

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

УТВЕРЖДАЮ
Зам. декана ФНМ по учебной
работе
_____ /А.В. Кнотько /
«__» _____ 2016 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Наименование дисциплины:

Химическая кинетика

Уровень высшего образования:
магистратура

Направление подготовки:

04.04.02 Химия, физика и механика материалов

Направленность (профиль)/специализация ОПОП:
Фундаментальное материаловедение

Форма обучения:
очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Методической комиссией факультета наук о материалах
(протокол №_____, дата)

Москва 2016

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки «Химия, физика и механика материалов» (программы бакалавриата, магистратуры, реализуемых последовательно по схеме интегрированной подготовки) в редакции приказа МГУ от _____ 20__ г.

1. Место дисциплины в структуре ОПОП ВО: Вариативная часть, профессиональная подготовка, спецкурс по выбору студентов, курс предназначен для студентов магистратуры факультета наук о материалах **1-го года обучения (1-й семестр)**, курс является обязательным

2. Входные требования для освоения дисциплины, предварительные условия (если есть):

Дисциплины и модули профессиональной подготовки бакалавриата

3. Результаты обучения по дисциплине:

Знать: основные законы и закономерности, определяющие направление и результат протекания процессов в гомогенных и гетерогенных системах, способы аналитического представления этих закономерностей

Уметь: формулировать конкретные химические задачи на основе законов и закономерностей, освоенных в курсе физической химии; получать физико-химические данные, проводить их математическую обработку, обобщать полученные результаты

Владеть: простейшими расчетными методами решения физико-химических задач, навыками поиска физико-химических данных в открытых источниках (в том числе, в информационных базах данных) и применения их при решении практических химических задач

4. Объем дисциплины составляет 2 з.е. (72 ак.ч.)

5. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий:

5.1. Структура дисциплины по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий (в строгом соответствии с учебным планом)

Вид работы	Семестр				Всего
	1				
Общая трудоёмкость, акад. Часов	72				72
Аудиторная работа:	44				44
Лекции, акад. Часов	44				44
Семинары, акад. Часов					
Лабораторные работы, акад. часов					
Самостоятельная работа, акад. Часов	28				28
Вид итогового контроля (зачёт, экзамен)	Зач.				

5.2. Содержание разделов (тем) дисциплины

1. Формальная химическая кинетика

Основные понятия. Закон действующих масс. Прямая и обратная задача. 2 ч.

Кинетика реакций целого порядка. Определение порядка реакции. 4 ч.

Сложные реакции 2 ч.

Сложные реакции. Квазистационарное и квазиравновесное приближение. 4 ч.

Влияние температуры на скорость простых и сложных реакций. Энергия активации, способы ее определения. 2 ч.

Неразветвленные цепные реакции. 2 ч.

Разветвленные цепные реакции. 2 ч.

Фотохимия. 4 ч.

2. Теории кинетики

Основные положения ТАС. Формула Траутца-Льюиса. 2 ч.
Мономолекулярные реакции, схемы Линдемана и Хиншельвуда. 2 ч.
Основные положения ТАК. Статистический аспект. 2 ч.
Термодинамический аспект ТАК. 2 ч.
Реакции в конденсированной фазе, особенности описания, основные понятия и уравнения. 2 ч.
Реакции в растворах. 2 ч.
Топохимические реакции. 2 ч.
3. Катализ.
Катализ. Основные определения. Кислотно-основной катализ. 4 ч.
Гетерогенный катализ. 4 ч.

Самостоятельное изучение разделов дисциплин

Раздел «Феноменологическая кинетика». Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции. Определение скорости реакции. Соотношение между сродством и скоростью химической реакции. Кинетические кривые. Кинетический закон действия масс и область его применимости. Основные постулаты. Принцип независимости элементарных стадий. Принцип детального равновесия. Прямая и обратная задачи химической кинетики.

Порядок реакции и константа скорости. Методы их экспериментального определения. Реакции переменного порядка и изменение порядка в ходе реакции (на примере реакции образования HBr). Молекулярность элементарных реакций. Формально-кинетические уравнения реакций n-го порядка. Дифференциальная и интегральная формы кинетических уравнений. Время полупревращения, среднее время жизни.

Зависимость константы скорости от температуры. Уравнение Аррениуса. "Эффективная" энергия активации. Неизотермическая кинетика, определение кинетических параметров

Сложные реакции. Обратимые реакции первого порядка. Связь констант скоростей прямой и обратной реакции с константой равновесия. Параллельные реакции. Кинетические кривые, их аналитическое описание и экспериментальное определение констант скоростей. Энергия активации сложных реакций.

Последовательные реакции. Вывод кинетического уравнения и его анализ для необратимой реакции: A → B → C. Кинетические кривые и экспериментальное определение констант скоростей. Лимитирующая и скорость определяющая стадии реакции.

Метод квазистационарности Боденштейна и область его применимости. Теорема Тихонова, анализ точного и приближенного решения кинетического уравнения для реакции A → B → C.

Кинетические кривые и определение констант скоростей реакции.

Раздел 6 «Кинетика реакций различных типов». Цепные реакции. Элементарные стадии зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи. Неразветвленные цепные реакции в газовой фазе на примерах $H_2 + Cl_2 = HCl$ (фотохимическое инициирование) и $H_2+Br_2=2HBr$ (термическое инициирование). Схема реакций и вывод кинетических уравнений в условиях стационарности. Уравнение Боденштейна - Линда.

Разветвленные цепные реакции на примере горения водорода $H_2+1/2 O_2= H_2O$. Стационарный и нестационарный режимы протекания. Полуостров воспламенения. Реакции зарождения, продолжения, разветвления и обрыва. Применение метода квазистационарных концентраций Семенова для описания предельных явлений в окрестностях первого и второго пределов воспламенения. Критические условия для нижнего и верхнего пределов воспламенения. Тепловой взрыв и условия воспламенения на третьем пределе. Зависимость скорости реакции на нижнем пределе воспламенения от диаметра сосуда и природы его поверхности.

Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области; область внешней и внутренней диффузии). Внешняя диффузия (метод равнодоступной поверхности). Кинетика реакций во внутренней диффузионной области. Фактор Тиле и фактор диффузионного торможения. Энергия активации в кинетической, внешней и внутренней диффузионной области.

Кинетика топохимических реакций. Уравнение Ерофеева.

Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии: закон Гершеля и Дрепера, закон Буге - Ламберта – Беера, закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна, закон Вант-Гоффа. Элементарные фотохимические процессы. Принцип Франка-Кондона. Фотохимические активные частицы. Эксимеры, эксиплексы и их свойства. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. «Двухквантовые процессы». Определение кинетических постоянных фотохимических реакций методом стационарных концентраций. Схема Штерна - Фольмера.

Раздел «Теории химической кинетики». Теория активных соударений в химической кинетике (ТАС). Допущения, принятые при выводе основного кинетического уравнения для бимолекулярных реакций. Упругие и неупругие столкновения. Сечение столкновения. Формула Траутца - Льюиса. Температурная зависимость предэкспоненциального множителя. Стерический множитель. Энергия активации в ТАС, связь с опытной энергией активации. Расчет константы скорости.

Мономолекулярные реакции. Теория соударений в применении к мономолекулярным реакциям. Схема Линдемана, вывод кинетического уравнения. Сопоставление с опытными данными, причины неточности схемы Линдемана. Теория Хиншельвуда и ее развитие в работах Слейтера, Райса-Рамспергера - Касселя –Маркуса (РРКМ).

Теория переходного состояния (активированного комплекса, ТАК). Поверхность потенциальной энергии. Полуэмпирические методы расчета. Путь реакции, энергия активации в ТАК. Свойства активированного комплекса. Основные допущения теории активированного комплекса, вывод уравнения ТАК и область применимости теории. Статистический расчет константы скорости. Температурная зависимость предэкспоненциального множителя. Расчет стерического фактора. Трансмиссионный коэффициент. Туннельный эффект.

Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Вывод уравнения для константы скорости. Энтропия и энタルпия активации. Соотношения между опытной и энергией активации ТАК. Связь энтропии активации со стерическим фактором.

Кинетический изотопный эффект.

Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям. Область применимости полученных соотношений. Выражения для константы скорости при высоких и низких температурах. Объяснение "повышенных" и "заниженных" значений предэкспоненциального множителя. Бимолекулярные реакции. Теория активированного комплекса в применении к бимолекулярным реакциям различного типа. Теория соударений в применении к бимолекулярным реакциям. Сопоставление результатов теории соударений и теории активированного комплекса, оценка стерического множителя.

Тримолекулярные реакции. Аномальная зависимость константы скорости от температуры. Отрицательный температурный коэффициент и его трактовка в теориях ТАС и ТАК.

Реакции в растворах. Быстрые реакции в жидкости. "Клеточный эффект". Медленные реакции и их трактовка в ТАС и ТАК. Роль явлений сольватации в химической кинетике. Уравнение Бренстеда-Бьеरрума. Уравнение Смолуховского.

Раздел «Катализ». Определение катализа. Общие принципы катализа. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы: Вакер-процесс, механизм Косси для реакции Циглера – Натта, каталитические реакции основных процессов химической технологии и нефтехимии.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функция кислотности Гаммета и ее использование для вычисления скорости реакции и кинетических постоянных. Сверхкислоты, супероснования и их свойства. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Уравнение Семенова в кинетике радикальных реакций. Специфический и общий основной катализ. Твердые кислоты как катализаторы. Цеолиты и их свойства.

Гетерогенный катализ. Каталитическая активность. Оценка активности по Будару – «частота и число оборотов, соответственно»: TOF и TON. Явления отравления катализаторов. Активность и селективность катализаторов. Энергия активации каталитических реакций. Нанокатализ. Металлы как катализаторы. Общие представления о теориях активных ансамблей Кобозева и теории мультиплетов Баландина, принцип геометрического и энергетического соответствия.

Механизм и кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Закон действующих масс для гетерогенных каталитических реакций. Механизм Ридила – Или. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия. Метод равнодоступной поверхности. Внутренняя диффузия и диффузионное торможение. Влияние размера гранул и диаметра пор катализатора (без вывода). Кинетические закономерности ферментативных реакций. Схема и вывод уравнения Михаэлиса - Ментен. Решение в рамках квазистационарного и квазиравновесного приближений. Определение кинетических параметров из опытных данных. Конкурентное ингибиование. Эффективная константа Михаэлиса.

6. Фонд оценочных средств (ФОС, оценочные и методические материалы) для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю).

6.1. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения текущего контроля успеваемости, критерии и шкалы оценивания (в отсутствие утвержденных соответствующих локальных нормативных актов на факультете)

Варианты контрольных работ

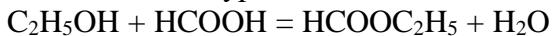
Формальная кинетика

1. Для реакции $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$ получено следующее кинетическое уравнение

$$\ln[k(\text{мин}^{-1})] = 31.330 - 11067/T.$$

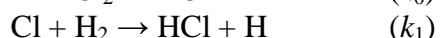
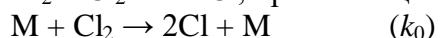
Определите: а) энергию активации E_A этой реакции, б) время полупревращения при 30 С.

2. Кинетика реакции этерификации этанола муравьиной кислотой

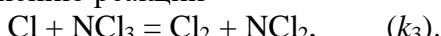


отвечает реакции первого порядка в обоих направлениях. При температуре 25 С константы скорости равны $k_1 = 1.85 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_{-1} = 1.76 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Начальная концентрация муравьиной кислоты равна 0.1 моль/л. Рассчитайте процентное содержание образующегося продукта (этилформиата) при достижении равновесия и время, необходимое для протекания реакции этерификации на 80 % от равновесного состояния.

3. Вычислите длину цепи реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{ HCl}$, протекающей по схеме:



если атомы хлора гибнут по уравнению реакции



Отношение констант скоростей продолжения и обрыва цепи (k_1/k_3) равно 1: 10, а $[\text{H}_2]/[\text{NCl}_3] = 10^4$.

4. Вещество разлагается по двум параллельным реакциям с константами скорости k_1 и k_2 . Какова разность энергий активации этих двух реакций, если при 10 °C $k_1/k_2 = 10$, а при 40 °C $k_1/k_2 = 0.1$?

Теории кинетики

1. Опытное значение константы скорости образования этана из этилена и водорода при 787 К равно $1.77 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль с}$. Вычислите истинную энергию активации E_{TAC} этой реакции, если

диаметр столкновений молекул равен $2 \cdot 10^{-8}$ см. Стерический фактор составляет 0.05. Определите долю активных молекул при 787 К.

2. Для реакции диссоциации димера в газовой фазе предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса равен $1.3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, а энергия активации 35 ккал/моль. Вычислите скорость реакции при 1000 С и энтропию активации.

3. Выведите соотношение между опытной и истинной энергиями активации реакций



Изменится ли скорость первой реакции, если заменить А на его более тяжелый изотоп. Если – да, то как, если – нет, то почему?

4. Получите выражение для стерического фактора в бимолекулярной реакции между атомом и двухатомной молекулой с образованием линейного активированного комплекса.

6.2. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения промежуточной аттестации по дисциплине (модулю), критерии и шкалы оценивания (в отсутствие утвержденных соответствующих локальных нормативных актов на факультете)

1. Основные постулаты термодинамики необратимых процессов. Производство энтропии. Линейные законы. Феноменологические коэффициенты (теплопроводность, химическая реакция). Связь между сродством и скоростью химической реакции. Перекрестные явления и их описание в линейной термодинамике необратимых процессов. Соотношения Онзагера. Принцип Кюри. Теорема Пригожина
2. Основные понятия и постулаты формальной кинетики. Прямая и обратная кинетические задачи. Параметры кинетических уравнений. Необратимые реакции нулевого и второго порядков, определение констант скорости и порядка реакции из опытных данных. Время полупревращения (при одинаковых концентрациях компонентов)
3. Молекулярность и порядок реакции. Методы определения порядка реакции. Кинетическое описание необратимых реакций первого порядка в закрытых системах. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул
4. Обратимая реакция первого порядка и определение её кинетических параметров. Скорость реакции и химическое сродство.
5. Паралельные реакции, определение кинетических параметров из опытных данных (n, k, E)
6. Необратимые последовательные реакции первого порядка (точное и приближенное решения кинетической задачи). Метод квазистационарных концентраций и условия его применения
7. Методы квазистационарных и квазиравновесных концентраций в химической кинетике на примере последовательной реакции с обратимостью на первой стадии
8. Кинетические характеристики элементарных процессов фотохимии. Принцип Франка–Кондона. Физические и химические свойства молекул в электронно - возбужденном состоянии
9. Неразветвленные цепные реакции. Скорость темновой и фотохимической реакции образования HBr.
10. Вывод кинетического уравнения для разветвленных цепных реакций и его анализ (на примере горения водорода). Метод полустационарных концентраций Семенова. Полуостров воспламенения и причины появления нескольких пределов воспламенения.
11. Реакции в растворах. Уравнение Бренстеда–Бьеरрума. Уравнение Смолуховского
12. Законы фотохимии. Квантовый выход. Кинетическая схема Штерна–Фольмера. Многофотонное поглощение
13. Кинетические характеристики элементарных процессов фотохимии. Принцип Франка–Кондона. Физические и химические свойства молекул в электронно-возбужденном состоянии
14. Основные положения теории соударений. Уравнение Траутца–Льюиса. Стерический множитель. Энергия активации

15. Применение теории активных соударений к мономолекулярным реакциям. Схема Линдемана. Поправка Хиншельвуда
16. Использование адиабатического приближения при описании химической реакции: поверхность потенциальной энергии, путь реакции, энергия активации.
17. Теория активированного комплекса и статистический вывод основного уравнения, расчет константы скорости реакции. Взаимосвязь опытной и истинной энергии активации.
18. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия и энталпия активации.
19. Оценка стерического множителя с помощью теорий активированного комплекса и активных соударений.
20. Мономолекулярные реакции и их описание в теории активированного комплекса (в статистическом и термодинамическом аспектах).
21. Бимолекулярные реакции и их описание в теории активированного комплекса (в статистическом и термодинамическом аспектах)
22. Уравнение Аррениуса. Способы определения опытной энергии активации и её связь с энергиями активации элементарных процессов в различных теориях химической кинетики
23. Основные понятия и классификации в катализе: гетерогенный и гомогенный катализ, ферментативный катализ, автокатализ, активность и селективность катализаторов, число оборотов (TOF и TON). Нанокатализ
24. Механизмы кислотно-основных кatalитических реакций и их классификация. Общий и специфический катализ. Функция кислотности Гаммета. Суперкислоты.
25. Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Механизмы и лимитирующие стадии.
26. Кинетика реакций общего кислотного и общего основного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии процесса
27. Уравнение Михаэлиса–Ментен. Определение его кинетических параметров из опытных данных. Кинетика ферментативных реакций с конкурентным ингибиением
28. Описание кинетики реакций на гетерогенной поверхности, схемы Ленгмюра–Хиншельвуда и Ридила–Или; влияние сильной адсорбции продукта на вид кинетического уравнения
29. Кинетика гетерогенно-кatalитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия (метод равнодоступной поверхности). Внутренняя диффузионная кинетика (без вывода). Параметр Тиле. Способы проверки влияния диффузии и методы ее устранения

7. Ресурсное обеспечение:

7.1. Перечень основной и дополнительной литературы

Основная литература:

1. Романовский Б.В. Основы катализа. М.: Бином, 2013
2. Романовский Б.В.. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006
3. Агеев Е.П.. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. 2-е изд., М.: МЦНМО, 2005
4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004
5. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Академия, 2003
6. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М: МГУ, 1995
7. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. 4-е изд. М.: Высшая школа. 1984
8. Панченков Г.М., Лебедев В.П.. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия. 1985

Дополнительная литература

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. Химия, КолосС,2008
2. В. М. Байрамов. Основы электрохимии. М.: Академия, 2005

3. Чоркендорф И., Наймонтсвейдрайт Дж., Основы кинетики и современного катализа. М.: Интеллект, 2011
4. Эткинс П. Физическая химия. Том 2 М.: Мир. 1980
5. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976

6.2. Перечень лицензионного программного обеспечения, в том числе отечественного производства (подлежит обновлению при необходимости)

Программа для численного моделирования кинетики сложных химических реакций KINET расположена на сайте <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/KINET2012/welcome.html>

6.3. Описание материально-технического обеспечения.

аудитория с доской, компьютерный проектор, для проведения интерактивных лекций используется компьютерный класс.

8. Соответствие результатов обучения по данному элементу ОПОП результатам освоения ОПОП указано в Общей характеристике ОПОП.

7. Разработчик (разработчики) программы.

д.х.н. М.В. Коробов