

Оценочные материалы для промежуточной аттестации по дисциплине

Физическая химия

Код, направление подготовки	04.03.01 - Химия
Направленность (профиль)	Химия
Форма обучения	очная
Кафедра-разработчик	кафедра химии
Выпускающая кафедра	кафедра химии

Типовые задания для контрольной работы

Задача 1. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 1 до 3 моль/л период полупревращения изменяется от 20 до 3 мин. Каков порядок реакции, чему равна константа скорости?

Задача 2. Разложение N_2O_5 в газовой фазе протекает согласно схеме:



Константа скорости этой реакции при 273 К равна $7,9 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. Начальное давление N_2O_5 равно 3333 Па. Вычислите, за какое время общее давление в смеси газообразных продуктов повысится до 3733 Па?

Задача 3. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна $0,035 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Скорость реакции при концентрации субстрата $0,110 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ равна $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Найдите максимальную скорость этой реакции.

Задача 4. Скорость ферментативной реакции уменьшилась в 5 раз, а константа Михаэлиса K_M не изменилась при добавлении ингибитора. Концентрация ингибитора $[I]_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Найдите константу диссоциации комплекса фермент–ингибитор K_I .

Задача 5. В ходе ферментативной реакции максимальная скорость ω_{max} не изменилась, а эффективная константа Михаэлиса увеличилась в 2 раза при добавлении ингибитора. Начальная концентрация ингибитора $[I]_0 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. Найдите константу диссоциации комплекса фермент–ингибитор K_I .

Задача 6. Рассчитайте концентрацию неконкурентного ингибитора ($K_I = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), необходимую для 90%-ного подавления ферментативной реакции.

Задача 7. Ферментативная реакция ($K_M = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) подавляется конкурентным ингибитором ($K_I = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$). Концентрация субстрата равна $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Сколько ингибитора понадобится для подавления реакции на 65%? Во сколько раз надо повысить концентрацию субстрата, чтобы уменьшить степень подавления до 25%?

Вопросы к экзамену

1. **Элементы статистической термодинамики.** Механическое описание молекулярной системы. Микро- и макро-состояния системы. Термодинамическая вероятность. Законы распределения Максвелла и Максвелла-Больцмана. Основные постулаты статистической термодинамики. Их использование для вычисления средних скоростей идеальных газов и заполнения энергии в молекулах.

2. Статистические средние значения микроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Метод функций распределения для канонического и микроканонического ансамблей.

3. Каноническая функция распределения Гиббса. Статистические выражения для основных термодинамических функций – внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса. Статистические расчеты энтропии, формула Больцмана.

4. Молекулярная сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная сумма по состояниям. Составляющие энтропии, внутренней энергии, и теплоемкости, обусловленные поступательным движением.

5. Сумма по состояниям для электронного движения.

6. Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Составляющие для внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движением.

7. Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Составляющие для внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные колебательным движением.

8. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

9. **Формальная кинетика.** Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетическое уравнение. Константа скорости. Порядок реакции.

Реакции переменного порядка и изменение порядка реакции в ходе реакции. Молекулярность элементарных стадий.

10. Кинетика односторонних реакций 1, 2 и 3 порядка. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул. Методы определения порядка реакций. Сложные химические реакции. Обратимые, двусторонние и последовательные реакции первого порядка. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна.

11. Кинетика реакций в открытых системах. Реактор идеального смешения, реактор идеального вытеснения на примере реакций 1 и 2 порядков.

12. **Теории химической кинетики.** Влияние температуры на скорость химических реакций. Основные положения теории Аррениуса. Уравнение Аррениуса, его формы. Связь между энергией активации и тепловым эффектом реакции. Понятие истинной и кажущейся (опытной) энергии активации. Способы определения опытной энергии активации и ее связь с энергиями активации элементарных процессов.

13. Теория активных соударений (ТС). Основные положения. Понятие среднего объема сферы и числа столкновений. Учет сил притяжения и отталкивания (понятие эффективного диаметра столкновений). Причины отклонения теоретических значений константы скорости от экспериментальных (стерический фактор). Недостатки ТС.

14. Теория активированного комплекса (ТАК). Использование адиабатического приближения для описания химической реакции частиц: поверхность потенциальной энергии, путь реакции, энергия активации. Уравнение Лондона. Полуэмпирическая формула Морса. Понятие координаты реакции. Задачи, решаемые при построении поверхности потенциальной энергии.

15. Вывод основного уравнения теории активированного комплекса. Основные положения ТАК. Понятие адиабатного элементарного акта. Скорость перехода активированного комплекса через потенциальный барьер. Уравнение Эйринга. Понятие трансмиссионного коэффициента.

16. Термодинамический аспект ТАК. Связь между константой равновесия и изменением энергии Гиббса. Выражение константы скорости реакции через термодинамические функции. Физический смысл стерического множителя.

17. Расчет степеней свободы для многоатомной молекулы. Типы бимолекулярных реакций. Взаимодействие 2-х атомов: сопоставление ТАК и ТС. Многоатомные молекулы: второе определение стерического множителя.

18. Мономолекулярные реакции. Схема Линдемана. Анализ кинетического уравнения. Влияние добавок на скорость мономолекулярной реакции. Мономолекулярные реакции в ТАК (анализ уравнения Эйринга). Мономолекулярные реакции в ТС. Причины наблюдаемых отклонений. Поправка Хиншельвуда. Понятие эффективного числа независимых осцилляторов.

19. Тримолекулярные реакции. Влияние температуры на скорость тримолекулярных реакций. Схема Траутца. Потенциальный барьер тримолекулярной реакции. Тримолекулярные реакции с позиций ТАК и ТС. Сравнение ТАК и ТС. Анализ достоинств и недостатков.

20. Кинетика реакций в растворах. «Клеточный эффект». Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Кинетика ионных реакций в растворах. Первичный и вторичный солевые эффекты.

21. Кинетика гетерогенных процессов. 1-й и 2-й законы Фика. Влияние температуры на скорость диффузии. Области протекания гетерогенных реакций: кинетическая, внутридиффузионная, внешнедиффузионная. Влияние температуры на скорость гетерогенных реакций.

22. Кинетика топохимических реакций. Механизм топохимических реакций. Законы образования ядер. Уравнение Ерофеева-Колмогорова.

23. Цепные реакции. Особенности цепных реакций. Пределы воспламенения. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции. Кинетика цепных реакций.

24. Фотохимические реакции. Законы фотохимии. Квантовый выход. Квантовый выход первичной фотохимической реакции. Фотохимические и фотофизические процессы. Кинетическая схема Штерна-Фольмера.

25. **Катализ.** Определения. История развития представлений о катализе. Роль катализа в химии. Классификация катализаторов и каталитических процессов. Роль катализа в промышленности. Основные характеристики катализаторов: активность, селективность.

26. Кинетика гомогенных каталитических реакций. Снижение энергии активации при каталитических процессах.

27. Время жизни и регенерация катализаторов. Яды и активаторы. Модифицирование катализаторов. Компенсационный эффект.

28. Кислотно-основной катализ. Дуалистическая теория кислотно-основного катализа. Каталитическая активность и сила кислот и оснований. Уравнение Бренстеда. Катализ апротонными кислотами. Первичный и вторичный солевой эффекты. Объяснение первичных и вторичных солевых эффектов в рамках теории сильных электролитов.

29. Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Определение его кинетических параметров из опытных данных.

30. Гетерогенный катализ. Теоретические представления в гетерогенном катализе. Теория активных ансамблей. Теория Баландина. Геометрическое соответствие. Энергетическое соответствие. Электронные представления в катализе.

Пример экзаменационного билета

1. Теория соударений (ТС). Основные положения. Понятие среднего объема сферы и числа столкновений. Учет сил притяжения и отталкивания (понятие эффективного диаметра столкновений). Причины отклонения теоретических значений константы скорости от экспериментальных (стерический фактор). Недостатки ТС.

2. Гетерогенный катализ. Понятие активного центра и активной поверхности катализатора. Правило постоянства удельной каталитической активности. Отравление и регенерация катализаторов: теория отравления Рогинского. Классификация Мэкстеда. Положительная роль ядов.

3. Задача по формальной кинетике.

4. Задача по кинетике сложных реакций.