ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ. Весна 2023 г.

Химическая кинетика. Катализ.

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. Необратимые параллельные и последовательные реакции первого порядка. Лимитирующая стадия сложной реакции.

9. Методы квазистационарных и квазиравновесных концентраций в химической кинетике (на любом примере).

10. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Определение его кинетических параметров из опытных данных. Сопоставление со схемой Лэнгмюра-Хиншельвуда в гетерогенном катализе.

11. Кинетика ферментативных реакций с конкурентным ингибированием.

12. Неразветвленные цепные реакции. Скорость темновой и фотохимической реакции образования HBr. Уравнение Боденштейна-Линда.

13. Вывод кинетического уравнения для разветвленных цепных реакций и его анализ (на примере горения водорода). Метод «полустационарных» концентраций Семенова.

14. Разветвленные цепные реакции: полуостров воспламенения и причины появления нескольких пределов воспламенения. Положение первого предела воспламенения для смеси водорода с кислородом.

15. Положение второго предела воспламенения для реакции $H_2 + O_2$.

16. Кинетика реакций в открытых системах. Реакторы идеального смешения (РИС) и идеального вытеснения (РИВ). Стационарные концентрации внутри реакторов, определение константы скорости, сравнение степеней превращения для необратимой реакции 1-ого порядка.

17. Реакторы идеального смешения (РИС) и идеального вытеснения (РИВ). Обратимая и параллельные реакции 1-ого порядка в РИС. Необратимая реакция порядка n (n=0 и n=2) в РИВ.

18. Использование адиабатического приближения для описания химической реакции частиц: поверхность потенциальной энергии, путь реакции, энергия активации.

19. Теория активированного комплекса и статистический вывод основного уравнения. Взаимосвязь опытной и истинной энергий активации.

20. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Реакции в растворах. Уравнение Бренстеда-Бьеррума.

21. Теория активных соударений. Уравнение Траутца—Льюиса.

22. Применение теории активных соударений к бимолекулярным реакциям.

23. Использование теории активированного комплекса для оценки стерического множителя теории активных соударений.

24. Интерпретация предэкспоненциального множителя в статистическом и термодинамическом аспектах теории активированного комплекса. Энтропия активации.

25. Мономолекулярные реакции и их описание в теории активированного комплекса (в статистическом и термодинамическом аспектах).

26. Кинетические особенности мономолекулярных реакций. Применение теории соударений. Схема Линдемана. Поправка Хиншельвуда.

27. Реакции в растворах. Уравнение Смолуховского и его применение в кинетике бимолекулярных реакций.

28. Кинетические характеристики элементарных процессов фотохимии. Принцип Франка-Кондона. Диаграмма Яблонского. Эксимеры и эксиплексы.

29. Законы фотохимии (законы Буге-Ламберта-Бера, Вант-Гоффа, Эйнштейна). Квантовый выход. «Клеточный эффект». Кинетическая схема Штерна-Фольмера. Многофотонное поглощение.

30. 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.

31. Механизмы кислотно-основных каталитических реакций и их классификация. Цеолиты и их свойства. Твердые кислоты как катализаторы.

32. Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Механизмы и лимитирующие стадии. Функция кислотности Гаммета. Суперкислоты.

33. Кинетика реакций общего кислотного и общего основного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии процесса. Уравнение Бренстеда и его анализ.

34. Корреляционные соотношения между кинетическими и термодинамическими параметрами в катализе. Уравнения Брёнстнеда. Уравнение Семенова-Поляни для радикальных реакций.

35. Кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Особенности кинетики и записи константы равновесия в адсорбционном слое (общий случай).

36. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия .

37. Кинетика каталитических реакций во внутренней диффузионной области. Решение кинетической задачи Зельдовича-Тиле для необратимой реакции первого порядка.