

## Вопросы к экзамену по курсу «Электрохимия, кинетика и катализ»

1. Теория электролитической диссоциации Аррениуса (основные положения; причины, вызывающие диссоциацию растворенных веществ на ионы). Отличия сильных и слабых электролитов, примеры. Количественные характеристики диссоциации (от каких факторов зависят, для каких электролитов имеет смысл?): степень диссоциации, константа диссоциации. Определение термодинамической константы электролитической диссоциации. Зависимость степени диссоциации от концентрации (разведения), температуры, природы растворителя. Закон разведения Оствальда (вывод для электролита типа 1:1). Причины диссоциации. Ассоциация и сольватация ионов.

Термодинамическое описание свойств растворов электролитов. Активности и коэффициенты активности электролита и ионов в растворе, средние ионные коэффициенты активности. Связь средней ионной активности с концентрацией и полной активностью электролита; связь средней ионной активности с моляльной концентрацией (пример: для электролита валентного типа 1-2 / 3-1 и тд). Ионная сила раствора (пример: для электролита валентного типа 1-2 / 3-1 и тд концентрации  $m$ ). Правило ионной силы Льюиса-Рендалла.

Основные положения электростатической теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля, допущения теории при выводе уравнения для среднего ионного коэффициента активности. Реальная и условная ионная атмосфера. Потенциал ионной атмосферы, радиус ионной атмосферы. Зависимость названных величин от ионной силы раствора, природы растворителя и температуры. Предельный закон Дебая-Хюккеля, второе и третье приближения теории: различия между ними, области концентраций. График зависимости  $\lg \gamma_{\pm} = f(\sqrt{m})$  для трех приближений теории и реальных экспериментальных данных. Почему зависимость имеет минимум?

Проводники электрического тока I и II рода, ионная и электронная проводимость. Почему с увеличением температуры электрическая проводимость проводников I рода падает, а проводимость многих проводников II рода растет? Удельная, молярная и эквивалентная электрические проводимости: определения, размерности; взаимосвязь между ними. Зависимость удельной и молярной электрической проводимости от концентрации, температуры и природы растворителя. *График* зависимости удельной электрической проводимости от концентрации в широком диапазоне концентраций для сильных и слабых электролитов; чем объясняется максимум на графике? *График* зависимости эквивалентной электрической проводимости от корня из концентрации в

области разбавленных растворов для сильных и слабых электролитов; чем объясняется вид зависимости?

Скорость и подвижность (абсолютная скорость движения) ионов. Факторы, от которых зависит подвижность ионов. Связь электропроводности с подвижностью ионов. Закон независимого движения ионов Кольрауша; условия применимости. Предельные молярные электропроводности ионов; от каких факторов зависят? Эстафетный механизм переноса электричества ионами гидроксония и гидроксила как объяснение аномально высокой подвижности ионов водорода и гидроксида в водных растворах. Числа переноса ионов.

Электропроводность растворов сильных электролитов, закон квадратного корня Кольрауша; условия применимости. Применение теории сильных электролитов для объяснения электрофоретического и релаксационного эффектов снижения электропроводности. Влияние полей высокой напряженности и высокой частоты переменного тока на электропроводность растворов.

Расположить растворы сильных и слабых электролитов (кислоты, основания, соли) в порядке убывания/возрастания электропроводности при бесконечном разведении. Причины высокой электропроводности кислот и оснований.

Определение природы электролита по данным об изменении электрической проводимости электролита с изменением концентрации. *Графическое* определение электрической проводимости при бесконечном разведении и константы диссоциации для слабых электролитов. Как по данным об электрической проводимости растворов слабого электролита определить его степень диссоциации? *Графическое* определение электрической проводимости при бесконечном разведении и константы  $\Lambda$  в уравнении квадратного корня Кольрауша для сильных электролитов.

Как по данным об электрической проводимости растворов сильных электролитов определить электрическую проводимость при бесконечном разведении для раствора слабого электролита? (Пример:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ).

Измерение электролитической проводимости как метод определения степени и константы диссоциации слабых электролитов, теплоты, энтропии и энергии Гиббса процесса диссоциации, растворимости малорастворимых соединений. Определение электропроводности растворов электролитов при бесконечном разбавлении. Кондуктометрическое титрование как метод определения растворимости малорастворимых солей.

Произведение растворимости малорастворимых электролитов. Влияние посторонних электролитов (неиндифферентных (содержащих общие ионы) и

индифферентных (не содержащих общих ионов)) на растворимость малорастворимых соединений.

**2.** Электрохимические системы. Возникновение скачка потенциала на границе раздела проводников I и II рода. Двойной электрический слой. Обратимые электроды и обратимые гальванические элементы. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента, гальвани-потенциал, стандартный (условный) электродный потенциал (потенциал электрода в водородной шкале). Связь ЭДС гальванического элемента с условными электродными потенциалами. Правило знаков ЭДС и электродных потенциалов. Как определить полярность электродов? Диффузионный потенциал, механизм возникновения и методы его устранения (сведения к минимальной величине).

Термодинамическая теория гальванических явлений. Вывод и анализ уравнения Нернста, выражающего зависимость ЭДС гальванического элемента от активностей компонентов электродной реакции. Уравнение Гиббса-Гельмгольца в электрохимической форме. Зависимость ЭДС гальванического элемента от температуры (*график* в зависимости от значений  $\Delta H$ ). Температурный коэффициент ЭДС.

Классификация электродов: электроды первого и второго рода, газовые, окислительно-восстановительные (примеры, вид уравнения Нернста для каждого типа электродов). **Вывод** и анализ уравнения Нернста, выражающего зависимость потенциала электродов различного вида от активностей компонентов электродной реакции. Как можно увеличить значение потенциала для вышеуказанных электродов? Типы гальванических элементов: химические, концентрационные, с переносом, без переноса (примеры цепей, запись реакций, протекающих на катоде и аноде, запись суммарной реакции, запись уравнения Нернста, расчет стандартного потенциала). Гальванические элементы какого типа могут быть использованы для определения констант равновесия реакции, изменения термодинамических функций реакций, протекающих в гальваническом элементе, pH раствора, полную активность электролита, средний ионный коэффициент активности, произведение растворимости?

**3.** Основные понятия формальной кинетики: скорость химической реакции по данному компоненту и инвариантная скорость реакции, молекулярность, частный и общий (полный) порядок. Связь молекулярности и порядка реакции. Основной постулат химической кинетики. Кинетическое уравнение и кинетическая кривая. От чего зависит скорость химической реакции? Чему равен тангенс угла наклона касательной к кривой по отношению к оси абсцисс на кинетической кривой? Как скорость изменяется в ходе

реакции? Константа скорости химической реакции: определение, размерность, от каких факторов зависит?

Кинетика простых односторонних гомогенных реакций. Реакции первого, второго и третьего порядков. Дифференциальная и интегральная формы кинетических уравнений, кинетические кривые. **Вывод** уравнения для константы скорости реакции 1-ого, 2-ого, 3-его и 0-ого порядков. Линейное представление кинетических кривых для реакций различных порядков. Что определяется по тангенсу угла наклона этих прямых к оси абсцисс? Сравните на одном *графике* кинетические кривые реакций 1-ого, 2-ого, 3-его и 0-ого порядков, если константы скорости численно совпадают, а концентрации исходных веществ более 1 моль/л. Какая из этих реакций закончится быстрее при прочих равных условиях (руководствоваться выражениями для периодов полупревращения)? Время полупревращения (**вывод** уравнений), зависимость от начальных концентраций реагирующих веществ. Необратимые реакции нулевого порядка.

Химические и физико-химические методы, используемые для определения скоростей химических реакций. Дифференциальные и интегральные методы определения порядка реакции. Концентрационный и временной порядки: на что указывает различие этих величин? Расчет константы скорости и скорости простых односторонних реакций. Метод Оствальда-Нойеса: условия применимости, концентрационный или временной порядок определяется по этому методу? Метод избытка (изоляции) Оствальда, определение частных порядков по соответствующему реагенту. Дифференциальный метод Вант-Гоффа.

Сложные реакции. Принцип независимости протекания элементарных реакций. Обратимые и параллельные реакции первого порядка. Система дифференциальных уравнений, описывающих скорости этих реакций. Интегральные уравнения для расчета констант скоростей отдельных стадий сложной реакции. *Схематическое* изображение соответствующих кинетических кривых для каждого из реагирующих веществ для разного соотношения констант скоростей.

Последовательные реакции 1-го порядка. Система дифференциальных уравнений, описывающих кинетику последовательной реакции. Кинетические уравнения и кинетические кривые для концентраций исходного вещества, промежуточного реагента и продукта реакции. Время достижения максимальной концентрации промежуточного вещества. Зависимость величины максимальной концентрации промежуточного вещества от соотношения констант скоростей стадий последовательной реакции. S-образная форма кинетической кривой для продукта реакции, индукционный период. *Схематическое*

изображение соответствующих кинетических кривых для каждого из реагирующих веществ для разного соотношения констант скоростей.

Влияние температуры на скорость химической реакции. Температурный коэффициент константы скорости реакции, правило Вант-Гоффа. Зависимость температурного коэффициента от температуры. Уравнение Аррениуса в дифференциальной и интегральной форме. Эффективная энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Методы определения этих величин из экспериментальных данных. Энергетическая диаграмма, координата химической реакции. *Графическое* определение энергии активации.

**4.** Теория активных (бинарных) столкновений (соударений). Основные положения теории, механизм активации молекул. Скорость реакции как число столкновений активных молекул в единицу времени. Основные этапы **вывода** уравнения, выражающего зависимость скорости реакции от концентрации и температуры. Константа скорости бимолекулярной реакции (определение входящих в уравнение величин). Фактор соударений, его зависимость от характеристик реагирующих молекул и температуры. Физический смысл предэкспоненциального множителя и энергии активации в рамках теории активных соударений. Порядок величины предэкспоненциального множителя при комнатной температуре. Стерический фактор, необходимость его введения в кинетическое уравнение реакции. Как определить стерический фактор, основываясь на кинетических характеристиках процесса? Достоинства и недостатки теории активных (бинарных) соударений.

Механизм мономолекулярных газофазных реакций. Схема Линдемана. Объяснение причин изменения порядка мономолекулярных реакций с первого на второй при изменении давления с высокого на низкое.

Теория переходного состояния (активированного комплекса). Основные положения теории, кинетическая схема реакции. Активированный комплекс и его свойства. Механизм активации. Поверхность потенциальной энергии. Координата реакции, профиль пути реакции, энергия активации. Скорость реакции – скорость распада активированного комплекса (скорость его прохождения через потенциальный барьер). Кинетическое уравнение теории, выражающее взаимосвязь константы скорости реакции с константой равновесия процесса образования активированного комплекса из исходных молекул и температурой. Квазитермодинамический вариант этого уравнения. Энтальпия активации, связь ее с эффективной энергией активации. Энтропия активации реакции. Истолкование

предэкспоненциального множителя и стерического фактора в рамках теории переходного состояния. Трансмиссионный коэффициент. Достоинства и недостатки теории.

Константа скорости мономолекулярного распада активированного комплекса с образованием продуктов реакции не зависит от типа реакции и от природы реагирующих веществ. Почему скорость реакции, тем не менее, зависит от типа реакции и природы реагирующих веществ?

Особенности протекания химических реакций в растворах. Клеточный эффект. Кинетическая схема протекания бимолекулярной реакции в растворе. Предельные случаи протекания реакции. Быстрые (диффузионно-контролируемые) реакции, диффузионный предел константы скорости реакции.

Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Соотношение констант скоростей для реакции, которая может протекать как в газовой фазе, так и в растворе. Влияние сольватации на энергию активации и скорость процесса в растворе. Кинетика ионных реакций в растворах. Уравнение Бренстеда-Бьеррума применительно к ионным реакциям. Влияние ионной силы раствора на скорость реакций с участием ионов. Первичный солевой эффект.

**5. Фотохимические реакции. Механизм активации. Первичные и вторичные фотохимические процессы. Фотодиссоциация и фотолиз. Фотофизические (деактивационные) процессы при поглощении излучения. Законы фотохимии, закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна-Штарка. Квантовый выход. В каком случае можно говорить о фотохимическом инициировании цепного процесса? Какие измерения должны быть проведены для того, чтобы найти квантовый выход? Кинетика процессов, происходящих с участием фотовозбужденных молекул. Фотосенсибилизированные реакции (привести пример). Основные различия реакций с фотохимическим и термическим инициированием. Фотохимические процессы в атмосфере. Фотосинтез.**

Цепные реакции. Примеры реакций, протекающих по цепному механизму. Назовите условия, при которых фотохимическая реакция разложения вещества протекает по нулевому или первому порядку. Особенности и основные стадии цепных реакций: зарождение, развитие и обрыв цепей. Механизмы зарождения и обрыва цепи. Линейный и квадратичный обрыв цепи. Как изменяется вероятность обрыва цепи с увеличением общего давления газовой смеси или размеров внутреннего пространства реакционного сосуда? Звено цепи, длина цепи. Роль радикалов в цепных реакциях. От каких факторов зависит длина цепи? Неразветвленные и разветвленные цепные реакции. Кинетика неразветвленных цепных реакций, лимитирующая стадия неразветвленной цепной

реакции. Кинетические уравнения. Отличительный признак механизма неразветвленной и разветвленной цепной реакции.

Знать механизм реакции образования HCl из Cl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> (4 стадии)!

Особенности разветвленных цепных реакций, основные стадии. Вероятностная теория разветвленных цепных реакций. Вероятность обрыва и вероятность разветвления цепи (*график* зависимости концентрации активных частиц от времени). Стационарный и нестационарный режимы течения реакции. Зависимость скорости неразветвленных и разветвленных цепных реакций от времени. Предельные явления в разветвлённых реакциях. При каком условии разветвленные цепные реакции протекают со взрывом? Нижний и верхний пределы воспламенения цепной реакции (*график* зависимости скорости реакции от давления). Какие из перечисленных факторов (увеличение объема сосуда, заполнение сосуда стеклянными шариками, добавление инертного газа) и как влияют на первый предел взрыва газовой фазной реакции? Какой сосуд нужно выбрать, чтобы разветвленная цепная реакция протекала без взрыва? Цепной и тепловой механизм воспламенения. Влияние температуры и давления на скорость цепных реакций. Полуостров воспламенения (*график* зависимости давления от температуры).

Принцип лимитирующей (скорость-определяющей) стадии последовательной химической реакции. Стационарный режим протекания последовательных реакций. Метод стационарных концентраций Боденштейна, область применения, ограничения метода. На основе каких принципов осуществляется кинетический анализ цепных разветвленных реакций, протекающих в квазистационарном режиме развития процесса?

**6.** Катализ, понятие. Гомогенный и гетерогенный катализ. Автокатализ. Основные закономерности каталитических реакций. Влияние катализатора на термодинамические и кинетические характеристики химических реакций. Селективность действия катализатора. Каталитическая активность, удельная каталитическая активность. Что является причиной, объясняющей действие любого катализатора? Какие величины, описывающие химическую реакцию, могут меняться при добавлении катализатора? Какие величины остаются неизменными? Влияет ли катализ на равновесный выход продукта?

Гомогенный катализ. Слитный и раздельный механизмы каталитических реакций: кинетические уравнения и энергетические диаграммы взаимодействия реагентов с катализатором. Уравнения для частных случаев (случай Вант-Гоффа и случай Аррениуса), когда скорость образования продукта подчиняется кинетическому уравнению первого порядка относительно концентрации вещества А и второго порядка с первым частным порядком относительно концентрации А и относительно концентрации В. Общий и

специфический кислотно-основной катализ. Эффективная константа скорости реакции, катализируемой веществами с кислотно-основными свойствами. Каталитические константы скорости реакции.

Гетерогенный катализ. Скорость гетерогенно-каталитической реакции. Типы гетерогенных катализаторов. Закон действующих поверхностей. Роль адсорбции в гетерогенном процессе. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций лимитируемых химическим взаимодействием. Отравление катализатора.