

Программа по химической кинетике для 311 группы, весна 2004

1. Формальная кинетика, часть 1.

Основные понятия феноменологической кинетики. Простые и сложные реакции. Молекулярность простой реакции. Механизм химической реакции. Скорость простых и сложных реакций.

Кинетический закон действующих масс. Константа скорости. Кинетическое уравнение.

Математическая модель химической реакции. Прямые и обратные задачи в химической кинетике. Экспериментальные методы определения скорости реакции. Порядок реакции, способы его определения. Наблюдаемая константа скорости. Кинетика химических реакций в статическом, проточном и безградиентном реакторах.

Кинетика простых химических реакций. Среднее время жизни, период полупревращения.

Зависимость скорости химических реакций от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации, предэкспоненциальный множитель. Методы определения энергии активации, наблюдаемая и истинная энергия активации. Политермическая кинетика.

Линейно-независимые реакции, стехиометрическое правило Гиббса. Стехиометрическая матрица. Стехиометрический базис сложной реакции. Математическая модель сложных химических реакций. Методы решения прямой кинетической задачи для сложных реакций.

Кинетика сложных реакций. Принцип независимости, принцип детального равновесия. Кинетика обратимых, параллельных и последовательных реакций.

Лимитирующая стадия сложной реакции. Квазистационарное приближение, метод Боденштейна. Условия и границы применимости квазистационарного приближения. Квазиравновесное приближение. Метод маршрутов.

2. Феноменологическая кинетика, часть 2.

Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Конкурентное и неконкурентное ингибирование.

Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Уравнение Лэнгмюра-Хиншельвуда. Понятие о макрокинетике, кинетическая и диффузионная области.

Автокаталитические и колебательные реакции. Фазовый портрет процесса. Типы стационарных точек. Реакция Белоусова-Жаботинского.

Цепные реакции. Реакции зарождения, продолжения и обрыва цепи. Вероятность обрыва и продолжения цепи. Предстационарная и стационарная кинетика неразветвленных цепных реакций. Разветвленные цепные реакции. Реакции разветвления, вероятность разветвления цепи. Цепной и тепловой взрыв. Предельные явления в реакции водорода и кислорода.

3. Теория химической кинетики, часть 1.

Основные пути активации молекул. Термическая и нетермическая активация молекул, характерные интервалы энергии и природа активных частиц. Обмен энергией при упругих и неупругих столкновениях. Равновесная и неравновесная кинетика.

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Путь реакции и координата реакции. Переходное состояние и активированный комплекс. Экспериментальные и расчетные методы построения ППЭ. Метод молекулярных пучков. Фемтохимия и структурная кинетика.

Теория активных столкновений (ТАС). Сечение химической реакции, микроскопическая и макроскопическая константы скорости.

Бимолекулярные газовые реакции и ТАС. Модель жестких сфер, критическая энергия. Уравнение Траутца-Льюиса. Стерический фактор.

Мономолекулярные реакции и ТАС. Схема Линдемманна, модели Хиншельвуда, Касселя, Слэйтера, теория РРКМ.

Теория активированного комплекса (ТАК): исходные постулаты. Статистико-термодинамический расчет константы скорости. Неадиабатические реакции.

4. Теория химической кинетики, часть 2.

Термодинамический аспект ТАК, свободная энергия, энтальпия и энтропия активации. Бимолекулярные реакции и ТАК, оценка стерического фактора. Моно- и тримолекулярные реакции и ТАК.

Кинетический изотопный эффект. Химические реакции в жидкой фазе. Клеточный эффект. Влияние растворителя. Ионные реакции в растворах.

Химические реакции в неидеальных растворах. Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Эффект сольватации, солевые эффекты.

Фотохимические реакции, основные законы фотохимии. Квантовый выход. Свойства электронно-возбужденных молекул, эксимеры и эксиплексы. Элементарные процессы в фотохимии. Фотовозбуждение, безизлучательные и излучательные переходы, флуоресценция и фосфоресценция. Фотодиссоциация и преддиссоциация молекул. Уравнение Штерна-Фольмера. Сенсбилизация. Лазерная химия и многофотонное возбуждение.

5. Катализ.

Общие принципы катализа. Промежуточные соединения в катализе и принцип энергетического соответствия. Эффект компенсации. Катализ и равновесие.

Корреляционные методы в кинетике и катализе. Уравнение Бренстеда-Поляни. Линейные соотношения свободных энергий. Проблема оптимального катализатора.

Механизмы каталитических реакций, стадийный и слитный механизмы. Ионные, радикальные и молекулярные механизмы.

Механизмы кислотно-основного катализа, гомогенный общий и специфический кислотный катализ. Гомогенный катализ концентрированными растворами кислот, уравнение Гаммета. Гетерогенный кислотный катализ.

Окислительно-восстановительный гомогенный и гетерогенный катализ. Парциальное и полное окисление.

Катализ комплексами переходных металлов. Модель Басоло-Пирсона. Правило Чатта.

Катализ ферментами. Структурная организация ферментов. Адсорбционные и каталитические центры. Конформационные эффекты. Коферменты. Механизмы ферментативных реакций.

Примечание: разбиение тем по коллоквиумам соответствует программе В. А. Дурова, весна 2004.