

## САМОКОНТРОЛЬ

### ТЕРМОДИНАМИКА СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Простое и сложное в термодинамике. Воспоминания о «простой» термодинамике: первое и второе начала, уравнения Гиббса–Гельмгольца и Вант-Гоффа на примере реакции образования воды. Пример сложной системы: крекинг нефти. Нефть, состав, три варианта переработки нефти; основные продукты переработки нефти; способы переработки нефти: крекинг, пиролиз, риформинг; аппаратное оформление крекинга – трубчатая печь беспламенного горения; ректификация, основные принципы, аппаратное оформление. Диаграммы относительной устойчивости; пример: выделение металлов из оксидов; более сложный пример: термический крекинг нефти. Расчеты с использованием полуэмпирических соотношений для потенциала Гиббса; пример: термический крекинг нефти. Основные закономерности термического крекинга нефти. Производство углеродных волокон как альтернатива глубокой переработки нефти. Производство кокса; основные продукты коксования; аппаратное оформление: коксовые печи косвенного нагрева; возможные варианты переработки коксового газа. Непрерывные и периодические процессы. Самосогласованное решение систем уравнений для констант равновесий; пример: конверсия метана водяным паром. Оптимальная схема конверсии при синтезе метанола.

### КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Элементы «простой» кинетики: простые и сложные реакции; понятие скорости химической реакции, закон действующих масс и уравнение Аррениуса – условия применимости, эффективная энергия активации. Механизмы сложных реакций. Пример: образование воды из простых веществ. Представление механизма в виде графа, вершины и ребра графа, степень вершины, линейные и нелинейные стадии, стехиометрическое число стадии, пробег реакции, цикл, линейно независимые циклы, цикломатическое число, маршрут реакции, базис маршрутов. Примеры механизмов сложных реакций: синтез аммиака; изотопный обмен водорода и дейтерия. Матричный формализм. Атомная матрица, матрица механизма, ранг матрицы механизма, система нелинейных автономных дифференциальных уравнений первого порядка. Пример: синтез аммиака.

Особая роль нелинейных стадий в механизмах химических реакций. Колебательные химические реакции. Реакция Брея. Реакция Белоусова–Жаботинского; представления о механизме реакции, автокатализ, отрицательная обратная связь, орегонатор. Основные типы нелинейного поведения химических систем: бистабильность, колебания, бегущие волны, стоячие волны, динамический хаос. Основные особенности поведения систем вдали от равновесия. Процессы полимеризации и полимерные материалы в среде Белоусова–Жаботинского; управление процессами полимеризации и свойствами полимерных материалов. Реакционно-диффузионный компьютер как пример зарождающихся технологий (emerging technologies). Использование нелинейной динамики химических реагирующих систем для решения задач большой вычислительной сложности. Возможные области применения реакционно-диффузионных компьютеров. Качественный анализ автономных систем обыкновенных дифференциальных уравнений. Фазовые (динамические) переменные, фазовое пространство. Фазовый портрет. Стационарные состояния (устойчивый узел, неустойчивый узел, седло), предельные циклы, сепаратрисы. Структурная устойчивость фазового портрета. Параметрический портрет. Бифуркация. Соотношение параметрического и фазового портретов. Пример: окисление СО на платине.

## КАТАЛИЗ

Значение катализа в химической промышленности. Положительный и отрицательный катализ, автокатализ, катализаторы и ингибиторы, промоторы, каталитические яды. Виды катализа: гомогенный, гетерогенный, гетерогенно-гомогенный, микрогетерогенный, межфазный, мицеллярный, ферментативный. Гетерогенный катализ. Представления о поверхности раздела фаз в гетерогенном катализе. Методы подготовки совершенной поверхности. Общая схема спектроскопии поверхности. Дифракция медленных электронов. Анализ химического состава поверхности, Оже-спектроскопия. Поверхностные электронные состояния, спектроскопия поверхностных электронных состояний. Уровень Ферми. Реконструкция и релаксация поверхности. Адсорбция. Физическая адсорбция, хемосорбция, диссоциативная хемосорбция. Адсорбция единичной молекулы. Особенности взаимодействия двух адсорбированных молекул. Адсорбция ансамбля молекул, адсорбционные слои, регулярные и островковые структуры. Электронная спектроскопия поверхностных комплексов. Изменения поверхности в результате адсорбции. Реальный гетерогенный катализ. Изменения катализатора в ходе гетерогенно-каталитических процессов: высокая подвижность атомов решетки, изменение степени окисления атомов, фазовые переходы. Закон

действующих поверхностей, основные отличия от закона действующих масс, отклонения от модели идеального поверхностного слоя. Производство аммиака. Проблема связанного азота. Методы связывания атмосферного азота (дуговой, цианамидный, аммиачный, ферментативный). Аммиачный метод. Сырье, очистка азото-водородной смеси, физико-химические основы синтеза аммиака, катализатор, технологическая схема. Ферментативный катализ. Основные понятия: фермент, ко-фермент, активный центр фермента, активатор, ингибитор, аллостерические эффекты. Отличительные особенности ферментативного катализа, типичные зависимости скорости ферментативной реакции от pH и температуры. Схема простой ферментативной реакции, уравнение Михаэлиса–Ментен. Сложные реакции: упорядоченный механизм, неупорядоченный механизм, «пинг-понг» механизм. Основные положения теории ферментативного катализа. Биотехнология, основные биотехнологические процессы, преимущества биотехнологических процессов. Имобилизация ферментов. Генная инженерия, клеточная инженерия. Структурный ген, вектор, рекомбинантная ДНК, клон. Производство инсулина. Общие закономерности и понятия катализа. Каталитический процесс как совокупность обычных химических реакций, имеющая циклический характер. Вакер-процесс получения ацетальдегида. Основные виды катализаторов: кислоты и основания, комплексы металлов, металлы, твердые соединения металлов, ферменты. Катализаторы двойного действия. Получение бензина из метанола. Основные механизмы катализа: окислительно-восстановительный, кислотно-основной, металлокомплексный. Процесс Monsanto получения уксусной кислоты. Катализ и охрана окружающей среды. Технологические характеристики промышленных катализаторов: активность, температура зажигания, селективность, пористость, механическая прочность, устойчивость к ядам, термостойкость, гидродинамические характеристики, стоимость. Контактные аппараты, основные стадии каталитических процессов в контактных аппаратах.

## **МАКРОКИНЕТИКА, КИБЕРНЕТИКА**

Основные задачи макрокинетики. Массоперенос: механизмы массопереноса, массообменные процессы, диффузия, плотность диффузионного потока, законы Фика; термодиффузия, барродиффузия, электродиффузия, самодиффузия, конвективная диффузия. Кинетика диффузионно-контролируемых реакций, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, фильтрационное горение. Теплоперенос: механизмы распространения теплоты, теплопроводность, плотность теплового потока, закон Фурье. Основные типы теплообменных аппаратов.

Элементы линейной неравновесной термодинамики. Локальное термодинамическое равновесие, характерные пространственные масштабы и времена, кинетический режим процесса, диффузионный режим процесса, лимитирующая стадия. Потoki вещества и тепла в макроскопической химически реагирующей системе, аналогия законов Фурье и Фика, потоки и термодинамические силы, соотношения Онзагера, химическое сродство и скорость химической реакции, скорость приращения энтропии в необратимых процессах. Элементы гидродинамики: уравнение Навье-Стокса и уравнение непрерывности, типичные задачи гидродинамики в химической технологии, типовые структуры потоков, закон подобия, безразмерные комплексы, пример: числа Рейнольдса, Фруда и Пекле, алгоритм построения критериев подобия, возможности теории подобия для описания химико-технологических процессов. Иерархическая структура химико-технологического процесса. Концепция турбулентного трубчатого реактора для проведения процессов полимеризации; пример: полимеризация изобутилена. Кибернетика в химической технологии. Технологическая схема производства, химико-технологический процесс и его основные составляющие; обратная связь, черный ящик, входные сигналы и кривые отклика, кибернетическая система: входы, выходы, возмущающие и управляющие параметры, принципы моделирования в химической технологии, автоматические и автоматизированные системы управления.

## **НАНОХИМИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ**

Роль нанотехнологий в современном обществе. Почему именно наномасштаб определяет существование уникального мира? Нуль-, одно-, двух- и трехмерные наноструктуры. Общие положения: взаимодействие наночастиц со средой, их форма, фазовое состояние и электронное строение, агломерация наночастиц и их изоляция в матрицах. Нанoeлектроника: миниатюризация электронных устройств, плотность записи информации, примеры использования нанотрубок (диод, триод, дисплей), одномолекулярные электронные устройства. Наномшины. Наноманипуляторы: сканирующий туннельный микроскоп, атомный силовой микроскоп, возможность манипулирования отдельными атомами, создание активных логических структур из малых молекул, осуществление химической реакции на подложке с использованием СТМ. Две парадигмы получения наноструктур: «сверху вниз» и «снизу вверх». Наноматериалы: наносенсоры, асимметричные мембраны, нанокомпозиты, квантовые точки. Наномедицина: использование наноматериалов в диагностике, целенаправленная доставка лекарств. Нанороботы: производство водорода с использованием солнечной энергии, топливный элемент, основная схема водородной энергетики. Нанореакторы: принцип действия и примеры. Нанокатализ: катализ изолированными частицами, катализ

ансамблями частиц, катализ на гранях монокристаллов, катализ на фасетированных гранях монокристаллов.