

# ПРОГРАММА КОЛЛОКВИУМОВ ПО КУРСУ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## 1. Феноменологическая кинетика

Основные понятия и методы формальной кинетики. Экспериментальное определение скорости химической реакции в закрытой и открытой системах. Кинетический эксперимент и его описание. Кинетические уравнения и методы их изучения. Молекулярность и порядок реакции. Реакции постоянного и переменного порядков по различным компонентам (привести примеры). Методы определения порядка реакции. Исследование вида кинетического уравнения. Причины непостоянства порядка реакции и несовпадение порядков при их определении различными методами.

Постулаты формальной кинетики. Кинетический закон действующих масс и принцип независимости реакций, прямая и обратная кинетические задачи. Использование кинетического закона действующих масс при решении прямой кинетической задачи (привести примеры). Лимитирующие стадии сложных (последовательных) химических реакций. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса, его опытная проверка и теоретическая трактовка. Энергия активации.

Скорости реакций первого порядка. Необратимая реакция первого порядка в закрытой системе. Методы определения константы скорости. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул. Обратимая реакция первого порядка и определение ее кинетических параметров. Параллельные реакции первого порядка.

Необратимые реакции второго и третьего порядка и определение констант скорости из опытных данных. Время полупревращения. Реакции нулевого порядка и их механизмы. Сравнение скоростей реакций различных порядков.

Необратимые последовательные реакции первого порядка. Кинетическая задача о двухстадийной необратимой последовательной реакции первого порядка и ее решение. Точное и приближенное решения для концентрации промежуточного продукта. Метод стационарных, квазистационарных концентраций и область соответствия точного и приближенного решений. Метод квазиравновесных концентраций (привести примеры).

Неразветвленные цепные реакции. Атомы, свободные радикалы и их роль в качестве промежуточных продуктов реакции. Элементарные стадии цепных реакций и их общие кинетические схемы. Основные понятия кинетики цепных реакций. Длина цепи. Скорость темновой реакции образования  $\text{HBr}$ .

Разветвленные цепные реакции на примере взаимодействия кислорода с водородом. Особенности кинетики этой реакции, общее объяснение пределов воспламенения. Открытие радикала  $\text{HO}_2$ . Условия стационарного и нестационарного горения водорода. Метод квазистационарности Семенова. Кинетическая схема реакции окисления водорода. Положение первого предела воспламенения для  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Особенности реакции на первом пределе. Окисление водорода на втором пределе воспламенения. Положение двух пределов воспламенения и определение элементарных констант скорости. Третий предел воспламенения и тепловой взрыв.

Колебательные реакции. Качественное рассмотрение реакции Белоусова–Жаботинского.

Скорости реакций в открытых системах. Типы реакторов и их свойства. Скорость реакций в реакторе идеального вытеснения. Общее уравнение для стационарной скорости реакции в реакторе идеального смешения. Определение порядка реакции. Скорости реакции первого порядка в реакторе идеального смешения (необратимая, обратимая и последовательная реакция ( $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$ )). Определение констант скорости по стационарным концентрациям исходного вещества и продукта реакции.

## 2. Теории химической кинетики. Фотохимия

Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для элементарных актов химических превращений, например, для трех атомов водорода. Определение пути реакции, энергетического барьера. Понятие активированного комплекса (или переходного состояния). Координата реакции. Энергии активации при центральном и нецентральном ударе взаимодействия атома и молекулы водорода. Динамика элементарного акта реакции как перемещение по ППЭ. История квантово-механических расчетов ППЭ: методы ЛЭП, ЛЭПС, «порядок связи – энергия связи».

Теория активированного комплекса (переходного состояния) – ТАК. Понятие активированного комплекса и его свойства. Истинная энергия активации элементарной реакции, энергия активации на ППЭ. Допущения, используемые при построении теории. Статистический вывод основного уравнения ТАК. Интерпретация стерического множителя. Опытная и истинная энергии активации и их взаимосвязь.

Термодинамический аспект основного уравнения теории активированного комплекса (переходного состояния). Определение скорости реакции в общем виде и запись основного соотношения. Свободная энергия и энтропия активации. Интерпретация стерического множителя для газовых и жидкофазных реакций.

Теория активных соударений для бимолекулярных реакций. Уравнение Траутца–Льюиса. Элементарная и более строгая формулировки задачи. Фактор соударений. Стерический множитель. Сечение соударения. Энергия активации. Достоинства и недостатки теории активных соударений.

Константы скорости бимолекулярных процессов. Расчеты константы скорости по теории активированного комплекса и теории активных соударений. «Медленные» реакции и расчеты стерического множителя. Неадиабатические реакции. Гарпунные реакции. Бимолекулярные реакции в растворах, их стерические множители и энергии активации. Диффузия в растворах. Формула Смолуховского и диффузионная кинетика. Клеточный эффект и проблема зависимости скорости реакции от вязкости растворителя. Электростатические эффекты в растворах. Применение теории активированного комплекса и формула Бренстеда–Бьеррума.

Мономолекулярные реакции. Примеры реакций и определение понятия «мономолекулярный процесс». Кинетические параметры мономолекулярных реакций ( $\Delta S$ ,  $\chi$ ,  $E^*$ ). «Компенсационный эффект». Применение теории активированного комплекса к мономолекулярным реакциям. Области соответствия и несоответствия опытным данным. Применение теории активных соударений к описанию мономолекулярных реакций. Кинетические особенности мономолекулярных реакций и их описание схемой Линдемана. Недостаточность схемы Линдемана и ее современное изложение. Поправка Хиншельвуда и ее недостаточность. Поправка Касселя. Понятие о теории РРKM (качественно).

Тримолекулярные реакции. «Истинные» тримолекулярные процессы и реакции третьего порядка. Тримолекулярные реакции и их свойства. Реакции третьего порядка без тримолекулярных стадий. Отрицательный температурный коэффициент и его различные объяснения. Вычисление фактора соударений для тримолекулярных реакций.

Фотохимические процессы. Фотохимические реакции и их свойства. Потенциальные кривые и свойства молекул в электронно-возбужденных состояниях. Роль триплетных состояний. Эксимеры и эксиплексы. Кинетические постоянные элементарных процессов фотохимии (термализации, пересольватации, флуоресценции, фосфоресценции, фотосенсибилизации и т. п.).

Кинетика фотохимических реакций. Фотохимические реакции и параметры элементарных первичных процессов. Законы фотохимической эквивалентности. «Двухквантовые процессы». Кинетическая схема Штерна–Фольмера как пример определения элементарных констант из опытных фотохимических данных.

### 3. Катализ

Основные понятия и применения катализа, определения и классификации. Основные механизмы каталитических реакций: переносный, активационный, координационный. Вакер-процесс; механизм Косси для реакции Циглера–Натта. Каталитические реакции основных процессов химической технологии и нефтехимии.

Ферментативный катализ. Общие определения и понятия. Активность ферментов. Уравнение Михаэлиса–Ментен и определение кинетических параметров из опытных данных. Кинетика каталитических реакций с конкурентным ингибированием. Эффективная константа Михаэлиса. Определение константы ингибирования из опытных кинетических данных.

Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного катализа. Твердые кислоты как катализаторы. Свойства цеолитов как кислотно-основных катализаторов. Кинетика реакций общего кислотного и общего основного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии. Кинетические уравнения и определение элементарных констант из опытных данных. Уравнение Бренстеда и его следствия.

Корреляционные соотношения между теплотами и энергиями активации, между свободными энергиями реакций и свободными энергиями активации различных процессов.

Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии процесса. Функция кислотности Гаммета и ее применение в кинетике. Кинетические уравнения для реакций кислотного катализа. Сверхкислоты, супероснования и их свойства. Свойства «жестких» и «мягких» кислот Льюиса.

Гетерогенный катализ. Кинетический закон действующих масс для гетерогенных процессов и особенности записи константы равновесия для реакции на поверхности раздела фаз. Кинетика Лэнгмюра–Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Эффективные энергии активации гетерогенных процессов. Сравнение уравнений Михаэлиса–Ментен и Лэнгмюра–Хиншельвуда.

Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Различные макрокинетические режимы реакции. Внешняя диффузия. Метод равнодоступной поверхности. Внутренняя диффузия и диффузионное торможение. Влияние размера гранул и диаметра пор катализатора (без вывода).

Кинетика реакций во внутренней диффузионной области. Кинетическая задача Зельдовича–Тиле и ее решение для реакции первого порядка. Параметр Тиле и оценка кинетического режима реакций. Фактор диффузионного торможения. Энергия активации и порядок реакции в кинетической и внутридиффузионной области.

Теория мультиплетов Баландина. Принцип геометрического соответствия. Принцип энергетического соответствия. Современные представления о механизмах гетерогенных реакций гидрирования.

Нанесенные катализаторы и понятие о теории ансамблей Кобозева.