

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета,
Чл.-корр. РАН, профессор

/ Калмыков С.Н. /

«25» февраля 2022 г.



ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности

1.4.14 Кинетика и катализ

Шифр и наименование области науки: 1. Естественные науки

Наименование отраслей науки, по которым присуждаются ученые степени: химические

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методической комиссией факультета
(протокол №9 от 09.02.2022 г.)

Москва 2022

I. Описание программы:

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: "Катализ", "Кинетика химических реакций".

II. Основные разделы и вопросы к экзамену:

1. Кинетика и механизм элементарных химических реакций.

Скорость химической реакции. Кинетические уравнения элементарных химических реакций, закон действующих масс. Молекулярность, порядок и константа скорости реакции, уравнение Аррениуса, энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Механизм элементарной химической реакции, поверхность потенциальной энергии, теория активированного комплекса, свободная энергия активации, энтропия активации и объём активации.

Влияние растворителя на скорость элементарной химической реакции в растворе. Электростатическая и специфическая сольватация. Ионная сила и солевой эффект, их влияние на скорость реакции.

2. Общие представления о катализе.

Определения катализа. Основные этапы развития представлений о катализе.

Каталитические процессы в природе. Роль катализа в современной промышленности – химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей, биохимической и пищевой.

Механизм каталитических реакций, каталитический цикл. Методы и примеры построения кинетических уравнений каталитических реакций, их связь с механизмом реакции. Стационарное состояние различных форм каталитического комплекса. Активность и стабильность катализаторов. Промоторы и каталитические яды (ингибиторы). Субстратная селективность, региоселективность и энантиоселективность. Влияние катализаторов на селективность параллельных, последовательных, последовательно-параллельных и других сложных реакций.

Зависимость селективности от конверсии в сложных реакциях при участии катализаторов на отдельных стадиях.

3. Гомогенный катализ.

Классификация гомогенных катализаторов, их активность и селективность.

Нуклеофильный катализ. Механизм и кинетика его в реакциях замещения, расщепления и присоединения. Факторы, определяющие эффективность нуклеофильного катализа.

Кислотный, электрофильный и основной катализ. Механизм кислотного и электрофильного катализа нуклеофильных и электрофильных реакций замещения, отщепления и присоединения. Механизм основного катализа. Количественная характеристика кислотно-основного

взаимодействия. Жёсткие и мягкие кислоты и основания. Абсолютная шкала кислотности, функции кислотности. Сверхкислоты, как катализаторы. Скорости реакции кислот с основаниями. Специфический и общий кислотно-основной катализ. Особенности кинетики и механизм.

Кислотность и каталитическая активность, уравнение Бренстеда.

Металлокомплексный катализ. Каталитически-активные комплексы металлов. Правила Хиггинса и Толмена. Модель Басоло-Пирсона. Правило Чатта.

Элементарные стадии металлокомплексного катализа: присоединение и замещение лигандов, перенос электрона, внедрение по связи металл-лиганд, элиминирование, диссоциативное присоединение. Примеры механизмов реакций, катализируемых комплексами металлов: гидрирование, гидрокарбонилирование, карбонилирование; окисление и метатезис олефинов, изомеризация, олигомеризация и полимеризация олефинов. Катализаторы Циглера-Натта. Многоэлектронные процессы и катализ кластерами. Асимметрический каталитический синтез.

Ферментативный катализ. Основные типы и функции ферментов. Основные характеристики ферментов (энзимов) как белковых макромолекул, а также рибозимов на основе РНК. Понятие активного центра, субстрата, кофактора, ингибитора. Локализация ферментов в органеллах, клетках и мембранах. Основные положения теории ферментативного катализа; энергетические и энтропийные параметры ферментативных процессов. Биомиметика и моделирование активных центров ферментов.

Кинетический анализ различных схем гомогенно-каталитических реакций.

Обработка кинетических данных по уравнениям с двумя неизвестными параметрами. Автокатализ. Кинетические закономерности металлокомплексного катализа и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Функция закомплексованности. Особенности обработки экспериментальных данных по кинетике ферментативных реакций.

Иммобилизованные гомогенные катализаторы и ферменты. Ионно-обменные полимеры и другие способы иммобилизации.

Особенности кинетики гомогенно-каталитических гетерофазных реакций газ-жидкость и жидкость-жидкость. Кинетическая область гетерофазных реакций, её признаки и экспериментальное подтверждение. Катализ межфазного переноса.

Основные кинетические закономерности, методика эксперимента и обработки кинетических данных. Кинетика гетерофазных реакций в переходной области при сравнительно медленной химической реакции без учёта превращений в пограничной плёнке. Диффузионная область гетерофазных реакций при мгновенной химической реакции. Явление ускорения массопередачи. Влияние гетерофазности на селективность реакций.

4. Гетерогенный катализ.

Строение поверхности твёрдых тел и его влияние на каталитическую активность. Современные методы исследования структуры и состава поверхностного слоя твёрдых тел. Методы определения элементного состава катализаторов, спектральные и химические методы. Термогравиметрия.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ. Электронная микроскопия. Зондовая микроскопия: туннельная и атомно-силовая микроскопия. Масс-спектрометрия вторичных ионов. ЯМР-ВМУ-спектроскопия твёрдого тела, кросс-поляризация. ЯМР-томография. EXAFS, XAFS, XANES, SAXS, фотоэлектронная и Оже-спектроскопия, ГР-спектроскопия. Магнитные методы исследования катализаторов. КР-спектроскопия. Электронная спектроскопия. Диффракция медленных электронов.

Адсорбция как стадия гетерогенно-каталитической реакции. Природа адсорбционного взаимодействия. Физическая адсорбция и хемосорбция. Изотермы адсорбции. Теплота адсорбции и её зависимость от степени заполнения поверхности. Простейшие типы адсорбционных слоёв (Лэнгмюра, Брунауэра-Эммета-Теллера, Фрейндлиха). Неоднородность поверхности. Адсорбционные методы измерения поверхности катализатора и концентрации каталитически активных центров. ИК- и УФ-спектроскопия в адсорбции и катализе. Пористая структура катализаторов, способы её формирования и методы исследования. Ртутная порометрия. Степень использования поверхности пор катализатора. Оптимальная структура пор катализатора.

Типы гетерогенных катализаторов. Металлы и сплавы как катализаторы. Корреляция между каталитической активностью металлов и степенью участия d-электронов в образовании металлических связей. Локальные и коллективные электронные взаимодействия при хемосорбции и катализе на металлах и сплавах.

Роль π-комплексов в катализе на металлах и сплавах. Скелетные катализаторы.

Металлические катализаторы на носителях. Мембранные катализаторы.

Зависимость каталитических свойств металлов от дисперсности частиц металла и от предварительной термообработки. Каталитические наноматериалы.

Катализ оксидами переходных металлов. Электронная трактовка хемосорбции и катализа на полупроводниках. Связь каталитической активности с положением уровня Ферми.

Гетерогенные катализаторы кислотной природы. Роль бренстедовских и льюисовских кислотных центров в хемосорбции и катализе на оксидах алюминия, кремния и алюмосиликатах. Модифицированные и смешанные оксидные катализаторы. Цеолитные катализаторы, связь

их активности с типом цеолита, наличием гидроксильных групп, природой и концентрацией введённых в цеолит ионов. Молекулярно-ситовые свойства цеолитных катализаторов.

Области протекания гетерогенно-каталитических реакций, их признаки и методы экспериментального подтверждения. Кинетическая область гетерогенного катализа. Уравнение Лэнгмюра–Хиншельвуда. Кинетика реакций при сравнимых скоростях адсорбции и химической реакции на поверхности. Адсорбционная область катализа на однородной и неоднородной поверхности. Кинетика реакции при сравнимой скорости адсорбции и химической реакции на поверхности.

5. Основные промышленные каталитические процессы.

Получение водорода и синтез-газа каталитической конверсией углеводородов. Синтез аммиака и метанола, синтез Фишера-Тропша.

Гидрирование и дегидрирование органических соединений.

Окисление неорганических соединений. Получение серной и азотной кислот. Каталитические процессы окисления органических веществ, окислительный аммонолиз.

Каталитические процессы в нефтепереработке. Каталитический крекинг, гидрокрекинг, риформинг, гидроочистка. Изомеризация и алкилирование.

Гомогенно-каталитические промышленные процессы с использованием кислотных, электрофильных и металлокомплексных катализаторов.

Промышленное применение ферментов.

Экологический катализ. Природоохранные каталитические технологии.

Критерии оценивания

Критерии и показатели оценивания ответа на экзамене			
Неудовлетворительно	Удовлетворительно	Хорошо	Отлично
Фрагментарные знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной кинетики и катализа	Неполные знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной кинетики и катализа	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной кинетики и катализа	Сформированные и систематические знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной кинетики и катализа

II. Рекомендуемая основная литература:

- 1 Боресков Г.К. «Гетерогенный катализ», Москва, Изд-во «Наука», 1986
- 2 Накамура А., Цуцуи М., Принципы и применение гомогенного катализа, М., Химия, 1979.
- 3 Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. «Координация и катализ», Москва, Изд-во «Мир», 1980
- 4 Березин И.В., Мартинек К. «Основы физической химии ферментативного катализа», Москва, Изд-во «Высшая школа», 1977
- 5 Белл Р., Протон в химии. М, Мир, 1977
- 6 Панченков Г.М., Лебедев В.П., «Химическая кинетика и катализ», Москва, Изд-во «Химия», 1985
- 7 Эмануэль Н.М., Кнорре Д. Г. «Курс химической кинетики», Москва, Изд-во «Высшая школа», 1984
- 8 Крылов О.В., Гетерогенный катализ, Части 1-4, Изд-во НГУ, Новосибирск, 2002
- 9 Розовский А.Я., «Катализ и реакционная среда», Москва, Изд-во «Наука», 1988
- 10 Бендер М., Бергерон Р., Комияма М., «Биоорганическая химия ферментативного катализа», М., Мир, 1987
- 11 Киперман С.Л., «Основы химической кинетики в гетерогенном катализе». М., Химия, 1979.
- 12 Франк-Каменецкий Д.А. "Диффузия и теплопередача в химической кинетике", М.: 1987
- 13 Сетерфильд Ч., «Практический курс гетерогенного катализа М, Мир, 1984.
- 14 Экспериментальные методы исследования катализа, под ред. Р. Андерсона, М., Мир, 1972
- 15 Методы анализа поверхностей, под ред. А.Зандерна, М., Мир, 1979

III. Дополнительная литература:

- 1 Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. «Химическая кинетика», Москва, Изд-во «Химия», 2000
- 2 Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. «Металлоорганическая химия переходных металлов» в 2-х частях. Москва, Изд-во «Мир», 1989
- 3 Мастерс К. «Гомогенный катализ переходными металлами», Москва, Изд-во «Мир», 1983
- 4 Хартри Ф., «Закреплённые металлокомплексы». М., Мир, 1989.
- 5 Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. «Активация и каталитические реакции углеводородов», Москва, Изд-во «Наука», 1995
- 6 Shilov A.E. «Metal complexes in biomimetic chemical reactions», CRC Press, Boca Raton, New York, 1997
- 7 Parshall G.U., Ittel S.D. «Homogeneous catalysis», 2nd edition, Wiley, New York, 1992
- 8 Уго Р. «Аспекты гомогенного катализа», Москва, Изд-во «Мир», 1973
- 9 Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф., «Теория химических процессов

основного органического и нефтехимического синтеза”, Москва, Изд-во «Химия», 1984

10 Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М., Мир, 1973.

V . Авторы программы:

1. д.х.н., проф. Мельников Михаил Яковлевич
2. д.х.н. Ростовщикова Татьяна Николаевна