

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Новосибирский государственный технический университет»

Кафедра химии и химической технологии

“УТВЕРЖДАЮ”
ДЕКАН МТФ

к.т.н. Янпольский В. В.

“ ____ ” _____ г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
Дополнительные главы физической химии

Образовательная программа: 18.03.01 Химическая технология, профиль: Химические технологии функциональных материалов

Курс: 2, семестр : 4

Механико-технологический факультет,

		Семестр
№	Вид деятельности	4
1	Всего зачетных единиц (кредитов)	4
2	Всего часов	144
3	Всего занятий в контактной форме, час.	67
4	Лекции, час.	18
5	Практические занятия, час.	18
6	Лабораторные занятия, час.	18
7	из них в активной и интерактивной форме, час.	8
8	Аттестация, час.	2
9	Консультации, час.	11
10	Самостоятельная работа, час.	77
11	Виды самостоятельной работы (курсовой проект, курсовая работа, РГЗ, подготовка к контрольной работе)	РГЗ
12	Вид аттестации	Э

Рабочая программа составлена на основании федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению (специальности): 18.03.01 Химическая технология

ФГОС введен в действие приказом №1005 от 11.08.2016 г. , дата утверждения: 29.08.2016 г.

Место дисциплины в структуре учебного плана: Блок 1, вариативная

Рабочая программа разработана на основе компетентностной модели выпускника по направлению (специальности): 18.03.01 Химическая технология

Рабочая программа обсуждена на заседании кафедры

ХХТ, протокол заседания кафедры №2/1 от 20.06.2017

Утверждена на совете механико-технологического факультета, протокол № 5 от 21.06.2017

Программу разработал:

доцент, к.х.н. Тимакова Е. В.

Заведующий кафедрой:

д.х.н. Уваров Н. Ф.

Ответственный за образовательную программу:

доцент Апарнев А. И.

1. Внешние требования

Таблица 1.1

Компетенция ФГОС: ОПК.3 готовность использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире; в части следующих результатов обучения:	
35. знать основы формальной кинетики и теории катализа	
у2. уметь устанавливать взаимосвязь фундаментальных законов химии с физико-химическими явлениями для объяснения и прогнозирования направления химических превращений	
Компетенция ФГОС: ПК.16 способность планировать и проводить физические и химические эксперименты, проводить обработку их результатов и оценивать погрешности, выдвигать гипотезы и устанавливать границы их применения, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования; в части следующих результатов обучения:	
у9. уметь использовать методы кинетического анализа для выполнения расчётов основных показателей процесса	

2. Требования НГТУ к результатам освоения дисциплины

Таблица 2.1

Результаты изучения дисциплины по уровням освоения (иметь представление, знать, уметь, владеть)	Формы организации занятий
<i>Дополнительные главы физической химии</i>	
ОПК.3.35 знать основы формальной кинетики и теории катализа	
1.о формальной и молекулярной кинетике, ее теориях.	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа
2.о кинетике сложных реакций, цепных и фотохимических реакций.	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа
3.о природе каталитического действия и механизмах каталитических реакций.	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа
4.уравнения формальной кинетики и кинетики сложных, цепных, гетерогенных, фотохимических реакций, реакций, протекающих в растворах.	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа
5.методы описания химических реакций в растворах электролитов.	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа
6.основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа.	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа
ОПК.3.у2 уметь устанавливать взаимосвязь фундаментальных законов химии с физико-химическими явлениями для объяснения и прогнозирования направления химических превращений	
7.основные закономерности протекания химических процессов и их характеристики.	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа
8.составлять кинетические уравнения в дифференциальной и интегральной формах для кинетики простых и сложных реакций и прогнозировать влияние различных факторов на скорость процесса.	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа
9.использовать основные химические законы, термодинамические справочные данные и количественные соотношения неорганической химии для решения профессиональных задач.	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа

10. выполнять основные химические операции и экспериментальные исследования кинетики химических реакций.	Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа
11. определения констант скорости реакций различных порядков по результатам кинетического эксперимента с использованием программных продуктов.	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа
ПК.16.y9 уметь использовать методы кинетического анализа для выполнения расчётов основных показателей процесса	
12. методы решения типовых задач.	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа
13. способы организации и проведения химического эксперимента.	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа
14. уметь определять термодинамические характеристики реакций и концентрации веществ при различной степени протекания реакции	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа
15. определять экспериментально скорость, константу скорости, порядок химической реакции, лимитирующую стадию процесса, константу Михаэлиса для ферментативных реакций.	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа
16. применять математический аппарат термодинамического и кинетического описания процессов.	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа
17. применения законов физической химии в практике, проведения экспериментов и обработки результатов опыта.	Лекции; Практические занятия; Лабораторные работы; Самостоятельная работа

3. Содержание и структура учебной дисциплины

Таблица 3.1

Темы лекций	Активные формы, час.	Часы	Ссылки на результаты обучения	Учебная деятельность
Семестр: 4				
Дидактическая единица: Феноменологическая кинетика.				
1. Химическая кинетика как раздел физической химии. Скорость химической реакции. Простые и сложные реакции. Элементарные реакции. Молекулярность и порядок реакции. Закон действующих масс. Кинетический анализ простых необратимых реакций: реакции нулевого, первого, второго, третьего и n-го порядков.	0	2	1, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 2, 4, 5, 7, 8, 9	Изучение основ формальной кинетики.

2. Методы определения порядка реакции: способ подстановки (аналитический и графический методы); метод Оствальда-Нойеса; определение порядка по периоду полупревращения; дифференциальный метод Вант-Гоффа; метод изолирования Оствальда и понижения порядка. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса и его вывод.	0	2	1, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 2, 4, 5, 7, 8, 9	Изучение основ формальной кинетики.
3. Кинетический анализ сложных реакций. Принцип независимости элементарных реакций. Обратимые реакции первого порядка. Параллельные реакции первого порядка. Последовательные реакции первого порядка. Механизм сложных реакций. Принцип стационарных концентраций.	0	2	1, 11, 12, 14, 15, 16, 2, 4, 5, 7, 8, 9	Изучение основ формальной кинетики.
4. Цепные реакции. Основные понятия. Классификация элементарных стадий. Неразветвленные цепные реакции: кинетика, обрыв цепей. Разветвленные цепные реакции: кинетика, механизм, верхний и нижний пределы воспламенения, их зависимость от температуры, реакции с вырожденным разветвлением цепей. Самовоспламенение. Энергетические цепи.	0	2	1, 11, 12, 15, 16, 2, 4, 7, 8, 9	Изучение кинетики неразветвленных и разветвленных цепных реакций.
Дидактическая единица: Основы теории химической кинетики.				

5. Основы теории активных столкновений. Понятие об активных столкновениях. Элементы кинетической теории газов. Расчет константы скорости химической реакции по числу столкновений. Энергия активации бимолекулярных реакций. Стерический множитель. Теория активированного комплекса (переходного состояния). Поверхность потенциальной энергии. Переходное состояние, путь и координата реакции. Вывод основного уравнения теории активированного комплекса. Свободная энергия активации. Экспериментальная энергия активации. взаимодействие двух атомов. Сравнение теории столкновений с теорией активированного комплекса.	0	2	1, 11, 12, 14, 15, 16, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9	Изучение основ теории активных столкновений. Изучение основ теории активированного комплекса.
Дидактическая единица: Кинетика реакций с нетермическим характером активации.				
6. Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии. Квантовый выход и классификация фотохимических процессов. Процессы, протекающие при фотовозбуждении молекул. Пути первичного превращения электронно-возбужденной молекулы. Кинетика флуоресценции. Вторичные процессы при фотохимических реакциях. Кинетика реакций фотопереноса протона. Различие в кинетике фотохимических и термических реакций. Основные типы фотохимических превращений.	0	2	1, 11, 12, 15, 16, 2, 4, 7, 8, 9	Изучение кинетических основ фотохимических реакций.
Дидактическая единица: Кинетика каталитических реакций.				

7. Современное определение катализа. Катализ и химическое равновесие. Факторы каталитического ускорения реакций. Взаимодействие реакционной среды и катализатора. Основные типы катализаторов и каталитических процессов. Активность, селективность и стабильность катализаторов. Кинетика гомогенных каталитических реакций. Автокаталитические реакции. Кисотно-основной гомогенный катализ. Протонодонорные свойства кислот в водных растворах. Протоноакцепторные свойства субстратов каталитических реакций. специфический кислотный катализ. Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Общий кислотный катализ. Кинетика реакций общего кислотного катализа. Специфический основной катализ. Кинетика реакций общего основного катализа. Соотношения Бренстеда.	0	2	1, 11, 15, 16, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	Изучение теоретических основ катализа. Изучение основ кислотно-основного гомогенного катализа.
---	---	---	---------------------------------------	--

8. Ферментативный катализ. Общие сведения о ферментативном катализе. Классификация ферментов и ферментативных реакций. Структурная организация ферментов. активные и адсорбционные центры ферментов. Зависимость активности ферментов от pH среды и термическая инаktivация ферментов. механизмы ферментативного катализа. Кинетика ферментативных реакций: квазистационарная кинетика, уравнение Михаэлиса-Ментен, определение кинетических параметров по экспериментальным данным. Конкурентное и неконкурентное ингибирование. Субстратное ингибирование. Гетерогенный катализ. Общие сведения о гетерогенном катализе. Состав и структура гетерогенных катализаторов. Отравление и старение катализаторов. Кислотно-основной гетерогенный катализ. Окислительно-восстановительный гетерогенный катализ.	0	2	1, 11, 14, 15, 16, 17, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	Изучение основ ферментативного катализа.
Дидактическая единица: Кинетика гетерогенных реакций.				
9. Гетерогенные реакции. Степень превращения. Влияние различных факторов на скорость реакций. Топохимические реакции. Основные уравнения, описывающие процессы топахимических реакций. Кинетическая и диффузионная области протекания реакций.	0	2	1, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 2, 4, 7, 8	Изучение основных понятий кинетики гетерогенных реакций.

Таблица 3.2

Темы лабораторных работ	Активные формы, час.	Часы	Ссылки на результаты обучения	Учебная деятельность
Семестр: 4				
Дидактическая единица: Феноменологическая кинетика.				
1. Изучение скорости разложения мурексида в кислой среде.	1	6	1, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 2, 4, 5, 7, 8, 9	Определение константы скорости разложения мурексида в кислой среде при двух температурах. Расчет энергии активации.

2. Изучение скорости реакции иодирования ацетона.	1	4	1, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 2, 4, 5, 7, 8, 9	Изучение кинетики иодирования ацетона титрометрическим. Исследование проб при двух температурах. Построение кинетических кривых, определение констант скорости при каждой температуре. Расчет энергии активации.
Дидактическая единица: Кинетика каталитических реакций.				
3. Определение кинетических параметров каталитического процесса разложения пероксида водорода.	1	4	1, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	Определение газометрическим методом скорости сложной реакции, вычисление констант равновесия первой стадии и константы скорости второй стадии, порядков реакции по пероксиду водорода и катализатору.
4. Механизм и кинетика пероксидазного окисления иодид-ионов.	1	4	1, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	Исследование кинетики окисления иодида калия пероксидом водорода в присутствии фермента пероксидазы спектрофотометрическим методом. Определение эффективных кинетических параметров ферментативной реакции: максимальной скорости и константы Михаэлиса.

Таблица 3.3

Темы практических занятий	Активные формы, час.	Часы	Ссылки на результаты обучения	Учебная деятельность
Семестр: 4				
Дидактическая единица: Феноменологическая кинетика.				
1. Основные понятия химической кинетики. Кинетика простых реакций целого порядка.	0,45	2	1, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 2, 4, 7, 8, 9	1. Решение задач с использованием закона действующих масс. 2. Вывод кинетических уравнений для реакций различного порядка.
2. Методы определения порядка реакций. Влияние температуры на скорость химической реакции.	0,45	2	1, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 2, 4, 7, 8, 9	1. Решение задач на нахождение порядка реакции с использованием интегральных и дифференциальных методов. 2. Решение задач с использованием правила Вант-Гоффа и уравнения Аррениуса.

3. Кинетика сложных реакций.	0,45	2	1, 11, 12, 14, 15, 16, 2, 4, 7, 8, 9	1. Запись кинетических уравнений и их решение для обратимых, последовательных и параллельных реакций. 2. Расчет концентраций веществ для обратимых, последовательных и параллельных реакций
4. Приближенные методы химической кинетики. Цепные реакции.	0,45	2	1, 11, 12, 15, 16, 2, 4, 7, 8, 9	1. Расчет скорости реакции с применением квазистационарного и квазиравновесного приближений. 2. Запись кинетических уравнений для цепных реакций и их упрощение с использованием приближений химической кинетики.
Дидактическая единица: Основы теории химической кинетики.				
5. Основы теории химической кинетики.	0,45	2	1, 11, 12, 15, 2, 4, 8, 9	Расчет стерического фактора, предэкспоненциального множителя и констант скорости, исходя из теории активных столкновений и теории активированного комплекса.
Дидактическая единица: Кинетика реакций с нетермическим характером активации.				
6. Фотохимические реакции.	0,45	2	1, 11, 12, 14, 16, 2, 4, 7, 8, 9	1. Запись кинетических уравнений фотохимических процессов с использованием приближенных методов химической кинетики. 2. Расчет квантового выхода фотохимической реакции.
Дидактическая единица: Кинетика каталитических реакций.				
7. Гомогенный катализ.	0,45	2	1, 12, 14, 15, 16, 17, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	Описание кинетики реакций специфического кислотного или основного катализа с использованием квазиравновесного приближения.
8. Ферментативный катализ. Гетерогенный катализ.	0,45	2	1, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 3, 4, 6, 7, 8, 9	1. Запись кинетических уравнений ферментативных реакций с применением приближенных методов химической кинетики. 2. Решение задач на нахождение максимальной скорости и константы Михаэлиса. 3. Решение задач с различными механизмами реагирования веществ в случае гетерогенного катализа.
Дидактическая единица: Кинетика гетерогенных реакций.				

9. Кинетика гетерогенных реакций.	0,4	2	1, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 2, 3, 4, 6, 7, 8	Графическое решение задач на нахождение эмпирического уравнения, описывающего процесс превращения твердого вещества. Расчет энергии активации и определение области реагирования.
-----------------------------------	-----	---	---	---

4. Самостоятельная работа обучающегося

№	Виды самостоятельной работы	Ссылки на результаты обучения	Часы на выполнение	Часы на консультации
Семестр: 4				
1	РГЗ	1, 12, 14, 15, 16, 17, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	10	3
: Тимакова Е. В. Дополнительные главы физической химии [Электронный ресурс] : электронный учебно-методический комплекс / Е. В. Тимакова ; Новосиб. гос. техн. ун-т. - Новосибирск, [2016]. - Режим доступа: http://elibrary.nstu.ru/source?bib_id=vtls000233413 . - Загл. с экрана.				
2	Подготовка к занятиям	1, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	47	6
, подробная информация приведена в приложениях №4 №5 : Тимакова Е. В. Дополнительные главы физической химии [Электронный ресурс] : электронный учебно-методический комплекс / Е. В. Тимакова ; Новосиб. гос. техн. ун-т. - Новосибирск, [2016]. - Режим доступа: http://elibrary.nstu.ru/source?bib_id=vtls000233413 . - Загл. с экрана.				
3	Подготовка к аттестации	1, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	20	2
, подробная информация приведена в приложениях №4 №5 : Тимакова Е. В. Дополнительные главы физической химии [Электронный ресурс] : электронный учебно-методический комплекс / Е. В. Тимакова ; Новосиб. гос. техн. ун-т. - Новосибирск, [2016]. - Режим доступа: http://elibrary.nstu.ru/source?bib_id=vtls000233413 . - Загл. с экрана.				

5. Технология обучения

Для организации и контроля самостоятельной работы обучающихся, а также проведения консультаций применяются информационно-коммуникационные технологии (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Деятельность	Информационно-коммуникационные технологии
Информирование	e-mail; Среда электронного обучения НГТУ
Консультирование	e-mail; Социальные сети; Среда электронного обучения НГТУ
Контроль	Среда электронного обучения НГТУ
Размещение учебных материалов	Среда электронного обучения НГТУ; ЭБС

Таблица 5.2

Активные и интерактивные формы проведения занятий

№	Наименование активных форм	Коды формируемых компетенций
1	Дискуссия	ПК.16;
Формируемые умения: у9. уметь использовать методы кинетического анализа для выполнения расчётов основных показателей процесса		
Краткое описание применения: Обсуждение в дискуссионной форме полученных экспериментальных результатов и их интерпретация. Обсуждение применяемых теоретических основ и законов для решения задач и обработки экспериментальных данных.		

6. Правила аттестации обучающихся по учебной дисциплине

Для аттестации обучающихся по дисциплине используется балльно-рейтинговая система (БРС), позволяющая выставять оценки по традиционной шкале и 15-уровневой ECTS.

Краткая информация о БРС приведена в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Оцениваемые виды деятельности обучающихся	Мин. балл	Максимальный балл
Семестр: 4		
Подготовка к занятиям:	10	20
Контролирующие материалы (Задачи) приводятся в "Тимакова Е. В. Дополнительные главы физической химии [Электронный ресурс] : электронный учебно-методический комплекс / Е. В. Тимакова ; Новосиб. гос. техн. ун-т. - Новосибирск, [2016]. - Режим доступа: http://elibrary.nstu.ru/source?bib_id=vtls000233413 . - Загл. с экрана."		
Лабораторная:	15	30
Контролирующие материалы (список вопросов) приводятся в "Тимакова Е. В. Дополнительные главы физической химии [Электронный ресурс] : электронный учебно-методический комплекс / Е. В. Тимакова ; Новосиб. гос. техн. ун-т. - Новосибирск, [2016]. - Режим доступа: http://elibrary.nstu.ru/source?bib_id=vtls000233413 . - Загл. с экрана."		
РГЗ:	5	10
Контролирующие материалы (Индивидуальные расчетные задания) приводятся в "Тимакова Е. В. Дополнительные главы физической химии [Электронный ресурс] : электронный учебно-методический комплекс / Е. В. Тимакова ; Новосиб. гос. техн. ун-т. - Новосибирск, [2016]. - Режим доступа: http://elibrary.nstu.ru/source?bib_id=vtls000233413 . - Загл. с экрана."		
Экзамен:	20	40
Контролирующие материалы (Задачи список вопросов) приводятся в "Тимакова Е. В. Дополнительные главы физической химии [Электронный ресурс] : электронный учебно-методический комплекс / Е. В. Тимакова ; Новосиб. гос. техн. ун-т. - Новосибирск, [2016]. - Режим доступа: http://elibrary.nstu.ru/source?bib_id=vtls000233413 . - Загл. с экрана."		

В таблице 6.2 представлено соответствие форм контроля заявляемым требованиям к результатам освоения дисциплины.

Таблица 6.2

Коды компетенций ФГОС	Результаты обучения	Формы контроля		
		Защита ЛР	Защита РГЗ	Экзамен
ОПК.3	35. знать основы формальной кинетики и теории катализа	+	+	+
	у2. уметь устанавливать взаимосвязь фундаментальных законов химии с физико-химическими явлениями для объяснения и прогнозирования направления химических превращений	+	+	+

ПК.16	у9. уметь использовать методы кинетического анализа для выполнения расчётов основных показателей процесса	+	+	+
--------------	---	---	---	---

Фонд оценочных средств по дисциплине представлен в приложении № 1 к рабочей программе.

7. Литература

Основная литература

1. Жуков Б. Д. Физическая химия : краткий курс : [учебное пособие] / Б. Д. Жуков. - Новосибирск, 2010. - 351 с. : ил., табл.. - Режим доступа: http://www.ciu.nstu.ru/fulltext/textbooks/2010/2010_zukov.pdf
2. Еремин В. В. Основы общей и физической химии : [учебное пособие для вузов по дисциплине "Химия", по направлению подготовки ВПО 011200] / В. В. Еремин, А. Я. Борщевский. - Долгопрудный, 2012. - 847 с. : ил., табл.

Дополнительная литература

1. Байрамов В. М. Основы химической кинетики и катализа : учебное пособие / В. М. Байрамов ; под ред. В. В. Лунина. - М., 2003. - 251, [1] с. : ил.
2. Байрамов В. М. Химическая кинетика и катализ. Примеры и задачи с решениями : учебное пособие / В. М. Байрамов. - М., 2003. - 319 с. : ил., табл.
3. Пурмаль А. П. А, Б, В... химической кинетики : учебник для вузов : [для студентов химических факультетов университетов, по специальности 011000 "Химия" и направлению 510500 "Химия"] / А. П. Пурмаль. - М., 2004. - 277 с. : ил.
4. Паутов В. Н. Краткий курс физической химии. Ч. 4 : [учебное пособие] / В. Н. Паутов ; Новосиб. гос. техн. ун-т. - Новосибирск, 2003. - 132 с. : ил.. - Режим доступа: http://elibrary.nstu.ru/source?bib_id=vtls000028758

Интернет-ресурсы

1. ЭБС НГТУ : <http://elibrary.nstu.ru/>
2. ЭБС «Издательство Лань» : <https://e.lanbook.com/>
3. ЭБС IPRbooks : <http://www.iprbookshop.ru/>
4. ЭБС "Znanium.com" : <http://znanium.com/>
5. :

8. Методическое и программное обеспечение

8.1 Методическое обеспечение

1. Тимакова Е. В. Физическая химия [Электронный ресурс] : электронный учебно-методический комплекс [для студентов МТФ очной формы обучения специальности 240802] / Е. В. Тимакова ; Новосиб. гос. техн. ун-т. - Новосибирск, [2013]. - Режим доступа: http://elibrary.nstu.ru/source?bib_id=vtls000180001. - Загл. с экрана.
2. Тимакова Е. В. Дополнительные главы физической химии [Электронный ресурс] : электронный учебно-методический комплекс / Е. В. Тимакова ; Новосиб. гос. техн. ун-т. - Новосибирск, [2016]. - Режим доступа: http://elibrary.nstu.ru/source?bib_id=vtls000233413. - Загл. с экрана.

8.2 Специализированное программное обеспечение

- 1 Office
- 2 MathCAD

9. Материально-техническое обеспечение

Презентационное оборудование

№	Наименование	Назначение
1	Презентационное оборудование (мультимедиа-проектор, экран, компьютер для управления)	Применяется для демонстрации лекционного материала.

Лабораторный стенд

№	Наименование	Назначение
1	Спектрофотометр Экохим ПЭ-5300ВИ	Используется для определения оптической плотности растворов при выполнении лабораторной работы.
2	термостат	Используется для термостатирования изучаемых систем при выполнении лабораторной работы.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Новосибирский государственный технический университет»

Кафедра химии и химической технологии

“УТВЕРЖДАЮ”
ДЕКАН МТФ
к.т.н., доцент В.В. Янпольский
“ ” _____ г.

ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Дополнительные главы физической химии

Образовательная программа: 18.03.01 Химическая технология, профиль: Химические технологии функциональных материалов

1. Обобщенная структура фонда оценочных средств учебной дисциплины

Таблица 1.

Формируемые компетенции	Показатели сформированности компетенций (знания, умения, навыки)	Темы	Этапы оценки компетенций	
			Мероприятия текущего контроля (курсовой проект, РГЗ(Р) и др.)	Промежуточная аттестация (экзамен, зачет)
ОПК.3 готовность использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире	35. знать основы формальной кинетики и теории катализа	Кинетический анализ сложных реакций. Принцип независимости элементарных реакций. Обратимые реакции первого порядка. Параллельные реакции первого порядка. Последовательные реакции первого порядка. Механизм сложных реакций. Принцип стационарных концентраций.	Лабораторная работа: теор. вопросы 9–15 РГЗ (задание 5) Письменная работа № 2 (задание 3)	Экзамен (тест, вопрос 4, 5).
		Методы определения порядка реакции: способ подстановки (аналитический и графический методы); метод Оствальда-Нойеса; определение порядка по периоду полупревращения; дифференциальный метод Вант-Гоффа; метод изолирования Оствальда и понижения порядка. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса и его вывод.	Лабораторная работа: теор. вопросы 2–8 РГЗ (задание 4) Письменная работа № 2 (задание 1, 2)	Экзамен (тест, вопрос 3).
		Основы теории активных столкновений. Понятие об активных столкновениях. Элементы кинетической теории газов. Расчет константы скорости химической реакции по числу столкновений. Энергия активации бимолекулярных реакций. Стерический множитель. Теория активированного комплекса (переходного состояния). Поверхность потенциальной энергии. Переходное состояние, путь и координата реакции. Вывод основного уравнения теории активированного комплекса. Свободная энергия активации. Экспериментальная энергия активации. Взаимодействие двух атомов. Сравнение теории столкновений с теорией активированного комплекса.	Лабораторная работа: теор. вопросы 19–20 РГЗ (задание 3) Письменная работа № 4 (задание 1, 2)	Экзамен (тест, вопрос 7, 8).
		Современное определение катализа. Катализ и химическое равновесие. Факторы каталитического	Лабораторная работа: теор. вопросы 23–25 РГЗ (задание 6)	Экзамен (тест, вопрос 9, 10).

	ускорения реакций. Взаимодействие реакционной среды и катализатора. Основные типы катализаторов и каталитических процессов. Активность, селективность и стабильность катализаторов. Кинетика гомогенных каталитических реакций. Автокаталитические реакции. Кислотно-основной гомогенный катализ. Протонодонорные свойства кислот в водных растворах. Протоноакцепторные свойства субстратов каталитических реакций. Специфический кислотный катализ. Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Общий кислотный катализ. Кинетика реакций общего кислотного катализа. Специфический основной катализ. Кинетика реакций общего основного катализа. Соотношения Бренстеда.		
	Ферментативный катализ. Общие сведения о ферментативном катализе. Классификация ферментов и ферментативных реакций. Структурная организация ферментов. активные и адсорбционные центры ферментов. Зависимость активности ферментов от pH среды и термическая инаktivация ферментов. механизмы ферментативного катализа. Кинетика ферментативных реакций: квазистационарная кинетика, уравнение Михаэлиса-Ментен, определение кинетических параметров по экспериментальным данным. Конкурентное и неконкурентное ингибирование. Субстратное ингибирование. Гетерогенный катализ. Общие сведения о гетерогенном катализе. Состав и структура гетерогенных катализаторов. Отравление и старение катализаторов. Кислотно-основной гетерогенный катализ. Окислительно-восстановительный гетерогенный катализ.	Лабораторная работа: теор. вопросы 26, 27, 29, 30 РГЗ (задание 6, 7)	Экзамен (тест, вопрос 10).
	Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии. Квантовый выход и классификация фотохимических процессов. Процессы, протекающие при фотовозбуждении молекул.	Лабораторная работа: теор. вопросы 21–22 Письменная работа № 3 (задание 2)	Экзамен (тест, вопрос 6).

		Пути первичного превращения электронно-возбужденной молекулы. Кинетика флуоресценции. Вторичные процессы при фотохимических реакциях. Кинетика реакций фотопереноса протона. Различие в кинетике фотохимических и термических реакций. Основные типы фотохимических превращений.		
		Химическая кинетика как раздел физической химии. Скорость химической реакции. Простые и сложные реакции. Элементарные реакции. Молекулярность и порядок реакции. Закон действующих масс. Кинетический анализ простых необратимых реакций: реакции нулевого, первого, второго, третьего и n-го порядков.	Лабораторная работа: теор. вопросы 1–6 РГЗ (задание 1, 2) Письменная работа № 1 (задание 1–3)	Экзамен (тест, вопрос 1–3).
		Цепные реакции. Основные понятия. Классификация элементарных стадий. Неразветвленные цепные реакции: кинетика, обрыв цепей. Разветвленные цепные реакции: кинетика, механизм, верхний и нижний пределы воспламенения, их зависимость от температуры, реакции с вырожденным разветвлением цепей. Самовоспламенение. Энергетические цепи.	Лабораторная работа: теор. вопросы 16–18 Письменная работа № 3 (задание 1)	Экзамен (тест, вопрос 6).
		Гетерогенные реакции. Степень превращения. Влияние различных факторов на скорость реакций. Топохимические реакции. Основные уравнения, описывающие процессы топахимических реакций. Кинетическая и диффузионная области протекания реакций.	РГЗ (задание 8)	
ОПК.3	у2. уметь устанавливать взаимосвязь фундаментальных законов химии с физико-химическими явлениями для объяснения и прогнозирования направления химических превращений	Кинетический анализ сложных реакций. Принцип независимости элементарных реакций. Обратимые реакции первого порядка. Параллельные реакции первого порядка. Последовательные реакции первого порядка. Механизм сложных реакций. Принцип стационарных концентраций.	Лабораторная работа: теор. вопросы 9–15 РГЗ (задание 5) Письменная работа № 2 (задание 3)	Экзамен (тест, вопрос 4, 5).
		Методы определения порядка реакции: способ подстановки (аналитический и графический методы); метод Оствальда-Нойеса; определение порядка	Лабораторная работа: теор. вопросы 2–8 РГЗ (задание 4) Письменная работа № 2	Экзамен (тест, вопрос 3).

	по периоду полупревращения; дифференциальный метод Вант-Гоффа; метод изолирования Оствальда и понижения порядка. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса и его вывод.	(задание 1, 2)	
	Основы теории активных столкновений. Понятие об активных столкновениях. Элементы кинетической теории газов. Расчет константы скорости химической реакции по числу столкновений. Энергия активации бимолекулярных реакций. Стерический множитель. Теория активированного комплекса (переходного состояния). Поверхность потенциальной энергии. Переходное состояние, путь и координата реакции. Вывод основного уравнения теории активированного комплекса. Свободная энергия активации. Экспериментальная энергия активации. взаимодействие двух атомов. Сравнение теории столкновений с теорией активированного комплекса.	Лабораторная работа: теор. вопросы 19–20 РГЗ (задание 3) Письменная работа № 4 (задание 1, 2)	Экзамен (тест, вопрос 7, 8).
	Современное определение катализа. Катализ и химическое равновесие. Факторы каталитического ускорения реакций. Взаимодействие реакционной среды и катализатора. Основные типы катализаторов и каталитических процессов. Активность, селективность и стабильность катализаторов. Кинетика гомогенных каталитических реакций. Автокаталитические реакции. Кислотно-основной гомогенный катализ. Протонодонорные свойства кислот в водных растворах. Протоноакцепторные свойства субстратов каталитических реакций. специфический кислотный катализ. Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Общий кислотный катализ. Кинетика реакций общего кислотного катализа. Специфический основной катализ. Кинетика реакций общего основного катализа. Соотношения Бренстеда.	Лабораторная работа: теор. вопросы 23–25 РГЗ (задание 6)	Экзамен (тест, вопрос 9, 10).

	Ферментативный катализ. Общие сведения о ферментативном катализе. Классификация ферментов и ферментативных реакций. Структурная организация ферментов. активные и адсорбционные центры ферментов. Зависимость активности ферментов от pH среды и термическая инаktivация ферментов. механизмы ферментативного катализа. Кинетика ферментативных реакций: квазистационарная кинетика, уравнение Михаэлиса-Ментен, определение кинетических параметров по экспериментальным данным. Конкурентное и неконкурентное ингибирование. Субстратное ингибирование. Гетерогенный катализ. Общие сведения о гетерогенном катализе. Состав и структура гетерогенных катализаторов. Отравление и старение катализаторов. Кислотно-основной гетерогенный катализ. Окислительно-восстановительный гетерогенный катализ.	Лабораторная работа: теор. вопросы 26, 27, 29, 30 РГЗ (задание 6, 7)	Экзамен (тест, вопрос 10).
	Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии. Квантовый выход и классификация фотохимических процессов. Процессы, протекающие при фотовозбуждении молекул. Пути первичного превращения электронно-возбужденной молекулы. Кинетика флуоресценции. Вторичные процессы при фотохимических реакциях. Кинетика реакций фотопереноса протона. Различие в кинетике фотохимических и термических реакций. Основные типы фотохимических превращений.	Лабораторная работа: теор. вопросы 21–22 Письменная работа № 3 (задание 2)	Экзамен (тест, вопрос 6).
	Химическая кинетика как раздел физической химии. Скорость химической реакции. Простые и сложные реакции. Элементарные реакции. Молекулярность и порядок реакции. Закон действующих масс. Кинетический анализ простых необратимых реакций: реакции нулевого, первого, второго, третьего и n-го порядков.	Лабораторная работа: теор. вопросы 1–6 РГЗ (задание 1, 2) Письменная работа № 1 (задание 1–3)	Экзамен (тест, вопрос 1–3).

		Цепные реакции. Основные понятия. Классификация элементарных стадий. Неразветвленные цепные реакции: кинетика, обрыв цепей. Разветвленные цепные реакции: кинетика, механизм, верхний и нижний пределы воспламенения, их зависимость от температуры, реакции с вырожденным разветвлением цепей. Самовоспламенение. Энергетические цепи.	Лабораторная работа: теор. вопросы 16–18 Письменная работа № 3 (задание 1)	Экзамен (тест, вопрос 6).
		Гетерогенные реакции. Степень превращения. Влияние различных факторов на скорость реакций. Топохимические реакции. Основные уравнения, описывающие процессы топахимических реакций. Кинетическая и диффузионная области протекания реакций.	РГЗ (задание 8)	
ПК.16/НИ способность планировать и проводить физические и химические эксперименты, проводить обработку их результатов и оценивать погрешности, выдвигать гипотезы и устанавливать границы их применения, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования	у9. уметь использовать методы кинетического анализа для выполнения расчётов основных показателей процесса	Кинетический анализ сложных реакций. Принцип независимости элементарных реакций. Обратимые реакции первого порядка. Параллельные реакции первого порядка. Последовательные реакции первого порядка. Механизм сложных реакций. Принцип стационарных концентраций.	Лабораторная работа: теор. вопросы 9–15 РГЗ (задание 5) Письменная работа № 2 (задание 3)	Экзамен (тест, вопрос 4, 5).
		Методы определения порядка реакции: способ подстановки (аналитический и графический методы); метод Оствальда-Нойеса; определение порядка по периоду полупревращения; дифференциальный метод Вант-Гоффа; метод изолирования Оствальда и понижения порядка. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса и его вывод.	Лабораторная работа: теор. вопросы 2–8 РГЗ (задание 4) Письменная работа № 2 (задание 1, 2)	Экзамен (тест, вопрос 3).
		Основы теории активных столкновений. Понятие об активных столкновениях. Элементы кинетической теории газов. Расчет константы скорости химической реакции по числу столкновений. Энергия активации бимолекулярных реакций. Стерический множитель. Теория активированного комплекса (переходного состояния). Поверхность потенциальной энергии. Переходное состояние, путь и координата реакции. Вывод основного уравнения теории	Лабораторная работа: теор. вопросы 19–20 РГЗ (задание 3) Письменная работа № 4 (задание 1, 2)	Экзамен (тест, вопрос 7, 8).

		активированного комплекса. Свободная энергия активации. Экспериментальная энергия активации. взаимодействие двух атомов. Сравнение теории столкновений с теорией активированного комплекса.		
		Современное определение катализа. Катализ и химическое равновесие. Факторы каталитического ускорения реакций. Взаимодействие реакционной среды и катализатора. Основные типы катализаторов и каталитических процессов. Активность, селективность и стабильность катализаторов. Кинетика гомогенных каталитических реакций. Автокаталитические реакции. Кислотно-основной гомогенный катализ. Протонодонорные свойства кислот в водных растворах. Протоноакцепторные свойства субстратов каталитических реакций. специфический кислотный катализ. Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Общий кислотный катализ. Кинетика реакций общего кислотного катализа. Специфический основной катализ. Кинетика реакций общего основного катализа. Соотношения Бренстеда.	Лабораторная работа: теор. вопросы 23–25 РГЗ (задание 6)	Экзамен (тест, вопрос 9, 10).
		Ферментативный катализ. Общие сведения о ферментативном катализе. Классификация ферментов и ферментативных реакций. Структурная организация ферментов. активные и адсорбционные центры ферментов. Зависимость активности ферментов от pH среды и термическая инаktivация ферментов. механизмы ферментативного катализа. Кинетика ферментативных реакций: квазистационарная кинетика, уравнение Михаэлиса-Ментен, определение кинетических параметров по экспериментальным данным. Конкурентное и неконкурентное ингибирование. Субстратное ингибирование. Гетерогенный катализ. Общие сведения о гетерогенном катализе. Состав и структура гетерогенных катализаторов. Отравление и старение катализаторов.	Лабораторная работа: теор. вопросы 26, 27, 29, 30 РГЗ (задание 6, 7)	Экзамен (тест, вопрос 10).

	Кисотно-основной гетерогенный катализ. Окислительно-восстановительный гетерогенный катализ.		
	Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии. Квантовый выход и классификация фотохимических процессов. Процессы, протекающие при фотовозбуждении молекул. Пути первичного превращения электронно-возбужденной молекулы. Кинетика флуоресценции. Вторичные процессы при фотохимических реакциях. Кинетика реакций фотопереноса протона. Различие в кинетике фотохимических и термических реакций. Основные типы фотохимических превращений.	Лабораторная работа: теор. вопросы 21–22 Письменная работа № 3 (задание 2)	Экзамен (тест, вопрос 6).
	Химическая кинетика как раздел физической химии. Скорость химической реакции. Простые и сложные реакции. Элементарные реакции. Молекулярность и порядок реакции. Закон действующих масс. Кинетический анализ простых необратимых реакций: реакции нулевого, первого, второго, третьего и n-го порядков.	Лабораторная работа: теор. вопросы 1–6 РГЗ (задание 1, 2) Письменная работа № 1 (задание 1–3)	Экзамен (тест, вопрос 1–3).
	Цепные реакции. Основные понятия. Классификация элементарных стадий. Неразветвленные цепные реакции: кинетика, обрыв цепей. Разветвленные цепные реакции: кинетика, механизм, верхний и нижний пределы воспламенения, их зависимость от температуры, реакции с вырожденным разветвлением цепей. Самовоспламенение. Энергетические цепи.	Лабораторная работа: теор. вопросы 16–18 Письменная работа № 3 (задание 1)	Экзамен (тест, вопрос 6).
	Гетерогенные реакции. Степень превращения. Влияние различных факторов на скорость реакций. Топохимические реакции. Основные уравнения, описывающие процессы топахимических реакций. Кинетическая и диффузионная области протекания реакций.	РГЗ (задание 8)	

2. Методика оценки этапов формирования компетенций в рамках дисциплины.

Промежуточная аттестация по дисциплине проводится в 4 семестре - в форме экзамена, который направлен на оценку сформированности компетенций ОПК.3, ПК.16/НИ.

Экзамен проводится в письменной форме по тестам, диапазон вопросов и критерии оценки приведены в паспорте экзаменационного билета.

Кроме того, сформированность компетенций проверяется при проведении мероприятий текущего контроля, указанных в таблице раздела 1. К ним относится подготовка в письменном виде теоретического материала студентами к лабораторной работе по предлагаемым теоретическим вопросам, на которой в дискуссионной форме проходит их обсуждение с преподавателем. Диапазон предлагаемых вопросов прилагается в Приложении 1, критерии их оценки прилагаются ниже. Также в качестве мероприятий текущего контроля предусмотрено проведение 4 письменных проверочных работ по изученным дидактическим единицам курса, форма и критерии оценки которых прилагаются ниже. Диапазон заданий прилагается в Приложении 2.

Обязательным этапом текущей аттестации в 4 семестре является расчетно-графическое задание (работа) (РГЗ(Р)). Требования к выполнению РГЗ(Р), состав и правила оценки сформулированы в паспорте РГЗ(Р).

Общие правила выставления оценки по дисциплине определяются балльно-рейтинговой системой, приведенной в рабочей программе дисциплины.

Для получения допуска к экзамену студент обязан выполнить все предусмотренные рабочей программой виды учебной деятельности в семестре и набрать минимальное число баллов (не менее 50 %). Необходимое количество баллов для допуска к промежуточной аттестации (экзамену) складываются из полученных за ответы на теоретические вопросы на лабораторных работах и оценок за письменные работы, а также за выполнение РГЗ. Максимально возможное число баллов за текущую аттестацию составляет – 60.

Критерии оценки теоретических вопросов

Каждый теоретический вопрос оценивается 1 баллом.

- **Неудовлетворительный** уровень ответов на теоретические вопросы не отвечает большинству требований компетенций ОПК.3; ПК.16/НИ; теоретическое содержание курса не освоено, пробелы носят существенный характер; студент не знает основные определения и закономерности изучаемых процессов; ответы на вопросы соответствуют уровню ниже 15 баллов;
- **пороговый** уровень ответов на теоретические вопросы отвечает большинству требований компетенций ОПК.3; ПК.16/НИ; теоретическое содержание курса освоено частично, но пробелы не носят существенного характера; студент дает основные определения; знает основные закономерности изучаемых процессов; ответы на вопросы соответствуют уровню 15–19 баллов;
- **базовый** уровень ответов на теоретические вопросы отвечает всем основным требованиям компетенций ОПК.3; ПК.16/НИ; теоретическое содержание курса освоено полностью, без пробелов; студент дает все определения; знает все закономерности изучаемых процессов; но их использование для описания наблюдаемых явлений недостаточно обоснованно; ответы на вопросы соответствуют уровню 20–25 баллов;
- **продвинутый** уровень ответов на теоретические вопросы отвечает всем требованиям компетенций ОПК.3; ПК.16/НИ; теоретическое содержание курса освоено полностью, без

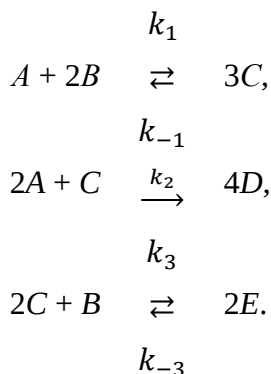
пробелов; студент дает все определения; знает все закономерности изучаемых процессов и правильно применяет их для описания наблюдаемых явлений; ответы на вопросы соответствуют уровню 26–30 баллам.

Формы проверочных письменных работ для текущей аттестации

по дисциплине дополнительные главы физической химии, 4 семестр
(наименование дисциплины)

Письменная работа № 1. Дидактическая единица: «Феноменологическая кинетика»

1. Напишите систему кинетических уравнений для реакции, протекающей по механизму:



2. В некоторый момент времени скорость сгорания циклогексана в избытке кислорода равна $0,350 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равны скорость образования CO_2 и скорость расходования кислорода в этот момент?

3. Константа скорости газовой реакции второго порядка при 25°C равна $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равна эта константа, если кинетическое уравнение выражено через давление в Па?

Письменная работа № 2. Дидактическая единица: «Феноменологическая кинетика»

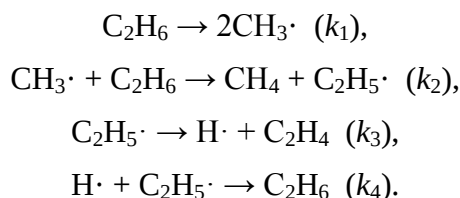
1. Для ^{235}U период полураспада равен $7,13 \cdot 10^8$ лет. Рассчитайте константу скорости этого процесса и определите, за сколько лет содержание ^{235}U в образце уменьшится на 5 %.

2. Для реакции $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ константа скорости при температуре $298,2 \text{ K}$ равна $0,765 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при температуре $328,2 \text{ K}$ равна $35,5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре $313,2 \text{ K}$.

3. Константа скорости прямой реакции $\text{NH}_4\text{SCN} \rightleftharpoons (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ при 25°C равна $7,66 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$. Константа равновесия при этой температуре равна 1,30. В начальный момент времени присутствует только роданид аммония. Определите время, за которое прореагирует 40% исходного вещества.

Письменная работа № 3. Дидактическая единица: «Кинетика реакций с нетермическим характером активации»

1. Дана кинетическая схема дегидрирования этана:



Используя приближение стационарных концентраций, получите выражение для скорости

образования этилена.

2. Морские водоросли поглощали свет со средней длиной волны 550 нм и мощностью 10 Вт в течение 100 с. За это время образовалось $5,75 \cdot 10^{-4}$ моль O_2 . Рассчитайте квантовый выход образования кислорода.

Письменная работа № 4. Дидактическая единица: «Основы теории химической кинетики»

Зависимость константы скорости от температуры

для реакции $H_2 + I_2 \xrightarrow{k} 2HI$ описывается

уравнением $k = 1,56 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-78278,6/RT)$ дм³/(моль·с).

1. Приняв эффективный диаметр молекул равным $1,704 \cdot 10^{-8}$ см, рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 700$ К и оцените стерический фактор P .
2. Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте энтальпию и энтропию активации этой реакции при 700 К и $p = 1$ атм.

Критерии оценки

Каждая работа оценивается 5 баллами. Максимальное количество баллов за письменные работы – 20.

- Работы считаются выполненными на уровне **ниже порогового** и не отвечают большинству требований компетенций ОПК.3; ПК.16/НИ; если теоретическое содержание курса освоено частично, пробелы носят существенный характер; студент не дает основные определения; и не знает основные закономерности изучаемых процессов; при решении задач использован неправильный теоретический материал и не представлены аналитические решения задач, общая оценка за письменные работы составляет менее 10 баллов. Количество баллов за каждую работу составляет менее 50 %.
- Работы считаются выполненными **на пороговом** уровне, отвечающему большинству требований компетенций ОПК.3; ПК.16/НИ; если теоретическое содержание курса освоено частично, но пробелы не носят существенного характера. Студент дает основные определения; знает основные закономерности изучаемых процессов; при решении задач использован правильный теоретический материал, выведены правильные формулы для аналитического решения задач, оценка составляет 10–14 баллов. Количество баллов за каждую работу составляет не менее 50 %.
- Работы считаются выполненными **на базовом** уровне, отвечающем всем основным требованиям компетенций ОПК.3; ПК.16/НИ; если теоретическое содержание курса освоено полностью, без пробелов; студент дает все определения; знает все закономерности изучаемых процессов; при решении задач использован правильный теоретический материал, выведены правильные формулы для аналитического решения задач, при этом проведенные по ним расчеты содержат ошибки, но незначительные, например, расчетные, общая оценка за письменные работы составляет 15–17 баллов. Количество баллов за каждую работу составляет не менее 74 %.
- Работы считаются выполненными **на продвинутом** уровне, отвечающем всем требованиям компетенций ОПК.3; ПК.16/НИ; если теоретическое содержание курса освоено полностью, без пробелов; студент дает все определения; знает все закономерности изучаемых процессов и правильно применяет их для описания наблюдаемых явлений; при решении

задач использован правильный теоретический материал, выведены правильные формулы для аналитического решения задач, а проведенные по ним вычисления выполнены без ошибок, общая оценка за письменные работы составляет 18–20 баллов. Количество баллов за каждую работу составляет не менее 87 %.

Студенту, получившему максимальное суммарное число баллов (52 и более) в результате текущей аттестации, преподаватель вправе выставить общую оценку «отлично» без проведения процедуры промежуточной аттестации.

Если студент в течение семестра по итогам текущей аттестации не набрал минимального количества баллов (30 баллов), то он не допускается к экзамену во время зачетно-экзаменационной сессии и ему предлагается изучить дисциплину повторно (частично или полностью) на платной основе. В этом случае не отменяются правила аттестации по курсу и для допуска к экзамену необходимо набрать минимальное количество баллов.

Общая характеристика уровней освоения компетенций.

На основании приведенных далее критериев можно сделать общий вывод о сформированности компетенций ОПК.3, ПК.16/НИ, за которые отвечает дисциплина, на разных уровнях.

Ниже порогового. Уровень выполнения работ не отвечает большинству основных требований компетенций ОПК.3, ПК.16/НИ, теоретическое содержание курса освоено частично, пробелы могут носить существенный характер, необходимые практические навыки работы с освоенным материалом сформированы не достаточно, большинство предусмотренных программой обучения учебных заданий не выполнены или выполнены с существенными ошибками. Общий уровень выполнения заданий составляет менее 50 %.

Пороговый. Уровень выполнения работ отвечает большинству основных требований компетенций ОПК.3, ПК.16/НИ, теоретическое содержание курса освоено частично, но пробелы не носят существенного характера, необходимые практические навыки работы с освоенным материалом в основном сформированы, большинство предусмотренных программой обучения учебных заданий выполнено, некоторые виды заданий выполнены с ошибками. Общий уровень выполнения заданий составляет 50–73 %.

Базовый. Уровень выполнения работ отвечает всем основным требованиям компетенций ОПК.3, ПК.16/НИ, теоретическое содержание курса освоено полностью, без пробелов, некоторые практические навыки работы с освоенным материалом сформированы недостаточно, все предусмотренные программой обучения учебные задания выполнены, качество выполнения ни одного из них не оценено минимальным числом баллов, некоторые из выполненных заданий, возможно, содержат ошибки. Общий уровень выполнения заданий составляет 74–86 %.

Продвинутый. Уровень выполнения работ отвечает всем требованиям компетенций ОПК.3, ПК.16/НИ, теоретическое содержание курса освоено полностью, без пробелов, необходимые практические навыки работы с освоенным материалом сформированы, все предусмотренные программой обучения учебные задания выполнены, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к максимальному. Общий уровень выполнения заданий составляет 87–100 %.

Паспорт экзамена

по дисциплине «Дополнительные главы физической химии», 4 семестр

1. Методика оценки

Экзамен проводится в письменной форме, по тестам, состоящим из 10 вопросов. Тестовые задания включают следующие типы вопросов: множественный, соответствие, числовой.

Вопросы 1–5 включают в себя задания по дидактической единице курса «Феноменологическая кинетика».

Вопросы 7, 8 – по дидактической единице курса «Основы теории химической».

Вопрос 6 – по дидактической единице курса «Кинетика реакций с нетермическим характером активации».

Вопросы 9, 10 – по дидактической единице курса «Кинетика каталитических реакций».

Задания общим списком приведены в Приложении 2.

На выполнение тестовых заданий отводится 90 минут. Ответы на задания, требующие расчетов, подтверждаются в письменной экзаменационной работе.

В случае если студент набирает пограничное число баллов (суммарно по результатам текущей и промежуточной аттестаций), то преподаватель вправе задавать студенту дополнительные вопросы из общего перечня (Приложение 1).

При выполнении заданий теста оцениваемыми параметрами являются правильность выбора ответа и теоретического материала, используемого для решения задачи; правильность полученных величин и знание их размерностей.

При ответе на теоретические вопросы оцениваемыми параметрами является знание основных понятий и величин химической кинетики, размерностей и взаимосвязей между величинами; умение правильно давать кинетическое описание предлагаемых процессов, а также аналитических и графических методов химической кинетики и ее теорий.

Пример теста для экзамена

Вариант 1

1. В некоторый момент времени скорость сгорания циклогексана в избытке кислорода равна $0,350 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равны скорость образования CO_2 и скорость расходования кислорода в этот момент?

- ☐ 1. все скорости равны;
- ☐ 2. $2,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $3,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;
- ☐ 3. $0,058 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $0,039 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;
- ☐ 4. $0,48 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $0,32 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

2. Реакция разложения азотной кислоты описывается следующими кинетическими

уравнениями:

$$\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = -k_1[\text{HNO}_3] + k_2[\text{HO}][\text{NO}_2] - k_3[\text{HO}][\text{HNO}_3],$$

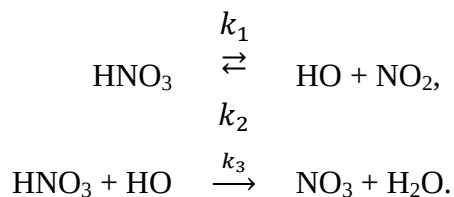
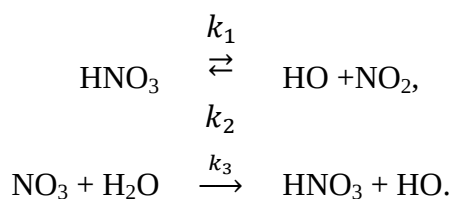
$$\frac{d[\text{HO}]}{dt} = k_1[\text{HNO}_3] - k_2[\text{HO}][\text{NO}_2] - k_3[\text{HO}][\text{HNO}_3],$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_3[\text{HO}][\text{HNO}_3].$$

Тогда механизм реакции:

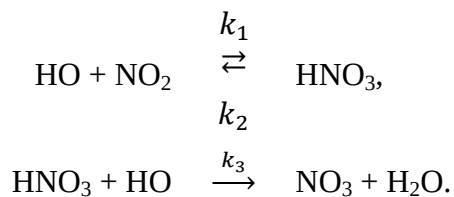
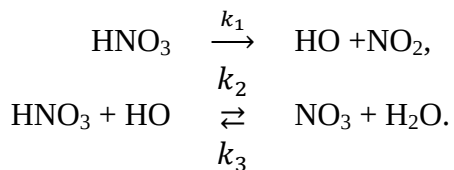
□ 1.

□ 3.



□ 2.

□ 4.



3. Гидролиз некоторого гормона – реакция первого порядка с константой скорости 0,125 лет⁻¹.

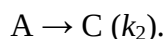
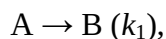
□ 1. 0,125 лет.

□ 2. 8 лет.

□ 3. 0,0625 лет.

□ 4. 5,55 лет.

4. В системе протекают две параллельные реакции:



Выход вещества В равен 63 %, а время превращения А на 1/3 равно 7 мин. Для нахождения k_1 и k_2 следует решить следующую систему уравнений:

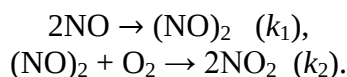
□ 1. $k_1 / k_2 = 63 / 37$; $(k_1 + k_2) = 0,058$.

□ 2. $k_1 / k_2 = 63 / 37$; $(k_1 + k_2) = 0,099$.

□ 3. $k_1 / k_2 = 63 / 37$; $(k_1 + k_2) = 0,693$.

□ 4. $k_1 / k_2 = 63 / 37$; $(k_1 + k_2) = 17,2$.

5. Для тримолекулярной реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ предложен следующий механизм:



Уравнение для скорости образования NO_2 с использованием метода квазистационарных концентраций имеет вид:

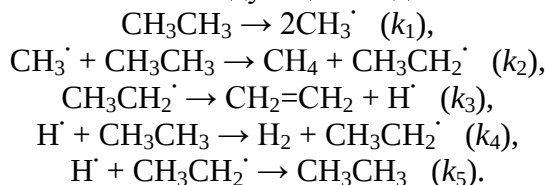
☐ 1. $-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2k_1[\text{NO}_2].$

☐ 2. $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2k_1[\text{NO}_2]^2.$

☐ 3. $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2k_1[\text{NO}_2].$

☐ 4. $-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}_2]^2.$

6. Реакцию радикального дегидрирования этана можно описать с помощью механизма Райса–Герцфельда, который включает следующие стадии:



Основываясь на предложенном механизме, верно следующее утверждение:

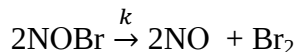
☐ 1. Стадия инициирования цепи (1) осуществляется фотохимически.

☐ 2. Стадии роста цепи (2–4) указывают, что цепная реакция является разветвленной.

☐ 3. Стадии роста цепи (1–3) указывают, что цепная реакция является неразветвленной.

☐ 4. Стадия обрыва цепи (5) осуществляется на стенке сосуда.

7. Зависимость константы скорости от температуры для реакции



описывается уравнением $k = 4,15 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-27541/RT)$ $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Согласно теории активных столкновений, истинная энергия активации при 25 °С имеет значение:

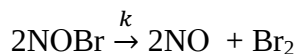
☐ 1. 27541 Дж·моль⁻¹.

☐ 2. 27333 Дж·моль⁻¹.

☐ 3. 28779 Дж·моль⁻¹.

☐ 4. 26303 Дж·моль⁻¹.

8. Зависимость константы скорости от температуры для реакции



описывается уравнением $k = 4,15 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-27541/RT)$ $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Согласно теории активных столкновений, доля активных столкновений из общего числа столкновений при 25 °С равна:

☐ 1. $2,44 \cdot 10^{-5}$.

☐ 2. $6,04 \cdot 10^{-6}$.

☐ 3. $2,09 \cdot 10^{-5}$.

☐ 4. $3,08 \cdot 10^{-4}$.

9. Энергия активации реакции $\text{A} \rightarrow \text{B}$, заканчивающейся за 80 минут, равна 140 кДж/моль.

За какое время заканчивается реакция в присутствии катализатора, снижающего энергию

активации до 80 кДж/моль?

- ☐ 1. 20 мин.
- ☐ 2. $2 \cdot 10^{-9}$ мин.
- ☐ 3. 2 мин.
- ☐ 4. $2 \cdot 10^{-6}$ мин.

10. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна $1,38 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹. Скорость реакции при концентрации субстрата равной $1,49 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ составляет $3,6 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹·с⁻¹. Максимальную скорость этой реакции равна:

- ☐ 1. $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·с⁻¹.
- ☐ 2. $7,49 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹·с⁻¹.
- ☐ 3. $6,93 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹·с⁻¹.
- ☐ 4. $5,37 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹·с⁻¹.

Утверждаю: зав. кафедрой _____ Н.Ф. Уваров
(подпись)

«_____» _____ 20 ____ г.

2. Критерии оценки

Каждый вопрос оценивается 4 баллами.

- Ответ на тест не засчитывается и соответствует уровню **ниже порогового**, если он отвечает большинству основных требований формируемой компетенции ОПК.3; ПК.16/НИ. Студент дает менее 50% правильных ответов на вопросы теста; не знает основные определения по темам дидактических единиц курса; в том числе и основные законы и формулы, на основании которых возможно вывести аналитическое решение типовых задач, оценка составляет менее 20 баллов.
- Ответ засчитывается на **пороговом** уровне, если он отвечает большинству основных требований формируемой компетенции ОПК.3; ПК.16/НИ. Студент дает не менее 50% правильных ответов; дает основные определения по темам дидактических единиц курса; знает и пишет основные законы и формулы, на основании которых выводит аналитическое решение некоторых типовых задач, некоторые виды заданий выполнены с ошибками; оценка составляет 20–28 баллов.
- Ответ засчитывается на **базовом** уровне, если он отвечает всем основным требованиям формируемой компетенции ОПК.3; ПК.16/НИ. Студент дает более 75% правильных ответов; дает все основные определения по темам дидактических единиц курса; знает и пишет все основные законы и формулы, на основании которых выводит аналитическое решение всех типовых задач, некоторые виды заданий выполнены с ошибками; оценка составляет 29–34 баллов.
- Ответ засчитывается на **продвинутом** уровне, если уровень при выполнении заданий отвечает всем требованиям формируемой компетенции ОПК.3; ПК.16/НИ. Студент дает более 90% правильных ответов; дает все определения по темам дидактических единиц курса; знает и пишет все законы и формулы, на основании которых выводит

аналитическое решение всех типовых задач, расчеты в заданиях выполнены без ошибок; оценка составляет более 35 баллов.

•

3. Шкала оценки

Экзамен считается сданным, если средняя сумма баллов по всем вопросам теста составляет не менее 20 баллов (по 40 балльной шкале).

В общей оценке по дисциплине экзаменационные баллы учитываются в соответствии с правилами балльно-рейтинговой системы, приведенными в рабочей программе дисциплины. Соотношение баллов за текущую и промежуточную аттестации составляют 60:40, суммарно 100 баллов.

В случае если студент набирает пограничное число баллов (суммарно по результатам текущей и промежуточной аттестаций), преподаватель проводит дополнительную беседу по вопросам (Приложение 1) и по ее результатам выставляет соответствующие баллы и итоговую оценку.

Количество баллов, полученное в результате промежуточной аттестации, суммируется с баллами, полученными за текущую аттестацию, по общей сумме которых выставляется общая оценка по дисциплине в соответствии с правилами балльно-рейтинговой системы, приведенными в рабочей программе дисциплины.

4. Вопросы и задания к экзамену по дисциплине «Дополнительные главы физической химии» представлены в Приложении 1 и 2 соответственно.

Паспорт расчетно-графического задания (работы)

по дисциплине «Дополнительные главы физической химии», 4 семестр

1. Методика оценки

Для выполнения РГЗ студентам предлагается 8 заданий.

В первом задании необходимо написать кинетические уравнения прямой и обратной реакции, а также на основании записанных выражений определить во сколько раз изменится скорость реакции при изменении концентраций и температуры. При выполнении задания необходимо использовать закон действующих масс и правило Вант-Гоффа.

Во втором задании необходимо провести расчет концентраций равновесного состава и рассчитать константу равновесия реакции.

В третьем задании необходимо по логарифмической зависимости уравнения Аррениуса в графическом редакторе построить зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры и определить параметры уравнения – энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Также при выполнении этого задания студентам предложено провести аналитическое решение данной задачи.

В четвертом задании при использовании дифференциального метода Вант-Гоффа и интегрального метода подстановки необходимо определить порядок реакции. При этом следует представлять как графический вариант решения задачи для используемого метода, так и его аналитический вариант.

При выполнении пятого задания необходимо представить основные соотношения, используемые для решения кинетических уравнений в случае последовательных реакций первого порядка, провести расчеты по ним. В конце задания необходимо представить кинетические кривые для предлагаемой системы.

При выполнении шестого задания студентам предлагается графическим методом определить параметры уравнения Михаэлиса–Мэнтен, а также решить кинетическую схему, описывающую процесс ферментативного катализа.

При выполнении седьмого задания необходимо графическим или аналитическим методом определить тип ингибирования ферментативной реакции, провести расчеты свех постоянных и концентраций.

При выполнении восьмого задания необходимо провести графические построения в координатах функция степени превращения – время превращения. По зависимости сделать вывод о возможности описания рассматриваемого гетерогенного процесса выбранной зависимостью и определить константу скорости. При необходимости рассчитать энергию активации и, основываясь на ее величине, сделать вывод об области протекания процесса.

Задания 3 и 4 оцениваются 2 баллами. Задания 1, 2, 5–8 оцениваются 1 баллом. Максимальное количество баллов за выполнение РГЗ – 10.

Оцениваемыми параметрами при выполнении РГЗ являются следующие позиции: правильность и обоснованность используемого для решения задач теоретического материала; правильность предлагаемого аналитического решения задач; правильное построения графических зависимостей и их интерпретация; знание всех используемых величин и их размерностей.

2. Критерии оценки

Работа считается выполненной **ниже порогового** уровня и не отвечает большинству требований компетенций ОПК.3; ПК.16/НИ; если теоретическое содержание курса не освоено, пробелы носят существенного характер. Студент не знает основные определения и закономерности изучаемых процессов; при решении задач не способен использовать правильный теоретический материал и вывести аналитические решения задач, оценка составляет менее 5 баллов.

- Работа считается выполненной **на пороговом** уровне, отвечающему большинству требований компетенций ОПК.3; ПК.16/НИ; теоретическое содержание курса освоено частично, но пробелы не носят существенного характера; студент дает основные определения; знает основные закономерности изучаемых процессов; при решении задач использован правильный теоретический материал, проведено построение необходимых для решения зависимостей в графических редакторах, выведены правильные формулы для аналитического решения задач, оценка составляет 5–6 баллов.

- Работа считается выполненной **на базовом** уровне, отвечающем всем основным требованиям компетенций ОПК.3; ПК.16/НИ; теоретическое содержание курса освоено полностью, без пробелов; студент дает все определения; знает все закономерности изучаемых процессов; при решении задач использован правильный теоретический материал, проведено построение необходимых для решения зависимостей в графических редакторах, выведены правильные формулы для аналитического решения задач, при этом проведенные по ним расчеты содержат ошибки, оценка составляет 7–8 баллов.

- Работа считается выполненной **на продвинутом** уровне, отвечает всем требованиям компетенций ОПК.3; ПК.16/НИ; теоретическое содержание курса освоено полностью, без пробелов; студент дает все определения; знает все закономерности изучаемых процессов и правильно применяет их для описания наблюдаемых явлений; при решении задач использован правильный теоретический материал, проведено построение необходимых для решения зависимостей в графических редакторах, выведены правильные формулы для аналитического решения задач, а проведенные по ним вычисления выполнены без ошибок, оценка составляет 9–10 баллов.

3. Шкала оценки

В общей оценке по дисциплине баллы за РГЗ(Р) учитываются в соответствии с правилами балльно-рейтинговой системы, приведенными в рабочей программе дисциплины.

Количество баллов, полученное в результате выполнения РГЗ и письменных работ, а также за ответы на теоретические вопросы, составляющих общую сумму баллов за текущую аттестацию, суммируется с баллами, полученными за промежуточную аттестацию, по общей сумме которых выставляется общая оценка по дисциплине в соответствии с таблицей 1 (Паспорт экзамена).

Студенту, получившему максимальное суммарное число баллов (52 и более) в результате текущей аттестации, преподаватель вправе выставить общую оценку «отлично» без проведения процедуры промежуточной аттестации.

Если студент в течение семестра по итогам текущей аттестации не набрал минимального количества баллов (30 баллов), то он не допускается к экзамену во время зачетно-экзаменационной сессии и ему предлагается изучить дисциплину повторно (частично или полностью) на платной основе. В этом случае не отменяются правила аттестации по курсу и для допуска к экзамену необходимо набрать минимальное количество баллов.

4. Примерный перечень тем РГЗ(Р)

1–5 задания соответствует темам, рассматриваемым в дидактической единице «Феноменологическая кинетика» (основные понятия химической кинетики, зависимость константы скорости от температуры, методы определения порядка реакции, сложные реакции).

6–7 задания соответствует темам, рассматриваемым в дидактической единице «Кинетика каталитических реакций», а конкретно, ферментативному катализу.

8 задание соответствует темам, рассматриваемым в дидактической единице «Кинетика гетерогенных реакций».

Комплект заданий для выполнения расчетно-графической работы

по дисциплине дополнительные главы физической химии, 4 семестр
(наименование дисциплины)

Задание 1. 1) Для указанной реакции запишите кинетические уравнения прямой и обратной реакций. 2) Рассчитайте изменение скорости прямой реакции при одновременном изменении условий реакции

Уравнение реакции	Задание 1			
	C_A	C_B	P	T
$A_{(г)} + 2B \leftrightarrow C + D$		$2 C_B$		$\Delta T = -10^\circ, \gamma = 3$

Задание 2. 1) Запишите выражение для константы равновесия реакции. 2) Определите концентрации для незаполненных клеток в таблице.

Уравнение реакции	Задание 2						
	C_A^0	C_B^0	[A]	[B]	[C]	[D]	$C_{\text{прор. A}}$
$A_{(г)} + 2B \leftrightarrow C + D$		2		1			

Обозначения: C_0 – исходная концентрация, [] – равновесная концентрация, $C_{\text{прор.}}$ – концентрация прореагировавшего вещества. Исходные концентрации веществ C и D равны нулю. Все концентрации заданы в моль/л.

Задание 3. При изучении реакции были получены следующие экспериментальные результаты:

Экспериментальные данные					
Измерение №	1	2	3	4	5
$\Theta, ^\circ\text{C}$	10		20	25	30
$k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	0,4197	0,8275	1,594	3,005	

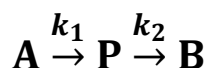
- 1) По значениям констант скоростей k_1 и k_2 при указанных температурах Θ_1 и Θ_2 рассчитайте энергию активации E_A и предэкспоненциальный множитель k_0 .
- 2) Сравните значение предэкспоненциального множителя с нормальными значениями.
- 3) Рассчитайте константу скорости реакции при Θ_5 . Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость реакции.
- 4) Постройте график зависимости $\ln k$ от $1/T$ и определите из него параметры уравнения Аррениуса. Сравните полученные значения с результатами аналитического расчета.
- 5) Оцените температуру, при которой скорость реакции удваивается по сравнению с её значением при Θ_3 .
- 6) Определите количество вещества, израсходованного за 300 с, если начальные концентрации равны 0,1 моль/л. Учтите, что порядок реакции и молекулярность совпадают.

Задание 4. При изучении кинетики реакции, протекающей в жидкой/газовой фазе, получили следующие данные зависимости концентрации/давления реагента от времени:

Уравнение реакции	Экспериментальные данные						
	Измерение №	1	2	3	4	5	6
A + B → C + D T = 298 K	t, мин	0	3	5	7	10	15
	C _A , моль/л	10	7,40	6,34	5,50	4,64	3,63

1. Графическим и расчетным вариантами дифференциального метода определите порядок реакции и константу скорости. Сравните полученные результаты.
2. Методом подстановки рассчитайте среднюю константу скорости.
3. Определите период полупревращения.

Задание 5. Последовательная реакция первого порядка протекает по схеме:



При 298 K удельная скорость реакции $A \rightarrow P$ равна k_1 , а реакции $P \rightarrow B$ – k_2 . Начальная концентрация исходного вещества $[A]_0$. Вычислите: **1)** коэффициенты максимума кривой $[P] = f(t)$ (максимальную концентрацию промежуточного продукта P и время ее достижения); **2)** время достижения t_1 концентрации исходного вещества $[A]_1$; **3)** концентрации $[P]$ и $[B]$ в момент времени t_1 ; **4)** время, за которое концентрация промежуточного вещества станет равной $[P]_1$; **5)** координаты точки перегиба кривой $[B] = f(t)$; **6)** точку пересечения кривых $[A] = f(t)$ $[P] = f(t)$; **7)** на основании полученных данных постройте график $[P] = f(t)$.

$[A]_0$, моль/л	$[A]_1$, моль/л	$[P]_1$, моль/л	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , мин ⁻¹
1	0,001	0,01	0,1	0,05

Задание 6.

1) Определите значение константы Михаэлиса и максимальную скорость ферментативной реакции по следующим кинетическим данным.

Номер варианта	Зависимость начальной скорости от концентрации субстрата:					
1	[S], моль/л	0,01	0,002	0,001	0,0005	0,00033
	$r_0 \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	1,17	0,99	0,79	0,62	0,50

2) Составьте систему кинетических уравнений для схемы Михаэлиса ферментативной реакции и решите ее. Постройте график зависимости концентрации продукта реакции от времени (K_M из п. 6.2).

Задание 7.

Определите из приведенных ниже данных тип ингибирования глутаматдегидрогеназы салицилатом, концентрация которого составляет 0,040 моль/дм³ и поддерживается постоянной. Вычислите кинетические параметры и константу диссоциации фермент-ингибиторного комплекса.

$c_s^0 \cdot 10^4$, моль/дм ³	1,5	2,0	3,0	4,0	8,0	16
$v_0 \cdot 10^3$, г/(дм ³ ·мин)	0,21	0,25	0,28	0,33	0,44	0,40
$v_i \cdot 10^3$, г/(дм ³ ·мин)	0,08	0,10	0,12	0,13	0,16	0,18

При добавлении конкурентного ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса–Ментен (K_M из п. 6.2), скорость реакции уменьшилась на 70 %. Концентрация субстрата равна $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, концентрация ингибитора $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹. При какой концентрации субстрата скорость реакции составит 40 % от исходной при той же концентрации ингибитора?

Задание 8. При температуре 800 °С изучалась кинетика взаимодействия соды с двуокисью кремния. При соотношениях $c(\text{SiO}_2) : c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 : 1$ степень превращения SiO_2 во времени изменялась так, как представлено в таблице.

t, мин	117	126	135	155	171	189	200	212
α	0,1910	0,2045	0,2120	0,2183	0,2320	0,2388	0,2460	0,2525

Процесс протекает в диффузионной области реагирования и может быть описан как уравнением Гинстлинга-Броунштейна, так и уравнением Яндера. Определите константу скорости данного процесса по этим уравнениям. Какое из них более точно описывает кинетику данного процесса?

Теоретические вопросы для текущей и промежуточной аттестации

по дисциплине дополнительные главы физической химии, 4 семестр
(наименование дисциплины)

Дидактическим единицам: «Феноменологическая кинетика»

1. Какова главная задача кинетического исследования химической реакции? Сформулируйте прямую и обратную задачу химической кинетики.
2. Дайте определения следующих понятий: скорость реакции, истинная и средняя скорости химических реакций, механизм реакции, элементарная реакция, сложная реакция, переходное состояние, интермедиат, кинетическое уравнение, кинетическая кривая, константа скорости.
3. Представьте в виде таблицы сравнительную характеристику важных понятий химической кинетики: молекулярность и порядок реакции. Что такое псевдопорядок? Чем он отличается от общего порядка?
4. Как связаны скорость по аммиаку, скорость по кислороду и общая скорость реакции горения аммиака $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$?
5. Сформулируйте закон действующих масс. Напишите выражения для закона действующих масс в случае элементарных реакций первого, второго и третьего порядков. Чему равна размерность константы скорости для реакций первого, второго и третьего порядка, если концентрация выражена в моль/л.
6. Приведите выводы уравнений для константы скорости реакций первого, второго и третьего порядков в случае одинаковой концентрации реагирующих веществ, а также уравнений, связывающих константы скорости указанных порядков и периоды полупревращения.
7. Температурная зависимость константы скорости: правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса. Выведите уравнение, связывающее температурный коэффициент Вант-Гоффа и энергию активации. Каков физический смысл этих понятий?
8. Каков физический смысл экспоненциального и предэкспоненциального множителей в уравнении Аррениуса?
9. Приведите кинетические кривые и выражения закона действующих масс для следующих сложных реакций:
 - а) обратимые;
 - б) параллельные;
 - в) последовательные.
10. Почему в параллельных реакциях лимитирующей стадией является быстрая реакция, а в последовательных реакциях – медленная.
11. Какие условия способствуют кинетическому контролю, а какие – термодинамическому в параллельных реакциях?
12. Как связана константа равновесия в обратимой реакции с константами скорости элементарных стадий? Когда скорость обратимой реакции больше – вблизи равновесия или вдали от него?
13. Как связан тепловой эффект обратимой реакции с энергиями активации прямой и обратной реакций?
14. При каких условиях скорость первой стадии в цепочке двух последовательных реакций практически равна скорости второй стадии? Найдите выражение для максимальной концентрации интермедиата в кинетической схеме $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{D}$. От чего зависит эта величина – только от отношения констант скорости или от их абсолютных значений?

15. Объясните, в чем состоит квазистационарное и квазиравновесное приближение. Сравните области применения этих приближений.
16. Перечислите характерные особенности цепных реакций. По каким признакам можно установить, что реакция протекает по радикально-цепному механизму? В чем различие разветвленно и неразветвленных радикально-цепных реакций?
17. Некоторую цепную реакцию осуществляют при одинаковых условиях в двух реакторах, равных по объему, но разных по форме: сферическом и цилиндрическом. Будут ли и как различаться скорости реакций в этих сосудах при условии, что обрыв цепи происходит преимущественно на стенках, а реакторы изготовлены из одинакового материала?
18. При повышении температуры на 10°C и прочих равных условиях скорость первой гетерогенной реакции возросла в 3,8 раза, а второй – в 1,4 раза. В какой области протекает каждая реакция?

Дидактическая единица: «Основы теории химической кинетики»

19. Перечислите основные типы столкновений. Чем они отличаются друг от друга? Какую размерность имеет сечение столкновения и сечение реакции? Поясните физико-химическую сущность понятий: предэкспоненциальный множитель, стерический фактор, энергия активации, с позиции теории активных соударений (ТАС).
20. Что такое активированный комплекс? В чем отличие активированного комплекса от молекул реагентов и продуктов? Сформулируйте главную задачу, которую ставит перед собой теория абсолютных скоростей химических реакций (теория активированного комплекса – ТАК). Проанализируйте пути решения этой задачи.

Дидактическая единица: «Кинетика реакций с нетермическим характером активации»

21. В чем различие и сходство фотохимических и радиохимических реакций? Составьте таблицу сравнительной характеристики.
22. Сформулируйте основные закономерности фотохимических процессов. Что такое квантовый выход? Как влияет его величина на скорость химической реакции? Влияет ли температура на скорость фотохимической реакции?

Дидактическая единица: «Кинетика каталитических реакций»

23. В чем состоит общий механизм действия катализаторов? Чем энергетическая кривая гетерогенного катализа отличается от таковой для гомогенного катализа?
24. Какими свойствами и характеристиками должны обладать катализаторы? Что такое TOF и TON? Объясните различие между ними.
25. В чем разница между специфическим и общим кислотным катализом? Что такое функция кислотности Гаммета? Как она связана с водородным показателем?
26. Классификация ферментов и ферментативных реакций. Структурная организация ферментов. Активные и адсорбционные центры ферментов.
27. Изобразите график зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата. Как по графику определить константу Михаэлиса? Какова размерность константы Михаэлиса? Как она согласуется с определением?
28. Объясните физический смысл параметров уравнения Михаэлиса-Ментен.

29. Состав и структура гетерогенных катализаторов. Отравление и старение катализаторов. Различные виды гетерогенного катализа. Внутрикинетическая и внутридиффузионная область гетерогенных каталитических реакций.

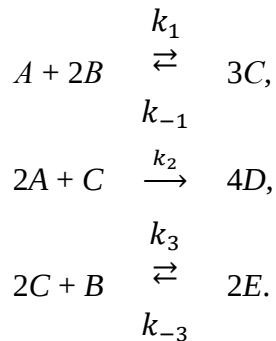
30. Что общего и в чем различие между механизмами ферментативного и гетерогенного катализа?

Задания для текущей и промежуточной аттестации

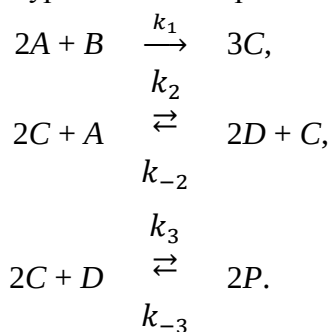
по дисциплине дополнительные главы физической химии, 4 семестр
(наименование дисциплины)

Дидактическим единицам: «Феноменологическая кинетика»

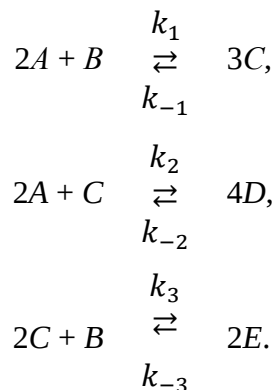
1. Напишите систему кинетических уравнений для реакции, протекающей по механизму:



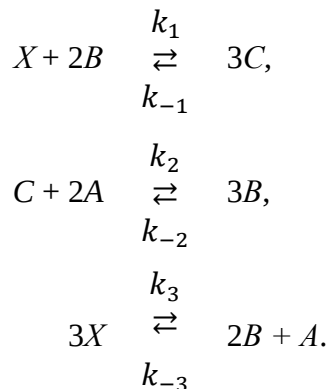
2. Напишите систему кинетических уравнений для реакции, протекающей по механизму:



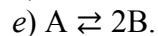
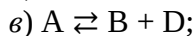
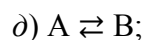
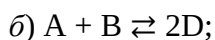
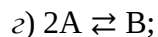
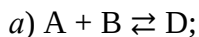
3. Напишите систему кинетических уравнений для реакции, протекающей по механизму:



4. Напишите систему кинетических уравнений для реакции, протекающей по механизму:



5. Константы скорости прямой и обратной реакции равны 2,2 л/(моль·с) и 3,8 л/(моль·с). По каким из перечисленных ниже механизмов могут протекать эти реакции:



Ответ поясните.

6. В реакции второго порядка $A + B \rightarrow 2D$ начальные концентрации веществ А и В равны соответственно 0,5 и 1,5 моль/л. Во сколько раз скорость реакции при $[A] = 0,2$ моль/л меньше начальной скорости.

7. В некоторый момент времени скорость сгорания циклогексана в избытке кислорода равна $0,350 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равны скорость образования CO_2 и скорость расходования кислорода в этот момент?

8. Окисление сульфата железа (II) перманганатом калия описывается ионным уравнением: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. В некоторый момент времени скорость образования иона Mn^{2+} составила $0,213 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равны скорость образования Fe^{3+} и скорость расходования H^+ в этот момент?

9. Реакция разложения $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ имеет второй порядок с константой скорости $k = 5,95 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите скорость реакции при давлении иодоводорода 1 бар и температуре 600 К.

10. Скорость реакции второго порядка $A + B \rightarrow D$ равна $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при концентрациях веществ А и В, соответственно $3,0 \cdot 10^{-3}$ и $2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости.

11. В реакции второго порядка $A + B \rightarrow 2D$ начальные концентрации веществ А и В равны по $1,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Скорость реакции равна $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $[A] = 1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при $[B] = 0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

12. В реакции второго порядка $A + B \rightarrow 2D$ начальные концентрации веществ А и В равны, соответственно, 0,5 и $2,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Во сколько раз скорость реакции при концентрации $[A] = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ меньше начальной скорости?

13. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{137}Cs , который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, составляет 29,7 года. Через какое время количество этого изотопа составит менее 1% от исходного?

14. Изотоп иод-131, который применяют для лечения некоторых опухолей, имеет период полураспада 8,1 сут. Какое время должно пройти, чтобы количество радиоактивного иода в организме больного уменьшилось в 100 раз?

15. Хлорид натрия-24 используют для изучения натриевого баланса живых организмов. Образец содержит 0,050 мг натрия-24. Через 24,9 ч содержание натрия-24 уменьшилось до 0,016 мг. Рассчитайте период полураспада натрия-24.

16. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{90}Sr , который попадает в атмосферу при ядерных испытаниях, составляет 28,1 года. Предположим, что организм новорожденного ребенка поглотил 1,00 мг этого изотопа. Сколько стронция останется в организме через а) 18 лет, б) 70 лет, если считать, что он не выводится из организма?

17. Константа скорости для реакции первого порядка $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ равна $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 320 °С. Какой процент SO_2Cl_2 разложится при выдерживании его в течение 2 ч при этой температуре?

18. Константа скорости реакции первого порядка $2\text{N}_2\text{O}_{5(\text{г})} \rightarrow 4\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ при 25°C равна $3,38 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Чему равен период полураспада N_2O_5 ? Чему будет равно давление в системе через: а) 1 мин, б) 10 мин, если начальное давление было равно 500 Торр.
19. Гидролиз некоторого гормона – реакция первого порядка с константой скорости $0,125 \text{ лет}^{-1}$. Чему станет равна концентрация $0,0100 \text{ М}$ раствора гормона через 1 месяц? Рассчитайте период полураспада гормона.
20. Константа скорости реакции первого порядка $5,69 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 25°C . Начальная концентрация вещества составляет $0,562 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Определите: а) период полураспада; б) среднее время жизни молекул; в) время распада в 10 раз; г) время полного разложения (концентрация – меньше $0,1\%$ от исходной); д) концентрацию вещества через 1 ч.
21. В реакции 1-го порядка время полураспада вещества А составляет 10 лет. В реакционный сосуд ввели некоторое количество вещества. Измерения его концентрации показали, что за время от 30 до 35 мин после начала опыта распалось $2,0 \cdot 10^{10}$ частиц. Сколько частиц было в сосуде в начале опыта?
22. Разложение иодоводорода $\text{HI}_{(\text{г})} = 1/2 \text{ H}_{2(\text{г})} + 1/2 \text{ I}_{2(\text{г})}$ на золотой поверхности – реакция нулевого порядка. За 1,00 с концентрация иодоводорода уменьшилась с $0,335 \text{ М}$ до $0,285 \text{ М}$. Рассчитайте константу скорости и период полураспада при начальной концентрации иодоводорода $0,400 \text{ М}$.
23. Реакция $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHNO}_2^-$ имеет второй порядок и константу скорости $k = 39,1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 0°C . Был приготовлен раствор, содержащий $0,004 \text{ М}$ нитроэтана и $0,005 \text{ М}$ NaOH . Через какое время прореагирует 90% нитроэтана?
24. Константа скорости рекомбинации ионов H^+ и ФГ^- (фенилглиоксинат) в молекулу НФГ при 298 К равна $k = 10^{11,59} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитайте время, в течение которого реакция прошла на 99,999%, если исходные концентрации обоих ионов равны $0,001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.
25. Скорость окисления бутанола-1 хлорноватистой кислотой не зависит от концентрации спирта и пропорциональна $[\text{HClO}_2]$. За какое время реакция окисления при 298 К пройдет на 90%, если исходный раствор содержал $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HClO}$ и $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ спирта? Константа скорости реакции равна $k = 24 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.
26. При определенной температуре $0,01 \text{ М}$ раствор этилацетата омыляется $0,002 \text{ М}$ раствором NaOH на 10% за 23 мин. Через сколько минут он будет омылен до такой же степени $0,005 \text{ М}$ раствором KOH ? Считайте, что данная реакция имеет второй порядок, а щелочи диссоциированы полностью.
27. Щелочной гидролиз этилацетата – реакция второго порядка с константой скорости $k = 0,084 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 25°C . Взят 1 л $0,05 \text{ М}$ раствора этилацетата. Какое время понадобится для образования $1,15 \text{ г}$ этанола при исходной концентрации щелочи:
а) $[\text{OH}^-]_0 = 0,05 \text{ М}$; б) $[\text{OH}^-]_0 = 0,1 \text{ М}$?
28. Энергия активации реакции, приводящей к скисанию молока, равна $75 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При температуре 21°C молоко скисает за 8 ч. Как долго можно хранить молоко в холодильнике при температуре 5°C ? Время скисания можно принять обратно пропорциональным константе скорости.
29. В необратимой реакции первого порядка за 20 мин при 125°C степень превращения исходного вещества составила 60%, а при 145°C такая же степень превращения была достигнута за 5,5 мин. Найдите константы скорости и энергию активации данной реакции.

30. Реакция первого порядка при температуре 25°C завершается на 30% за 30 мин. При какой температуре реакция завершится на 60% за 40 мин, если энергия активации равна 30 кДж·моль⁻¹?

31. Реакция первого порядка при температуре 25°C завершается на 70% за 15 мин. При какой температуре реакция завершится на 50% за 15 мин, если энергия активации равна 50 кДж·моль⁻¹?

32. Константа скорости реакции первого порядка равна $4,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 393 К и $1,98 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 413 К. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель для этой реакции.

33. Для газофазной реакции $\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$ энергия активации равна 140 кДж·моль⁻¹. Константа скорости при 227°C равна $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости при 310°C. При какой температуре константа скорости будет равна $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$?

34. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ константа скорости при температуре 683 К равна $0,0659 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при температуре 716 К – $0,375 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 700 К.

35. Для реакции $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ константа скорости при температуре 986 К равна $6,72 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при температуре 1165 К – $977,0 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053,0 К.

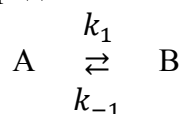
36. Трихлорацетат-ион в ионизирующих растворителях, содержащих H^+ , разлагается по уравнению $\text{H}^+ + \text{CCl}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CHCl}_3$. Стадией, определяющей скорость реакции, является мономолекулярный разрыв связи С–С в трихлорацетат-ионе. Реакция протекает по первому порядку, и константы скорости имеют следующие значения: $k = 3,11 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 90°C, $k = 7,62 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 80°C. Рассчитайте: а) энергию активации, б) константу скорости при 60°C.

37. Раскручивание двойной спирали ДНК – реакция первого порядка с энергией активации 420 кДж·моль⁻¹. При 37°C константа скорости равна $4,90 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Рассчитайте период полупревращения ДНК при 37 и 40°C.

38. Для реакции $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ константа скорости при температуре 282,6 К равна $2,307 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при температуре 318,1 К – $21,65 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 343 К.

39. Для реакции $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ константа скорости при температуре 298,2 К равна $0,765 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при температуре 328,2 К – $35,5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 313,2 К.

40. Для обратимой реакции первого порядка



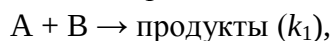
константа равновесия $K = 10$, а $k_1 = 0,2 \text{ с}^{-1}$. Вычислите время, при котором концентрации веществ А и В станут равными, если начальная концентрация вещества В равна 0.

41. В необратимой реакции первого порядка за 20 мин при 125°C степень превращения исходного вещества составила 60%, а при 145°C такая же степень превращения была достигнута за 5,5 мин. Найдите константы скорости и энергию активации данной реакции.

42. Константа скорости прямой реакции $\text{NH}_4\text{SCN} \rightleftharpoons (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ при 25 °C равна $7,66 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$. Константа равновесия при этой температуре равна 1,30. В начальный момент времени присутствует только роданид аммония. Определите время, за которое прореагирует 40% исходного вещества.

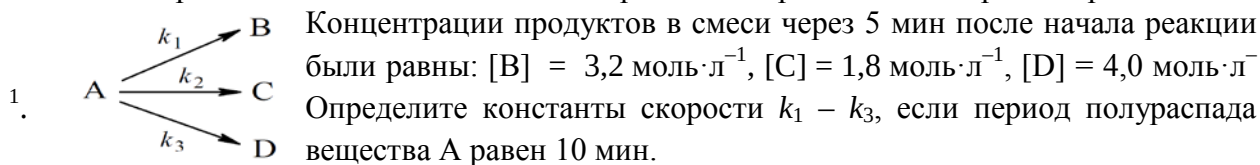
43. Константа скорости прямой реакции *цис-транс*-изомеризации бутена-2 при 417 °C равна $8,52 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. Константа равновесия при этой температуре равна 1,14. В начальный момент времени присутствует только *цис*-изомер. Определите время, за которое прореагирует 30% бутена-2.

44. В системе протекают две параллельные реакции:



Отношение $k_1/k_2 = 7$. Начальные концентрации веществ В и С одинаковы. К моменту времени t прореагировало 50% вещества В. Какая часть вещества С прореагировала к этому моменту?

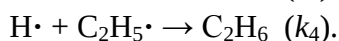
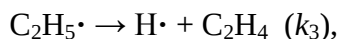
45. Реакция разложения вещества А может протекать параллельно по трем направлениям:



46. Изотоп ^{214}Bi претерпевает превращения по двум параллельным реакциям: с β^- -излучением (99,96 %) и α -излучением (0,04 %). Определите константы скорости каждого из процессов, если период полураспада Bi равен 19,7 мин.

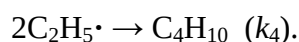
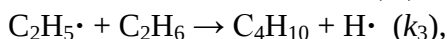
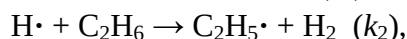
47. Нуклид ^{227}Ac претерпевает превращения по двум параллельным реакциям: с β^- -излучением (98,6 %) и α -излучением (1,4 %). Определите константы скорости каждого из процессов, если период полураспада Ac равен 21,6 лет.

48. Дана кинетическая схема дегидрирования этана:



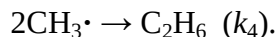
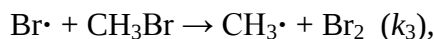
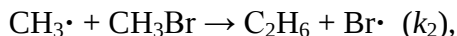
Используя приближение стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования этилена.

49. Химическая реакция $2\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$ протекает по следующему механизму:



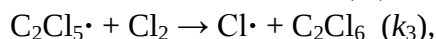
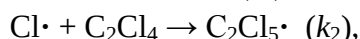
Используя метод стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования бутана.

50. Реакция разложения бормметана $2\text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Br}_2$ может протекать по следующему механизму:



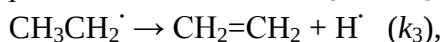
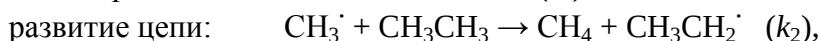
Используя метод стационарных концентраций, найдите выражение для скорости образования этана.

51. Дана кинетическая схема радикального хлорирования тетрахлорэтилена в растворе CCl_4 :



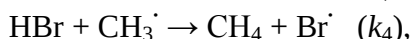
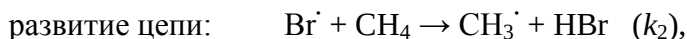
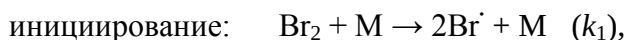
Используя приближение стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования гексахлорэтана.

52. Реакцию радикального дегидрирования этана можно описать с помощью механизма Райса–Герцфельда, который включает следующие стадии:



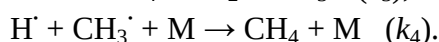
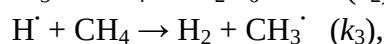
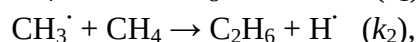
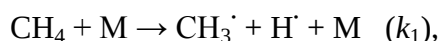
Найдите уравнение для скорости образования этилена, если константа k_1 мала. Как можно изменить условия, чтобы изменился порядок?

53. Для реакции брома с метаном $\text{Br}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$ предложен механизм:



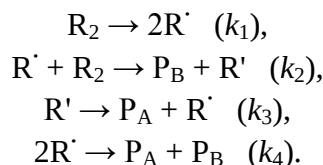
где M – любая молекула, константы скорости k_3 и k_4 близки по величине. Используя квазистационарное приближение, найдите выражение для скорости образования CH_3Br как функции концентраций устойчивых веществ и всех констант скорости $k_1 - k_5$. Выведите приближенные выражения для скорости образования CH_3Br в начале и в конце реакции.

54. Дана кинетическая схема:



(M – инертная молекула). Используя метод квазистационарных концентраций, выразите скорость образования этана через концентрацию метана.

55. Термическое разложение углеводорода R_2 протекает по следующему механизму:



где R_2 , P_A , P_B – устойчивые углеводороды, R и R' – радикалы. Найдите зависимость скорости разложения R_2 от его концентрации.

Дидактическая единица: «Основы теории химической кинетики»

РАСЧЕТ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ПО ТЕОРИИ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

1. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

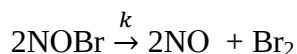


от температуры выражается уравнением:

$$k = 1,58 \cdot 10^2 \cdot \exp(-46800/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Рассчитайте константу скорости по теории активных столкновений ($T = 300 \text{ K}$) и стерический фактор, если $d_1 \approx d_2 = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

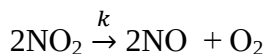
2. Зависимость константы скорости от температуры для реакции



описывается уравнением $k = 4,15 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-27541/RT) \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

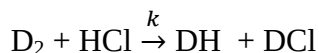
Приняв эффективный диаметр молекулы $NOBr$ равным $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 274 \text{ K}$ и оцените стерический фактор P .

3. Термическое разложение диоксида азота



является гомогенной бимолекулярной реакцией. Значение предэкспоненциального множителя данной реакции равно $9,4 \cdot 10^9 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Экспериментальное значение энергии активации равно 111274 Дж/моль . Вычислите значение истинной энергии активации данной реакции при температуре 600 K , приняв эффективный диаметр молекулы NO_2 равным $3,55 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Оцените стерический фактор P .

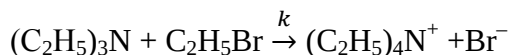
4. Зависимость константы скорости от температуры для реакции



описывается уравнением $k = 2,93 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-222908/RT) \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

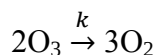
Приняв эффективный диаметр молекул равным $1,008 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 800 \text{ K}$ и оцените стерический фактор P .

5. Константа скорости взаимодействия триэтиламина с бромистым этилом в бензоле



при $T = 293,2 \text{ K}$ равна $1,17 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, энергия активации равна $46,8 \text{ кДж/моль}$, а плотности участников реакции $\rho((C_2H_5)_3N) = 0,723 \text{ г/см}^3$, $\rho(C_2H_5Br) = 1,456 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений, константу скорости по теории активных столкновений и оцените стерический фактор P .

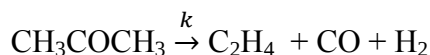
6. Зависимость константы скорости от температуры для реакции



описывается уравнением $k = 5,9 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-118367/RT)$ дм³/(моль·с).

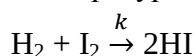
Приняв эффективный диаметр молекулы O₃ равным $2 \cdot 10^{-8}$ см, рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 450$ К и оцените стерический фактор P .

7. Значение энергии активации для реакции разложения ацетона



равно 286,6 кДж/моль. Приняв эффективный диаметр молекулы ацетона равным $5 \cdot 10^{-8}$ см, рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений, константу скорости этой реакции по теории активных столкновений при 835 К и 10^5 Па. Вычисленное значение константы скорости сравните с опытной величиной ($k = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$).

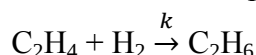
8. Зависимость константы скорости от температуры для реакции



описывается уравнением $k = 1,56 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-78278,6/RT)$ дм³/(моль·с).

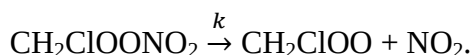
Приняв эффективный диаметр молекул равным $1,704 \cdot 10^{-8}$ см, рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 700$ К и оцените стерический фактор P .

9. Константа скорости взаимодействия этилена с водородом



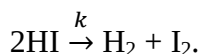
при $T = 787$ К равна $1,77 \cdot 10^{-2}$ дм³/(моль·с), эффективный диаметр столкновения равен $2 \cdot 10^{-8}$ см. Рассчитайте истинную энергию активации, константу скорости данной реакции на основе теории активных столкновений и оцените стерический множитель P .

10. Реакция разложения CH₂ClOONO₂ протекает в среде азота (N₂) при $T = 371$ К и $p = 10^5$ Па по уравнению



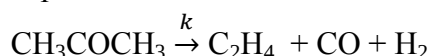
Экспериментально определено уравнение зависимости скорости от температуры: $k = 1,05 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-93500/RT) \text{ с}^{-1}$. Оцените истинную энергию активации процесса. Приняв стерический фактор $P = 1,35 \cdot 10^2$, рассчитайте эффективный диаметр столкновения.

11. Разложение газообразной иодистоводородной кислоты протекает по уравнению



Экспериментально определено уравнение зависимости скорости от температуры: $k = 9,17 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-186245/RT) \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Приняв эффективный диаметр молекулы иодистоводородной кислоты равным $3,5 \cdot 10^{-8}$ см, рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений, константу скорости этой реакции по теории активных столкновений при 835 К и 10^5 Па.

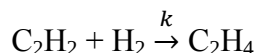
12. При исследовании кинетики реакции



установлено, что константа скорости данной реакции при $T = 835$ К и $p = 10^5$ Па равна $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а энергия активации 286,33 кДж/моль. Используя теорию активных столкновений, вычислите истинную энергию активации, рассчитайте долю активных

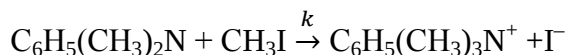
столкновений из общего числа столкновений и стерический множитель P , если эффективный диаметр столкновения равен $5 \cdot 10^{-8}$ см.

13. Константа скорости взаимодействия



при двух температурах: $T_1 = 277,5$ К и $T_2 = 372,15$ К равны: $k_1 = 1,32 \cdot 10^7$ дм³/(моль·с) и $k_2 = 2,85 \cdot 10^7$ дм³/(моль·с), эффективный диаметр столкновения примите равным $2,72 \cdot 10^{-8}$ см. Рассчитайте истинную энергию активации, константу скорости данной реакции при $T = 372,15$ К и оцените стерический множитель P .

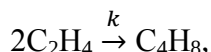
14. При исследовании кинетики взаимодействия диметилбензиламина с иодистым метилом в нитробензоле при $T = 300$ К:



установлена зависимость константы скорости от температуры: $k = 9,43 \cdot 10^6 \cdot \exp(-36890/RT)$ см³/(моль·с).

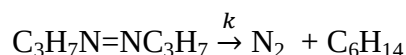
Используя теорию активных столкновений, вычислите истинную энергию активации, долю активных столкновений из общего числа столкновений и стерический множитель P , если плотности участников реакции $\rho(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}) = 0,956$ г/см³, $\rho(\text{CH}_3\text{I}) = 1,933$ г/см³.

15. Вычислите долю активных столкновений из общего числа столкновений, значение константы скорости и значение стерического множителя P для реакции димеризации этилена



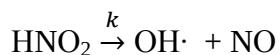
если опытная энергия активации реакции равна 146,4 кДж/моль, эффективный диаметр молекулы этилена равен $4,9 \cdot 10^{-8}$ см, а опытная константа скорости при 300 К равна $1,08 \cdot 10^{-14}$ см³/(моль·с).

16. Зависимость константы скорости мономолекулярной реакции разложения азопропана



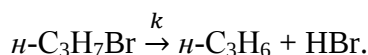
от температуры описывается уравнением $k = 5,715 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-170900/RT)$ с⁻¹. Рассчитайте максимально возможное с точки зрения теории активных столкновений значение предэкспоненциального множителя при 600 К и $3 \cdot 10^5$ Па, приняв эффективный диаметр столкновения равным $5 \cdot 10^{-8}$ см. Сравните полученное значение с опытным.

17. Зависимость константы скорости мономолекулярной реакции распада



от температуры описывается уравнением $k = 1,5 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-145000/RT)$ с⁻¹. Рассчитайте долю активных столкновений из общего числа столкновений. Рассчитайте константу скорости при 600 К и $2 \cdot 10^5$ Па по теории активных столкновений и значение стерического множителя P , если плотность раствора HNO_2 равна 1,49 г/см³.

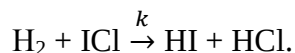
18. Пиролиз нормального пропилбромида в газовой фазе протекает как мономолекулярная реакция:



Значение константы скорости при 855 К и давлении $1,0135 \cdot 10^5$ Па равно $1,126$ с⁻¹. Рассчитайте истинную энергию активации данной реакции, долю активных столкновений

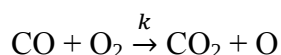
из общего числа столкновений и стерический множитель P , если опытная энергия активации равна 214,22 кДж/моль, а диаметр молекулы равен $5 \cdot 10^{-8}$ см.

19. Используя теорию активных столкновений, рассчитайте истинную энергию активации, долю активных столкновений из общего числа столкновений и стерический множитель P при 500 К для реакции



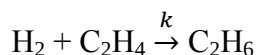
Эффективный диаметр столкновения примите равным $1,521 \cdot 10^{-8}$ см, молярные массы молекул равны 2 и 162,5 г/моль. Опытное значение энергии активации для данной реакции равно 142 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель равен $1,58 \cdot 10^{12}$ дм³/(моль·с).

20. Для бимолекулярной реакции



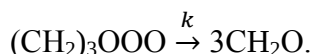
получены значения опытной константы скорости при двух температурах: $k_1 = 1,22 \cdot 10^5$ дм³/(моль·с) при 2500 К и $k_2 = 3,66 \cdot 10^5$ дм³/(моль·с) при 2800 К. Приняв эффективные диаметры молекул O_2 и CO равными, соответственно, $3,5 \cdot 10^{-8}$ см и $3,6 \cdot 10^{-8}$ см, рассчитайте истинную энергию активации процесса, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 2600$ К и оцените стерический множитель P .

21. Для бимолекулярной реакции



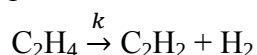
получены значения опытной константы скорости при двух температурах: $k_1 = 1,22 \cdot 10^5$ дм³/(моль·с) при 2500 К и $k_2 = 3,66 \cdot 10^5$ дм³/(моль·с) при 2800 К. Приняв эффективные диаметры молекул H_2 и C_2H_4 равными, соответственно, $2,93 \cdot 10^{-8}$ см и $3,83 \cdot 10^{-8}$ см, рассчитайте истинную энергию активации процесса, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 2600$ К и оцените стерический множитель P .

22. При нагревании триоксиметилена в присутствии серной кислоты происходит образование формальдегида по реакции



Плотность жидкого триоксиметилена равна 1,17 г/см³. Зависимость константы скорости от температуры, определенная по экспериментальным данным, имеет вид: $k = 1 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-198000/RT)$ с⁻¹. Рассчитайте истинную энергию активации процесса, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 2600$ К, $p = 3 \cdot 10^5$ Па и оцените стерический множитель P .

23. Для мономолекулярной реакции разложения этилена



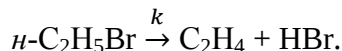
зависимость константы скорости от температуры, определенная по экспериментальным данным, имеет вид: $k = 7,94 \cdot 10^8 \cdot \exp(-195000/RT)$ с⁻¹. Рассчитайте истинную энергию активации процесса, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 1600$ К, $p = 1 \cdot 10^5$ Па и оцените стерический множитель P , приняв $d = 3,93 \cdot 10^{-8}$ см.

24. Разложение ди-*трет*-бутилпероксида ($M = 72$ г/моль) в растворе углеводов является мономолекулярной реакцией. Период полураспада этого вещества равен 600 мин при $T = 402$ К и 60 мин при $T = 423$ К. Рассчитайте истинную энергию активации

процесса, константу скорости на основе теории активных столкновений при $T = 420 \text{ K}$, $p = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и оцените стерический множитель P , если $d = 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ТЕОРИИ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

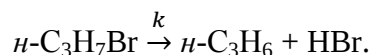
1. Зависимость константы скорости реакции разложения бромэтана от температуры



описывается уравнением $k = 2,82 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-225000/RT) \text{ с}^{-1}$. Оцените энтальпию и энтропию активации этой реакции и рассчитайте константу скорости на основе теории активированного комплекса при 773 K .

2. Разложение *трет*-бутилкумилпероксида является гомогенной реакцией первого порядка. Период полураспада этого вещества равен 600 мин при $T = 393 \text{ K}$, энергия активации процесса равна $151,8 \text{ кДж/моль}$. Считая $\chi = 1$, оцените энтальпию и энтропию активации этой реакции.

3. Пиролиз нормального пропилбромид в газовой фазе протекает как мономолекулярная реакция:



Зависимость константы скорости этой реакции от температуры описывается уравнением $k = 3,16 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-231000/RT) \text{ с}^{-1}$. Оцените энтальпию и энтропию активации этой реакции и рассчитайте константу скорости на основе теории активированного комплекса при 855 K .

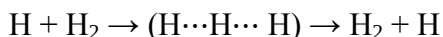
4. При изучении кинетики окисления инозитола ванадием(V) по реакции



были получены следующие значения опытной константы скорости при разных температурах: $k_1 = 0,384 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 308 K и $k_2 = 0,996 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 318 K . Используя теорию активированного комплекса, определите стандартные энтальпию и энтропию активации этой реакции.

5. Разложение диизопропилбензилгидропероксида в среде углеводородов является гомогенной реакцией первого порядка. Период полураспада этого вещества равен 600 мин при $T = 423 \text{ K}$ и 60 мин при $T = 455 \text{ K}$. Считая $\chi = 1$, оцените энтальпию и энтропию активации этой реакции.

6. Для элементарной бимолекулярной реакции



получены опытные значения предэкспоненциального $A = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ множителя и энергия активации $E_a = 23 \text{ кДж/моль}$. Рассчитайте с помощью теории активированного комплекса при 298 K : а) энтальпию активации $\Delta H^\ddagger$; б) энтропию активации $\Delta S_p^\ddagger$ и $\Delta S_c^\ddagger$; в) энергию Гиббса активации $\Delta G^\ddagger$.

7. Термическое разложение *трет*-бутилгидропероксида $(\text{CH}_3)_3\text{OOH}$ является гомогенной мономолекулярной реакцией. Значение опытной константы скорости этой реакции при $T = 445 \text{ K}$ равно $1,16 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, энергия активации процесса равна 138 кДж/моль . Вычислите по теории активированного комплекса энтальпию и энтропию активации этой реакции.

8. Зависимость константы скорости реакции термолитиза пероксиуксусной кислоты в среде этилацетата от температуры в интервале температур $30\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$ описывается уравнением k

$= 1,51 \cdot 10^6 \cdot \exp(-7794,08/T) \text{ с}^{-1}$. Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте энтальпию и энтропию активации этой реакции при 303 К.

9. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

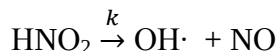


от температуры выражается уравнением:

$$k = 1,58 \cdot 10^2 \cdot \exp(-46800/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте энтальпию и энтропию активации этой реакции при 300 К.

10. Зависимость константы скорости мономолекулярной реакции распада

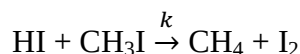


от температуры описывается уравнением $k = 1,0 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-45000/RT) \text{ с}^{-1}$. Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте энтальпию и энтропию активации этой реакции при 303 К.

11. Разложение ацетилциклогексилсульфонилпероксидов с общей формулой $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}(\text{O})_2\text{OOC}(\text{O})\text{Me}$ в среде CCl_4 протекает как реакция первого порядка. Зависимость константы скорости реакции термоллиза от температуры выражается уравнением: $k = 3,16 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-127000/RT) \text{ с}^{-1}$. Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте энтальпию и энтропию активации этой реакции при 300 К.

12. Зависимость константы скорости реакции термоллиза пероксиуксусной кислоты в среде метанола от температуры в интервале температур 30–60 °С описывается уравнением: $k = 6,46 \cdot 10^8 \cdot \exp(-9971,13/T) \text{ с}^{-1}$. Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте энтальпию и энтропию активации этой реакции при 298 К.

13. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

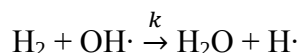


от температуры выражается уравнением:

$$k = 2 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-139000/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте при 298 К и $p = 1$ атм энтальпию и энтропию активации этой реакции.

14. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

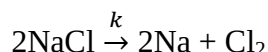


от температуры выражается уравнением:

$$k = 2,2 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-22207/RT) \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте при 283 К и $p = 1$ атм энтальпию и энтропию активации этой реакции.

15. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

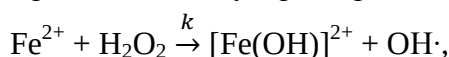


от температуры выражается уравнением:

$$k = 10^{13} \cdot \exp(-102000/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте при 283 К и $p = 1$ атм энтальпию и энтропию активации этой реакции.

16. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

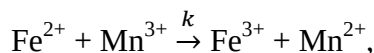


протекающей в растворе, от температуры выражается уравнением:

$$k = 1,8 \cdot 10^9 \cdot \exp(-42319/RT) \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте (при 298 К и $c_0 = 1 \text{ моль/дм}^3$ для всех компонентов) энтальпию и энтропию активации этой реакции.

17. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

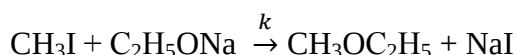


протекающей в растворе, от температуры выражается уравнением:

$$k = 5 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-24009/RT) \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

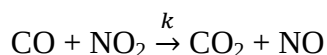
Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте (при 298 К и $c_0 = 1 \text{ моль/дм}^3$ для всех компонентов) энтальпию и энтропию активации этой реакции.

18. Константа скорости реакции



протекающая в этиловом спирте, равна $4,96 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ при температуре 291 К, а энергия активации процесса – 80,75 кДж/моль. Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте (при 298 К и $c_0 = 1 \text{ моль/дм}^3$ для всех компонентов) энтальпию и энтропию активации этой реакции.

19. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

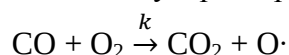


от температуры выражается уравнением:

$$k = 1,9 \cdot 10^9 \cdot \exp(-58138/RT) \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте при 298 К и $p = 1 \text{ бар}$ энтальпию и энтропию активации этой реакции.

20. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции

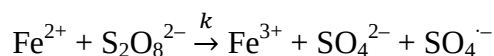


от температуры выражается уравнением:

$$k = 2,5 \cdot 10^9 \cdot \exp(-201120/RT) \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте при 298 К и $p = 1 \text{ бар}$ энтальпию и энтропию активации этой реакции.

21. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции



протекающей в растворе, от температуры выражается уравнением:

$$k = 1,3 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-52794/RT) \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Используя теорию активированного комплекса и приняв $\chi = 1$, рассчитайте (при 298 К и $c_0 = 1 \text{ моль/дм}^3$ для всех компонентов) энтальпию и энтропию активации этой реакции.

22. Разложение бутилпероксида является гомогенной реакцией первого порядка. Константа скорости этой реакции при 383 К равна $7,52 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Считая $\chi = 1$, оцените энтропию активации этой реакции, если энтальпия активации $\Delta H^\ddagger = 85975 \text{ Дж/моль}$.

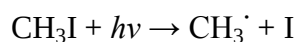
23. Термическое разложение *трет*-бутилперокси-*о*-PhS-бензоатов в хлорбензоле является гомогенной мономолекулярной реакцией. Вычислите константу скорости этой реакции при 333 К, если значения активированных термодинамических функций следующие: $\Delta H^\ddagger = 96,2 \text{ кДж/моль}$; $\Delta S^\ddagger = -14,2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

24. Зависимость константы скорости термораспада диалкилтриоксидов с общей формулой $\text{EtMe}_2\text{COOOEtMe}_2$ в среде CH_2Cl_2 (синглетновозбужденный фосген) в интервале температур от -20 до $+18$ °C описывается уравнением: $k = 1,585 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-9658,41/T) \text{ с}^{-1}$. Используя теорию активированного комплекса, рассчитайте энтальпию и энтропию активации этой реакции при 283 К.

Дидактическая единица: «Кинетика реакций с нетермическим характером активации»

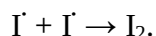
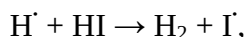
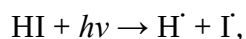
1. Энергия активации фотохимической реакции равна $30 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Какова должна быть минимальная длина волны света для того, чтобы инициировать эту реакцию? Чему равна частота этого света?

2. Энергия связи C–I в молекуле CH_3I составляет $50 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Чему равна кинетическая энергия продуктов реакции

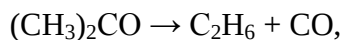


при действии на CH_3I УФ света с длиной волны 253,7 нм?

3. Определите квантовый выход фотолиза иодоводорода, который протекает по механизму:



4. Рассчитайте квантовый выход фотохимической реакции



протекающей под действием УФ света с длиной волны 313 нм. Исходные данные: объем реакционного сосуда 59 мл; среднее количество поглощенной энергии $4,40 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1}$; время облучения 7 ч; температура реакции 56,7 °C; начальное давление 766,3 Торр; конечное давление 783,2 Торр.

5. Молекулы в сетчатке глаза человека способны передавать сигнал в зрительный нерв, если скорость поступления излучения равна $2 \cdot 10^{-16} \text{ Вт}$. Найдите минимальное число фотонов, которое должно за 1 с попадать на сетчатку глаза, чтобы создать зрительное ощущение. Среднюю длину волны света можно принять равной 550 нм.

6. Морские водоросли поглощали свет со средней длиной волны 550 нм и мощностью 10 Вт в течение 100 с. За это время образовалось $5,75 \cdot 10^{-4} \text{ моль O}_2$. Рассчитайте квантовый выход образования кислорода.

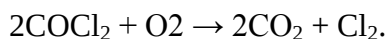
7. Вычислите максимально возможный выход углеводов с 1 га зеленых насаждений в течение лета. Исходные данные: солнечная энергия $1,0 \text{ ккал} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$; летний день 8 ч; в область поглощения хлорофилла (400–650 нм, средняя длина волны 550 нм) попадает 1/3 излучения; квантовый выход 0,12 единиц H_2CO на фотон.

8. Аммиак разлагается УФ светом (длина волны 200 нм) с квантовым выходом 0,14. Рассчитайте энергию света (кал), необходимую для разложения 1 г аммиака?

9. В фотохимической реакции $A \rightarrow 2B + C$ квантовый выход равен 210. В результате реакции из 0,300 моль вещества А образовалось $2,28 \cdot 10^{-3}$ моль вещества В. Сколько фотонов поглотило вещество А?

10. В фотохимической реакции $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ квантовый выход равен 15000. В результате реакции из 0,240 моль Cl_2 образовалось $2,98 \cdot 10^{-2}$ моль HCl . Сколько фотонов поглотил хлор?

11. Фотохимическое окисление фосгена под действием УФ излучения описывается уравнением:



Поглощение $4,4 \cdot 10^{18}$ квантов света ($\lambda = 253,7$ нм) вызвало превращение $1,31 \cdot 10^{-5}$ моль фосгена. Рассчитайте квантовый выход реакции.

Дидактическая единица: «Кинетика каталитических реакций»

1. Пиролиз ацетальдегида в газовой фазе характеризуется энергией активации $190 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В присутствии катализатора – паров иода – энергия активации уменьшается до $136 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии паров иода при 200°C ?

2. Разложение ацетальдегида на метан и оксид углерода (II) ускоряется под действием иода в 10^4 раз. При 800 K энергия активации в отсутствие катализатора равна 190 кДж/моль . Вычислите E_A в присутствии катализатора.

3. Энергия активации реакции $A \rightarrow B$, заканчивающейся за 80 минут, равна 140 кДж/моль . За какое время заканчивается реакция в присутствии катализатора, снижающего энергию активации до 80 кДж/моль ?

4. В отсутствие катализатора реакция заканчивается за 2 часа, а в его присутствии за 10 минут. Насколько в присутствии катализатора снижается энергия активации, если она не влияет на предэкспоненциальный множитель?

5. Энергия активации реакции $2A + B = 2C$ при температуре $T = 1073 \text{ K}$, равная $89,7 \text{ кДж/моль}$ понизилась в присутствии катализатора до 59 кДж/моль . При какой температуре, но в отсутствие катализатора, реакция может протекать с такой же скоростью.

6. В присутствии катализатора наблюдается повышение значения стерического фактора в 2 раза (при постоянном числе столкновений), и происходит возрастание константы скорости в 610 раз. Насколько снижается значение энергии активации?

7. Во сколько раз повысится скорость реакции при 298 K , если в присутствии катализатора предэкспоненциальный коэффициент возрастает на 20 %, а энергия активации снижается с 120 кДж/моль до 65 кДж/моль .

8. В присутствии катализатора наблюдается повышение значения стерического фактора в 2 раза (при постоянном числе столкновений), и константа скорости возрастает в 1220 раз. Насколько снижается значение энергии активации?

9. При температуре 450°C палладиево-родиевый катализатор повышает в реакции окисления SO_2 предэкспоненциальный множитель на 80 % и снижает энергию активации на 70 кДж/моль . Во сколько раз увеличивает данный катализатор скорость реакции окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI)?

10. Опишите кинетику реакции специфического кислотного катализа в разбавленном водном растворе, используя квазиравновесное приближение. Выразите скорость образования продукта через: а) текущую, б) исходную концентрацию субстрата. Коэффициенты активности и активность воды примите равными единице.
11. Опишите кинетику реакции специфического основного катализа в квазиравновесном приближении. Выразите скорость образования продукта через: а) текущую, б) исходную концентрацию субстрата. Как зависит эффективная константа скорости от pH? Коэффициенты активности и активность воды примите равными единице.
12. Гидролиз ацетилхолина катализируется ферментом ацетилхолинэстеразой, число оборотов которой составляет 25000 с^{-1} . Сколько времени потребуется ферменту для расщепления одной молекулы ацетилхолина?
13. 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 $1,5\cdot 10^{-3}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Найдите максимальную скорость этой реакции.
14. Рассчитайте концентрацию неконкурентного ингибитора I ($K_I = 2,9\cdot 10^{-4}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$), необходимую для 90%-ного подавления ферментативной реакции.

Поскольку задачи по дидактической единице «**Кинетика гетерогенных реакций**» имеют исключительно графическое решение, то они включаются только в РГЗ.