

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Кафедра общей и физической химии

УТВЕРЖДАЮ

Декан факультета биологии и экологии



О.А.Маракаев

« 20 » мая 2021 г.

**Рабочая программа дисциплины**  
**«Квантово-химическое и компьютерное моделирование в химической кинетике»**

Направление подготовки  
04.06.01 Химические науки

Направленность (профиль)  
«Физическая химия»

Прием 2021 г.

Форма обучения очная

Программа рассмотрена  
на заседании кафедры общей и физической химии  
от 14 мая 2021 г., протокол № 8

Зав. кафедрой  Е.М. Плисс

Ярославль

### 1. Цели освоения дисциплины

Целями освоения дисциплины «Квантово-химическое и компьютерное моделирование в химической кинетике» являются формирование у обучающихся представлений об основных приемах компьютерного моделирования кинетики сложных химических процессов, методах решения прямой и обратной кинетических задач, способах предсказания реакционной способности химических соединений и установления ее связи со строением веществ.

### 2. Место дисциплины в структуре программы аспирантуры

Дисциплина «Квантово-химическое и компьютерное моделирование в химической кинетике» относится к разделу «Вариативная часть» и является дисциплиной по выбору (Б1.В.ДВ.3.1).

Дисциплина представляет собой изучение основных подходов к моделированию кинетики химических реакций с применением ПК. Для изучения данной дисциплины необходимы «входные» знания, умения, полученные в процессе обучения по программам специалитета или бакалавриата–магистратуры:

- знание основ высшей математики, химической кинетики, органической химии, квантовой химии;
- владение ПК (программы пакета MS Office).

Дисциплина является предшествующей для выполнения диссертационной работы.

### 3. Планируемые результаты обучения по дисциплине – знания, умения, навыки и (или) опыт деятельности, характеризующие этапы формирования компетенций и обеспечивающие достижение планируемых результатов освоения программы аспирантуры, и критерии их оценивания

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

#### Профессиональные компетенции:

- способностью творчески использовать в научной и производственно технологической деятельности фундаментальные знания по физической химии, применять методические навыки исследования механизмов химических реакций с использованием современной аппаратуры и вычислительных средств (ПК-1).

Код компетенции	Планируемые результаты обучения	Критерии оценивания результатов обучения		
		Пороговый уровень	Продвинутый уровень	Высокий уровень
ПК-1	<b>Знать:</b> – основные подходы к численному решению прямой и обратной кинетических задач <b>Уметь:</b> – осуществлять анализ механизма цепных процессов на основе экспериментальных данных с применением вычислительных средств <b>Владеть:</b> – навыками работы в специализированных программах моделирования кинетики химических процессов и квантово-	1. Имеет общее представление о подходах к решению прямой и обратной кинетических задач. 2. Способен осуществить анализ механизма цепных процессов на основе экспериментальных данных с применением вычислительных средств по предлагаемой методике 3. Владеет навыками работы в специализированных программах для моделирования кинетики химических реакций и	–	–

	химических пакетах	квантово-химических пакетах по заданному алгоритму		
--	--------------------	--	--	--

#### 4. Объем, структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зач. ед., 108 акад.ч.

№ п/п	Темы (разделы) дисциплины, их содержание	Семестр	Виды учебных занятий и их трудоемкость (в академических часах)					Формы текущего контроля успеваемости  Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
			лекции	практические	лабораторные	консультации	самостоятельная работа	
1.	Введение. Основы численного моделирования кинетики химических процессов.	2	1				20	Собеседование
2.	Численное решение прямой кинетической задачи	2	2			1	30	Собеседование
3.	Решение обратной кинетической задачи методом компьютерного моделирования.	2	1				20	Собеседование
4.	Методы квантовой химии в химической кинетике.	2	2			1	30	Собеседование, контрольная работа
	<b>Всего</b>		<b>6</b>			<b>2</b>	<b>100</b>	<b>Зачет</b>

#### Содержание разделов дисциплины

##### 1. Введение. Основы численного моделирования кинетики химических процессов.

- 1.1. Основы формальной кинетики сложных химических процессов.
- 1.2. Приближенные методы химической кинетики. Метод квазистационарных концентраций.
- 1.3. Методы решения жестких систем линейных однородных дифференциальных уравнений. Методы Рунге-Кутты и Гира.
- 1.4. Влияние параметров численного интегрирования на сходимость и точность решения.
- 1.5. Численное решение прямой кинетической задачи для простых реакций. Сравнение решений аналитическими и численными методами для простых реакций.

##### 2. Численное решение прямой кинетической задачи.

- 2.1. Моделирование неразветвленной цепной реакции полимеризации.
- 2.2. Моделирование неразветвленной цепной реакции окисления.
- 2.3. Моделирование реакции ингибированного окисления.
- 2.4. Моделирование вырождено-разветвленной цепной реакции окисления.
- 2.5. Моделирование разветвленной цепной реакции горения водорода.

##### 3. Решение обратной кинетической задачи методом компьютерного моделирования

- 3.1. Понятие обратной кинетической задачи.

3.2. Способы решения обратной кинетической задачи: метод подбора и метод наименьших квадратов. Факторы, влияющие на сходимость решения и скорость нахождения минимума отклонений.

3.3. Использование весовых факторов для отдельных стадий химического процесса при решении обратной кинетической задачи.

*4. Методы квантовой химии в химической кинетике.*

4.1. Методы расчета структуры переходных состояний.

4.2. Индексы реакционной способности в химической кинетике. Расчет индексов реакционной способности методами квантовой химии.

4.3. Расчет констант скоростей химических реакций статистическими методами.

## **5. Образовательные технологии, используемые при осуществлении образовательного процесса по дисциплине**

В процессе обучения используются следующие образовательные технологии:

**Академическая лекция** (или лекция общего курса) – последовательное изложение материала, осуществляемое преимущественно в виде монолога преподавателя. Требования к академической лекции: современный научный уровень и насыщенная информативность, убедительная аргументация, доступная и понятная речь, четкая структура и логика, наличие ярких примеров, научных доказательств, обоснований, фактов.

## **6. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине, включая перечень лицензионного программного обеспечения и информационных справочных систем (при необходимости).**

В процессе осуществления образовательного процесса используются:

- операционные системы семейства Microsoft Windows;
- программы Microsoft Office;
- программа Adobe Acrobat Reader;
- браузеры Mozilla Firefox, Google Chrome;
- МОРАС2012 (академическое некоммерческое использование бесплатно), Jmol (GPL), Avogadro (Open Source), EMBOSS (GNU GPL);
- специализированная программа компьютерного кинетического моделирования «Кинетика 2012» (разработка ЯрГУ);
- для проведения квантово-химических расчетов – программный комплекс Firefly 8.0 (свободно распространяемое программное обеспечение).

## **7. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимых для освоения дисциплины**

### **а) основная литература**

1. Черепанов, В. А. Химическая кинетика : учебное пособие для вузов / В. А. Черепанов, Т. В. Аксенова. – Москва : Издательство Юрайт, 2021. – 130 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-534-10878-1. – Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/473812>

2. Плисс Е. М. Кинетика гомолитических жидкофазных реакций: учеб. пособие для студентов, обучающихся по направлению Химия. / Е. М. Плисс, Е. Т. Денисов; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова, Науч.-метод. совет ун-та; Учебно-методическое объединение по классическому университетскому образованию. – Ярославль: ЯрГУ, 2015. – 310 с.  
<http://www.lib.uni Yar.ac.ru/edocs/iuni/20150304.pdf>

### **б) дополнительная литература:**

1. Цирельсон В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. – М.: Бином, 2010. – 496 с.  
[http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_cat\\_card.php?rec\\_id=1274957&cat\\_cd=YARSU](http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=1274957&cat_cd=YARSU)
2. Барановский В. И. Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Академия, 2008. – 384 с. [http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_cat\\_card.php?rec\\_id=1219858&cat\\_cd=YARSU](http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=1219858&cat_cd=YARSU)

**в) ресурсы сети «Интернет»**

1. Научная библиотека ЯрГУ им. П.Г. Демидова (доступ к лицензионным современным библиографическим, реферативным и полнотекстовым профессиональным базам данных, в том числе международным реферативным базам данных научных изданий, и информационным справочным системам: реферативные базы данных Web of Science, Scopus; научная электронная библиотека eLIBRARY.RU; электронно-библиотечные системы Юрайт, Проспект, издательства «ЛАНЬ»; базы данных Polpred.com, «Диссертации РГБ (авторефераты)», ProQuest Dissertations and Theses Global; электронные коллекции Springer; издательство Elsevier на платформе ScienceDirect; журналы Science (The American Association for the Advancement of Science (AAAS), Nature Publishing Group, Американского химического общества Core Package Web Edition (American Chemical Society – ACS) и др.) [http://www.lib.uniyar.ac.ru/content/resource/net\\_res.php](http://www.lib.uniyar.ac.ru/content/resource/net_res.php)

**8. Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине**

Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине включает в свой состав специальные помещения:

- учебные аудитории для проведения занятий лекционного типа;
- учебные аудитории для проведения групповых и индивидуальных консультаций,
- учебные аудитории для проведения текущего контроля и промежуточной аттестации;
- помещения для самостоятельной работы;
- помещения для хранения и профилактического обслуживания оборудования.

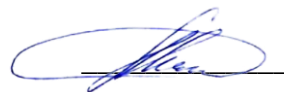
Специальные помещения укомплектованы средствами обучения, служащими для представления учебной информации большой аудитории (ноутбук и/или персональный компьютер, мультимедиа-проектор, настенный проекционный экран).

Помещения для самостоятельной работы обучающихся оснащены компьютерной техникой с возможностью подключения к сети «Интернет» и обеспечением доступа в электронную информационно-образовательную среду организации.

Число посадочных мест в лекционной аудитории больше либо равно списочному составу потока обучающихся.

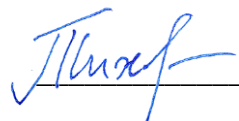
Авторы:

Профессор, зав. кафедрой  
общей и физической химии, д.х.н.



Плисс Е.М.

Доцент кафедры  
общей и физической химии, к.х.н.



Тихонов И.В.

**Приложение № 1 к рабочей программе дисциплины  
«Квантово-химическое и компьютерное моделирование в химической  
кинетике»**

**Оценочные средства для проведения текущей и/или промежуточной аттестации  
аспирантов по дисциплине**

**1. Типовые контрольные задания или иные материалы,  
необходимые для оценки знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности,  
характеризующих этапы формирования компетенций**

**1.1 Список вопросов и (или) заданий для проведения промежуточной аттестации**

**Вопросы к зачету**

1. Закон действующих масс как основа моделирования кинетики химической реакции.
2. Жесткие и нежесткие системы дифференциальных уравнений.
3. Методы численного решения систем дифференциальных уравнений.
4. Численное решение прямой кинетической задачи для простых реакций.
5. Влияние шага численного интегрирования на сходимость и время расчета.
6. Кинетика сложных химических процессов. Метод квазистационарных концентраций.
7. Моделирование кинетики последовательной реакции второго порядка.
8. Моделирование кинетики последовательной реакции второго порядка с обратимыми стадиями.
9. Моделирование кинетики последовательно-параллельной реакции.
10. Моделирование кинетики ферментативной реакции.
11. Особенности моделирования кинетики реакций с участием активных частиц.
12. Моделирование кинетики неразветвленной цепной реакции неингибированной полимеризации.
13. Моделирование кинетики неразветвленной цепной реакции ингибированной полимеризации.
14. Моделирование кинетики неразветвленной цепной реакции окисления, ингибированного фенолами.
15. Моделирование кинетики неразветвленной цепной реакции окисления, ингибированного стабильными нитроксильными радикалами.
16. Моделирование учета вклада побочных реакций с участием ингибитора в кинетику процесса ингибированного окисления.
17. Моделирование кинетики вырождено-разветвленной цепной реакции окисления.
18. Моделирование кинетики вырождено-разветвленной цепной реакции окисления в присутствии ингибитора.
19. Моделирование кинетики разветвленной цепной реакции горения водорода.
20. Методы решения обратной кинетической задачи с использованием компьютерного моделирования.
21. Поверхность потенциальной энергии и ее особые точки.
22. Методы расчета структуры переходных состояний.
23. Постулат Хэммонда. Правило сохранения орбитальной симметрии.
24. Статические индексы реакционной способности: молекулярный электростатический потенциал, валентности и порядки связей.
25. Теория граничных орбиталей и ее применение в органической химии.
26. Химические концепции в рамках теории функционала плотности. Функции Фукуи. Энергии катионной, анионной и радикальной локализации.
27. Схема квантово-химического расчета констант скоростей химических реакций

## Правила выставления оценки на зачете

Устный ответ на зачете оценивается по двухбалльной системе.

Отметка «зачтено» ставится, если:

- знания отличаются глубиной и содержательностью, дается полный исчерпывающий ответ, как на основные вопросы к зачету, так и на дополнительные;
- аспирант свободно владеет научной терминологией;
- ответ аспиранта структурирован, содержит анализ существующих теорий, научных школ, направлений и их авторов по вопросу билета;
- логично и доказательно раскрывает проблему, предложенную для решения;
- ответ характеризуется глубиной, полнотой и не содержит фактических ошибок;
- ответ иллюстрируется примерами, в том числе из собственной практики;
- аспирант демонстрирует умение аргументировано вести диалог и научную дискуссию.

Отметка «не зачтено» ставится, если:

- обнаружено незнание или непонимание аспирантом сущностной части дисциплины;
- содержание вопросов билета не раскрыто, допускаются существенные фактические ошибки, которые аспирант не может исправить самостоятельно;
- на большую часть дополнительных вопросов по содержанию экзамена аспирант затрудняется дать ответ или не дает верных ответов.

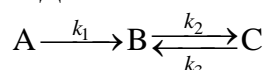
### 1.2 Контрольные задания и иные материалы, используемые в процессе текущей аттестации

Текущий контроль осуществляется путем собеседования (проверка усвоения материала, контроль выполнения заданий для самостоятельной работы) и проведения контрольной работы.

#### Задания для самостоятельной работы

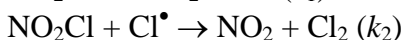
**Задания по теме № 1 «Введение. Основы численного моделирования кинетики химических процессов»**

1. Дана кинетическая схема:



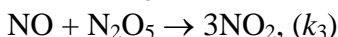
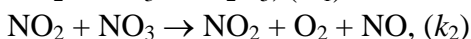
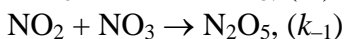
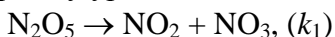
Составьте и решите систему кинетических уравнений для этой схемы ( $[A]_0 = a$ ,  $[B]_0 = [C]_0 = 0$ ). При каких значениях констант скорости  $k_1 - k_3$  концентрация промежуточного вещества В будет проходить через максимум?

2. Для реакции  $\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + 1/2\text{Cl}_2$  предложен следующий двухстадийный механизм:



Используя метод квазистационарных концентраций, выведите уравнение для скорости разложения  $\text{NO}_2\text{Cl}$ .

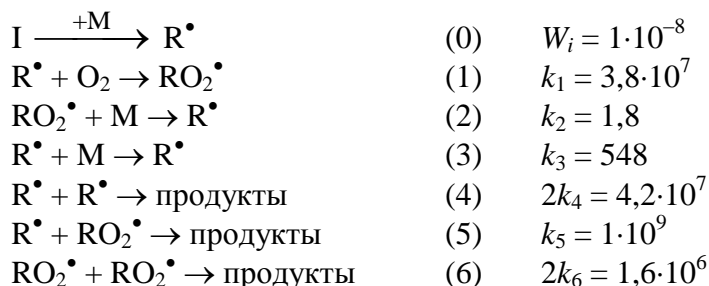
3. Составьте кинетическое уравнение для скорости разложения оксида азота (V) по суммарному уравнению  $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{r}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$  при следующем механизме реакции:



4. Проведите моделирование кинетической схемы, представленной в задании 1 при различных соотношениях  $k_1 - k_3$ . Как влияет соотношение констант скорости на скорость достижения равновесия и на максимальную концентрацию вещества В? Проверьте справедливость выведенных в задании 1 кинетических уравнений путем сопоставления рассчитанных по ним кинетических кривых с результатами моделирования.

### Задания по теме № 2 «Численное решение прямой кинетической задачи»

1. Кислород является ингибитором радикальной полимеризации метилметакрилата (М). С увеличением концентрации кислорода скорость полимеризации падает, при этом с полимеризацией конкурирует процесс окисления. Данный процесс может быть описан кинетической схемой:



На основании моделирования данной схемы:

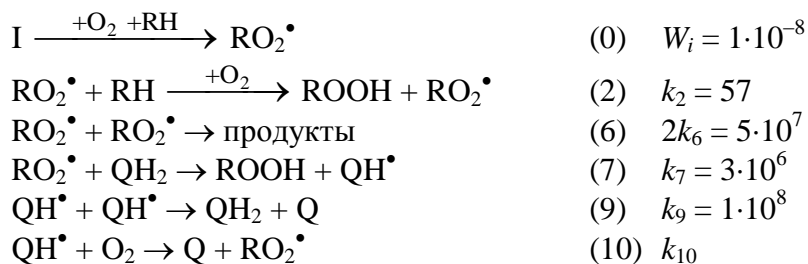
1) Исследовать зависимость скорости полимеризации ( $W_3$ ) и скорости окисления ( $W_2$ ) от концентрации кислорода. Привести в отчете таблицу зависимости  $W_3$  и  $W_2$  от  $[\text{O}_2]$ , а также соответствующий график (для  $[\text{O}_2]$  используйте логарифмическую шкалу). Оценить концентрацию кислорода, при которой скорости полимеризации и окисления равны.

2) Исследовать зависимость скоростей обрыва цепи по разным путям ( $W_4$ ,  $W_5$  и  $W_6$ ) от концентрации кислорода. Привести в отчете таблицу зависимости  $W_4$ ,  $W_5$  и  $W_6$  от  $[\text{O}_2]$ , а также соответствующий график (для  $[\text{O}_2]$  используйте логарифмическую шкалу). Определить области преобладания обрыва цепей каждого типа.

3) Проверить применимость кинетических уравнений в предельных случаях для скорости полимеризации ( $W_3 = k_3/k_4^{0,5}[\text{M}]W_i^{0,5}$ ) и скорости окисления ( $W_2 = k_2/k_6^{0,5}[\text{M}]W_i^{0,5}$ )

Концентрация метилметакрилата равна 9,3 моль/л. При моделировании использовать следующие значения  $[\text{O}_2]$ : 0,  $1 \cdot 10^{-9}$ ,  $1 \cdot 10^{-8}$ ,  $1 \cdot 10^{-7}$ ,  $1 \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $2,2 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л (концентрацию кислорода в опыте считать постоянной).

2. Введение в окисляющийся стирол (RH) производных гидрохинона (QH<sub>2</sub>) тормозит процесс окисления, вследствие чего на кинетической кривой появляется период индукции ( $\tau$ ), который связан с концентрацией ингибитора и скоростью инициирования соотношением  $\tau = f[\text{InH}]/W_i$ , где  $f$  – стехиометрический коэффициент ингибирования, который для ингибиторов класса фенолов равен 2. Данный процесс может быть описан кинетической схемой:



Феноксильные радикалы  $\text{QH}^\bullet$  способны взаимодействовать с кислородом по реакции (10) с образованием радикала  $\text{HO}_2^\bullet$ , который в представленной кинетической схеме окисления заменен на  $\text{RO}_2^\bullet$ . Данная реакция ведет к продолжению кинетической цепи окисления, поэтому эффективность ингибирования снижается. Значения  $k_{10}$  для



различных гидрохинонов могут варьироваться от 0 до  $1 \cdot 10^4$ . На основании моделирования данной схемы исследовать:

1) Зависимость величины отношения периодов индукции  $\tau/\tau_0$  (где  $\tau_0$  – период индукции при  $k_{10} = 0$ ,  $\tau$  – период индукции при произвольном  $k_{10}$ ) от величины  $k_{10}$  (моделирование провести для  $k_{10} = 0, 100, 300, 1000, 3000, 10000$ ).

2) Зависимость начальной скорости ( $W_2$ ) окисления от величины  $k_{10}$  (для тех же значений  $k_{10}$ ).

При моделировании принять  $[RH] = 8$ ,  $[QH_2] = 1 \cdot 10^{-5}$ ,  $[O_2] = 1,5 \cdot 10^{-3}$ .

3. Введение в окисляющийся стирол (RH) производных гидрохинона ( $QH_2$ ) тормозит процесс окисления, вследствие чего на кинетической кривой появляется период индукции ( $\tau$ ). Данный процесс может быть описан кинетической схемой:



Гибель феноксильных радикалов  $QH^\bullet$  может протекать как по реакции с  $RO_2^\bullet$  (8), так и путем диспропорционирования (9). Значения  $k_9$  для различных гидрохинонов могут варьироваться от  $1 \cdot 10^5$  до  $1 \cdot 10^9$ . На основании моделирования данной схемы исследовать:

1) Соотношение между начальными скоростями гибели радикалов  $QH^\bullet$  по реакциям (8) и (9). В отчете привести табличную и графическую зависимость доли гибели  $QH^\bullet$  по реакции (9) (отношение  $W_9/(W_9 + W_8)$ ) от величины  $k_9$ . При моделировании использовать следующие значения  $k_9$ :  $1 \cdot 10^5$ ,  $3 \cdot 10^5$ ,  $1 \cdot 10^6$ ,  $3 \cdot 10^6$ ,  $1 \cdot 10^7$ ,  $3 \cdot 10^7$ ,  $1 \cdot 10^8$ ,  $3 \cdot 10^8$ ,  $1 \cdot 10^9$ .

2) Соотношение между скоростями гибели радикалов  $QH^\bullet$  по реакциям (8) и (9) в течение периода индукции. В отчете привести графическую зависимость доли гибели  $QH^\bullet$  по реакции (9) (отношение  $W_9/(W_9 + W_8)$ ) от времени для  $k_9 = 1 \cdot 10^9$ .

При моделировании принять  $[RH] = 8$ ,  $[QH_2] = 1 \cdot 10^{-6}$ ,  $[O_2] = 0,0015$ .

### Задания по теме № 3 «Решение обратной кинетической задачи методом компьютерного моделирования»

1. Как производится решение обратной кинетической задачи методом подбора? Какие критерии можно предложить для подтверждения нахождения оптимального решения в данном случае?

2. Какие преимущества дает использование весовых коэффициентов при решении обратной кинетической задачи?

### Задания по теме № 4 «Методы квантовой химии в химической кинетике»

1. Изобразите схематично энергетический профиль для реакции Дильса-Альдера, не подчиняющейся постулату Хэммонда.

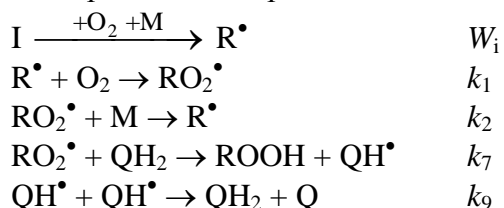
2. Какую из граничных орбиталей следует рассматривать при определении места а) нуклеофильной, б) электрофильной атаки. Как определить места данных атак с точки зрения зарядового контроля.

3. Произведите расчет структуры переходного состояния указанной реакции методом AM1 (или PM3). Осуществите спуск по координате реакции в зону реагентов и продуктов. Определите энергию активации и тепловой эффект процесса. Варианты реакций для расчета: отрыв атома водорода от простейших органических молекул (метан, этан, этанол, толуол и т.п.) атомами и радикалами ( $Cl^\bullet$ ,  $CH_3OO^\bullet$ ,  $CH_3O^\bullet$ ,  $HO^\bullet$ ), присоединение указанных атомов и радикалов к двойной связи (молекулы этилена, метилвинилового эфира, метилакрилата, акрилонитрила, стирола и т.п.).

## Пример варианта контрольной работы

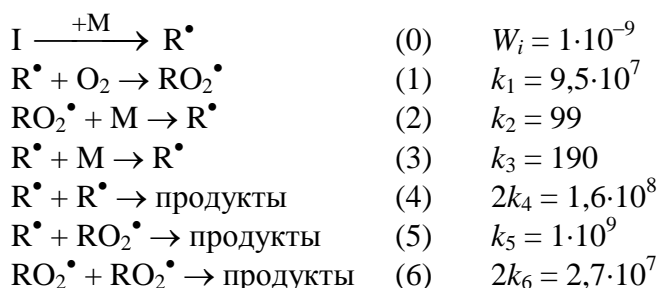
### Вариант 1

**Задание 1.** Механизм окисления стирола (M), ингибированного гидрохиноном (QH<sub>2</sub>) при отсутствии квадратичного обрыва цепей описывается упрощенной схемой:



Выведите кинетическое уравнение для скорости процесса ингибированного окисления. Определите порядки реакции по стиrolу, гидрохинону, кислороду и инициатору.

**Задание 2.** Кислород является ингибитором радикальной полимеризации стирола (M). С увеличением концентрации кислорода скорость полимеризации падает, при этом с полимеризацией конкурирует процесс окисления. Данный процесс может быть описан кинетической схемой:



На основании моделирования данной схемы:

- 1) Исследовать зависимость скорости полимеризации ( $W_3$ ) и скорости окисления ( $W_2$ ) от концентрации кислорода. Привести в отчете таблицу зависимости  $W_3$  и  $W_2$  от  $[\text{O}_2]$ , а также соответствующий график (для  $[\text{O}_2]$  используйте логарифмическую шкалу). Оценить концентрацию кислорода, при которой скорости полимеризации и окисления равны.
  - 2) Исследовать зависимость скоростей обрыва цепи по разным путям ( $W_4$ ,  $W_5$  и  $W_6$ ) от концентрации кислорода. Привести в отчете таблицу зависимости  $W_4$ ,  $W_5$  и  $W_6$  от  $[\text{O}_2]$ , а также соответствующий график (для  $[\text{O}_2]$  используйте логарифмическую шкалу). Определить области преобладания обрыва цепей каждого типа.
  - 3) Проверить применимость кинетических уравнений в предельных случаях для скорости полимеризации ( $W_3 = k_3/k_4^{0,5}[\text{M}]W_i^{0,5}$ ) и скорости окисления ( $W_2 = k_2/k_6^{0,5}[\text{M}]W_i^{0,5}$ )
- Концентрация стирола равна 8,7 моль/л. При моделировании использовать следующие значения  $[\text{O}_2]$ : 0,  $1 \cdot 10^{-6}$ ,  $2 \cdot 10^{-6}$ ,  $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $7,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (концентрацию кислорода в опыте считать постоянной).

### Правила выставления оценки по результатам собеседования

- *Отлично* выставляется, если продемонстрированы знание вопроса и самостоятельность мышления, ответ соответствует требованиям правильности, полноты и аргументированности, либо задание решено полностью.
- *Хорошо* выставляется при неполном, недостаточно четком и убедительном, но в целом правильном ответе, либо задание выполнено с незначительными ошибками.
- *Удовлетворительно* выставляется, если обучающийся отвечает неконкретно, слабо аргументировано и не убедительно, хотя и имеется какое-то представление о вопросе, либо обучающийся приступил к выполнению задания, наметил алгоритм решения, но допустил серьезные ошибки на этапах решения.
- *Неудовлетворительно* выставляется, если обучающийся отвечает неправильно, нечетко и

неубедительно, дает неверные формулировки, в ответе отсутствует какое-либо представление о вопросе, либо обучающийся не приступал к выполнению задания или не смог выработать алгоритм его решения.

#### **Правила выставления оценки за контрольную работу**

- *Отлично* выставляется, если обучающийся выполнил работу (общий процент выполнения заданий не менее 90%), демонстрирует знания теоретического и практического материала по теме работы, даёт правильный алгоритм решения.
- *Хорошо* выставляется, если обучающийся выполнил работу с небольшими недочетами (общий процент выполнения заданий не менее 70%), демонстрирует знания теоретического и практического материала по теме работы, допуская незначительные неточности при их применении и выборе алгоритма решения.
- *Удовлетворительно* выставляется, если обучающийся в целом выполнил работу (общий процент выполнения заданий не менее 50%), допуская существенные недочеты, в том числе при выборе алгоритма решения.
- *Неудовлетворительно* выставляется, если обучающийся не справился с выполнением задания (общий процент выполнения заданий менее 50%), не смог выбрать алгоритм его решения, продемонстрировав существенные пробелы в знаниях основного учебного материала.

**Приложение № 2 к рабочей программе дисциплины  
«Квантово-химическое и компьютерное моделирование в химической  
кинетике»**

**Методические указания для аспирантов по освоению дисциплины**

Основной формой работы аспирантов по освоению дисциплины «Квантово-химическое и компьютерное моделирование в химической кинетике» является самостоятельная работа. Это связано с ограниченностью времени, отводимого на аудиторские занятия. Базовые понятия и положения дисциплины излагаются преподавателем на лекциях с применением электронных презентаций. Это связано с тем, что изучаемый курс содержит большое количество теоретической информации, рисунков и схем. Лекционный курс предоставляется аспиранту в электронном виде. Материал, законспектированный на лекциях, необходимо самостоятельно прорабатывать и дополнять информацией из рекомендуемой учебной литературы и интернет-ресурсов.

Практические и лабораторные занятия в рамках данного курса не предусмотрены, поэтому разбор и решение основных задач по моделированию происходит в рамках лекций и консультаций. При решении задач происходит закрепление лекционного материала путем применения его к конкретным задачам дисциплины. Основная цель решения задач – помочь усвоить способы обработки результатов кинетического эксперимента по исследованию свойств ингибиторов.

Для проверки и контроля усвоения теоретического материала и приобретенных практических навыков в течение обучения проводятся мероприятия текущей аттестации в виде контрольной работы. Также проводятся консультации (при необходимости) по разбору заданий для самостоятельной работы, которые вызвали затруднения. В конце семестра аспиранты сдают зачет, который выставляется по результатам устного собеседования при условии успешного прохождения мероприятий текущей аттестации.

**Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов по дисциплине**

В качестве учебно-методического обеспечения рекомендуется использовать литературу, указанную в разделе № 7 данной рабочей программы.

Также в процессе изучения дисциплины рекомендуется использовать широкий спектр интернет-ресурсов:

**1. Учебные материалы по физической химии электронной библиотеки химического факультета МГУ** (<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/phys.html>). Данный сайт содержит учебные пособия и методические указания, из которых наиболее полезными в рамках данного курса являются:

Еремин В.В., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е. Задачи по физической химии. Часть II. Химическая кинетика. Электрохимия

(<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/eremin/welcome.html>)

Абраменков А. В. Программа для численного моделирования кинетики сложных химических реакций "KINET"

(<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/KINET2012/welcome.html>)

**2. Сайты издательств научных журналов и базы данных:**

eLibrary.ru – Электронная научная библиотека (<http://elibrary.ru/>)

Портал издательства RSC Publishing (<http://pubs.rsc.org/>)

Портал издательства ACS Publications (<http://pubs.acs.org/>)

Портал Wiley Online Library (<http://onlinelibrary.wiley.com/>)

Портал Scencedirect (<http://www.sciencedirect.com/>)

Портал издательства Annual Reviews (<http://www.annualreviews.org/>)

Портал SpringerLink (<http://springerlink.com/chemistry-and-materials-science/journals/>)

Портал издательства Taylor & Francis Group (<http://www.informaworld.com/>)  
Портал издательства Science (<http://www.sciencemag.org/journals/>)  
Портал издательства Nature (<http://www.nature.com/nature/index.html>)  
База данных ВИНТИ РАН  
([http://www2.viniti.ru/index.php?option=com\\_content&task=view&id=23&Itemid=100](http://www2.viniti.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=23&Itemid=100))  
База данных NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)  
База данных ChemSpider (<http://chemspider.com>)

### **3. Информационная система "Единое окно доступа к образовательным ресурсам" (<http://window.edu.ru/library>).**

Целью создания информационной системы "Единое окно доступа к образовательным ресурсам" (ИС "Единое окно ") является обеспечение свободного доступа к интегральному каталогу образовательных интернет-ресурсов и к электронной библиотеке учебно-методических материалов для общего и профессионального образования.

Полезными для самостоятельной работы являются следующие издания, представленные в библиотеке этого сайта:

**Пурмаль А.П. Химическая кинетика: Учебное пособие. – М.: МФТИ, 2000. – 80 с. <http://window.edu.ru/resource/020/39020>**

(В учебном пособии рассмотрены основные понятия и определения эмпирической кинетики, методы определения порядков реакций и констант скорости реакций различных типов в закрытых и открытых системах. Описаны методы изучения быстрых реакций. Рассмотрены типы химических частиц и их характерные реакции. Задачи и вопросы, сопровождающие каждый раздел, рекомендуются для самопроверки и проработки на семинарских занятиях по курсу "Основы химической физики". Учебное пособие адресовано студентам 3 курса (5 семестр) факультета молекулярной и биологической физики Московского физико-технического института.)

Для самостоятельного подбора литературы в библиотеке ЯрГУ рекомендуется использовать:

**1. Личный кабинет ([http://lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_login.php](http://lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_login.php))** дает возможность доступа к списку выданной в автоматизированном режиме литературы, просмотра и копирования электронных версий изданий сотрудников университета (учеб. и метод. пособия, тексты лекций и т.д.) Для работы в «Личном кабинете» необходимо зайти на сайт Научной библиотеки ЯрГУ с любой точки, имеющей доступ в Internet, в пункт меню «Электронный каталог»; пройти процедуру авторизации, выбрав вкладку «Авторизация», и заполнить представленные поля информации.

**2. Электронная библиотека учебных материалов ЯрГУ ([http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_cat\\_find.php](http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_find.php))** содержит более 2500 полных текстов учебных и учебно-методических материалов по основным изучаемым дисциплинам, изданных в университете. Доступ в сети университета, либо по логину/паролю.

**3. Электронная картотека «Книгообеспеченность» ([http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_bookreq\\_find.php](http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_bookreq_find.php))** раскрывает учебный фонд научной библиотеки ЯрГУ, предоставляет оперативную информацию о состоянии книгообеспеченности дисциплин основной и дополнительной литературой, а также цикла дисциплин и специальностей. Электронная картотека «Книгообеспеченность» доступна в сети университета и через Личный кабинет.