммы Пурбэ.
46. Классификация электродов и электрохимических цепей.
47. Уравнение Гиббса-Гельмгольца и его применение к электрохимическим системам.
48. Определение методом ЭДС энергии Гиббса, энтальпии и энтропии химической реакции.
49. Определение методом ЭДС коэффициентов активности, рН раствора, произведений растворимости, констант устойчивости комплексных соединений.

50. Электрокапиллярные явления. Основное уравнение электрокапиллярности и уравнение Липпмана для идеально поляризуемого электрода. Потенциал нулевого заряда. Зависимость поверхностного натяжения от потенциала в растворах поверхностно-активных и поверхностно-неактивных электролитов.
51. Модельные представления о строении заряженной межфазной границы (модели Гельмгольца, Гуи-Чапмена, Штерна и Грэма).
52. Поляризационная характеристика ('волна') для одномерной стационарной диффузии. Вращающийся дисковый электрод: зависимость скорости электродного процесса от частоты вращения в условиях стационарной диффузии.
53. Полярография: сущность метода, уравнение полярографической волны. Уравнение Ильковича для ртутного капающего электрода.
54. Лимитирующие стадии в электрохимических реакциях. Уравнение Батлера-Фольмера и уравнение Тафеля: зависимость скорости электродного процесса от потенциала. Ток обмена.
55. Теория замедленного разряда: Причины возникновения минимумов тока на поляризационных кривых восстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности. Поляризационные кривые для режима смешанной кинетики.
56. Электрохимические процессы, протекающие при коррозии металлов: стационарный потенциал и ток саморастворения металла. Методы защиты металлов от коррозии.
57. Химические источники тока. Термодинамические и кинетические аспекты их работы. Причины саморазряда.