


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
«Кинетика гомолитических жидкофазных реакций»**

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 «Кинетика гомолитических жидкофазных реакций» являются формирование у аспирантов системы знаний и навыков, необходимых для изучения закономерностей протекания радикальных реакций во времени и установления эмпирической связи между скоростью радикальной реакции и условиями ее проведения; выявления механизма радикальных и радикально-цепных процессов; изучения элементарных реакций образования и превращение атомов, радикалов, ионов, ион-радикалов и т.д; изучения связи между строением соединений и их реакционной способностью в радикальных реакциях отрыва и присоединения.

2. Место дисциплины в структуре программы аспирантуры

Дисциплина «Ингибирование цепных реакций» относится к разделу «Вариативная часть» и является дисциплиной по выбору (Б1.В.ДВ.2.1).

Дисциплина представляет собой изучение основных кинетических закономерностей гомолитических реакций в жидкой фазе, а также роли данных процессов в химии и технологии. Для изучения данной дисциплины необходимы «входные» знания, умения, полученные в процессе обучения по программам специалитета или бакалавриата–магистратуры:

- знание основ химической кинетики, органической химии, квантовой химии;
- владение современными физико-химическими методами исследования.

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 применять современные представления о моделировании химических и биохимических процессов для решения фундаментальных и прикладных задач физической химии (ПК-2).

Код компетенции	Планируемые результаты обучения	Критерии оценивания результатов обучения		
		Пороговый уровень	Продвинутый уровень	Высокий уровень
ПК-2	Знать: – механизмы основных радикальных и радикально-цепных процессов; – методы теоретического анализа гомолитических процессов. Уметь: – обрабатывать результаты эксперимента, получая данные по кинетическим параметрам и механизму гомолитических реакций; – устанавливать эмпирическую связь между скоростью радикальной реакции и	1. Знает основные механизмы радикальных и радикально-цепных процессов и их особенности. 2. Знает основные методы теоретического анализа гомолитических процессов, способен их использовать для решения простых задач. 3. Умеет обрабатывать результаты эксперимента по имеющемуся алгоритму, получая данные по кинетическим параметрам и механизму гомолитических реакций. 4. Способен устанавливать эмпирическую связь между скоростью радикальной	–	–

	условиями ее проведения. Владеть: – навыками теоретического расчета констант скорости, энергий активации и предэкспоненциальных множителей гомолитических реакций.	реакции и концентрациями реагентов, температурой, наличием инициаторов и ингибиторов 5. Владеет навыками расчета активационных параметров гомолитических реакций на основании экспериментальных данных и оценки значений констант скорости на основании теоретического анализа		
--	---	---	--	--

4. Объем, структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 ЗЕ, 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.	Свободные радикалы	2	2				20	Собеседование
2.	Специфика жидкофазных радикальных реакций	2					20	Собеседование
3.	Реакции свободных радикалов	2	2			1	30	Собеседование
4.	Цепные реакции	2	2			1	30	Собеседование, контрольная работа
	Всего		6			2	100	Зачет

Содержание разделов дисциплины

1. Свободные радикалы.

1.1. Введение. Открытие свободных радикалов.

1.2. Пространственная структура радикалов.

1.3. Энергии диссоциации связей и энтальпии образования радикалов

1.4. Магнитные свойства свободных радикалов. Масс-спектрометрия свободных радикалов.

1.5. Генерирование свободных радикалов: термическое, фотохимическое, радиационно-химическое инициирование, генерирование атомов и радикалов терморазрядом, окислительно-восстановительные реакции.

2. Специфика жидкофазных радикальных реакций.

2.1. Особенности жидкого состояния вещества. Кинетическая теория жидкости

2.2. Клеточный эффект. Влияние давления на скорость реакции в жидкости.

2.3. Теория столкновений в жидкости.

2.4. Теория переходного состояния.

2.5. Диффузионно-контролируемые реакции. Рекомбинация и диспропорционирование радикалов. Импульсные методы изучения быстрых реакций

3. Реакции свободных радикалов.

3.1. Мономолекулярные реакции. Изомеризация, сопровождающаяся отрывом атома водорода. Изомеризация с перемещением группы. Изомеризация с циклизацией и раскрытием цикла. Изомеризация непредельных соединений. Распад свободных радикалов.

3.2. Реакции радикального отрыва. Реакции замещения. Реакции бирадикалов.

3.3. Линейные корреляции в радикальной химии

3.4. Параболическая модель бимолекулярной радикальной реакции. Триплетное отталкивание. Стерический и полярный фактор. Мультидипольное взаимодействие.

3.5. Реакции радикального присоединения. Энтальпия и энтропия реакции.

Параболическая модель реакции. Триплетное отталкивание в реакции присоединения. Взаимодействие полярных групп.

3.6. Окислительно-восстановительные реакции с образованием и участием свободных радикалов. Теоретические модели реакций переноса электрона. Реакции ионов с молекулами. Реакции ионов с атомами и радикалами. Реакции анион-радикалов.

4. *Цепные реакции.*

4.1. Цепные неразветвленные реакции. Условия реализации цепной реакции. Стадии цепной неразветвленной реакции. Кинетические закономерности цепной неразветвленной реакции.

4.2. Радикальная полимеризация. Механизм и кинетика. Передача цепи. Кинетика ингибированной полимеризации.

4.3. Окисление полимеров. Специфика протекания радикальных реакций в полимере. Миграция свободной валентности в полимере. Кинетика окисления полимеров.

Диффузионный режим окисления полимеров. Окислительная деструкция полимеров.

4.4. Цепные разветвленные реакции. Теория цепной разветвленной реакции. Горение водорода. Цепные реакции с энергетическим разветвлением цепей. Реакция водорода со фтором. Химические лазеры на основе цепных реакций

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.

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

а) основная литература

1. 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.uniyar.ac.ru/edocs/iuni/20150304.pdf>

2. 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>

б) дополнительная литература

1. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики: учебник для вузов. / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре; М-во высш. и сред. спец. образования СССР – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.

http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=1823819&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

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 практических занятий (семинаров);
- 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, а в аудитории для практических занятий (семинаров) – списочному составу группы обучающихся.

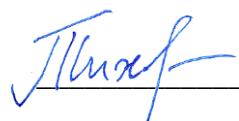
Авторы:

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
«Кинетика гомолитических жидкофазных реакций»**

**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. Пространственная структура радикалов.
2. Энергии диссоциации связей и энтальпии образования радикалов.
3. Магнитные свойства свободных радикалов.
4. Инициаторы свободно-радикальных реакций.
5. Бимолекулярные реакции генерирования радикалов.
6. Окислительно-восстановительные реакции генерирования радикалов.
7. Изомеризация свободных радикалов.
8. Распад свободных радикалов.
9. Реакции радикального отрыва.
10. Реакции радикального замещения.
11. Реакции бирадикалов.
12. Линейные корреляции в радикальной химии.
13. Модель пересекающихся парабол бимолекулярной радикальной реакции.
14. Триpletное отталкивание в бимолекулярной радикальной реакции.
15. Влияние соседних π -электронов в бимолекулярной радикальной реакции.
16. Стерический фактор в бимолекулярной радикальной реакции.
17. Полярный фактор в бимолекулярной радикальной реакции.
18. Мультидипольное взаимодействие в бимолекулярной радикальной реакции.
19. Энтальпия и энтропия реакций радикального присоединения.
20. Параболическая модель реакции радикального присоединения.
21. Вклад энтальпии реакции присоединения в ее энергию активации.
22. Триpletное отталкивание в реакции присоединения.
23. Взаимодействие полярных групп в реакции присоединения.
24. Теоретические модели реакций переноса электрона.
25. Реакции ионов с молекулами, атомами и радикалами.
26. Реакции анион-радикалов.
27. Условия реализации цепной реакции.
28. Стадии цепной неразветвленной реакции.
29. Кинетическая модель цепной неразветвленной реакции на примере радикальной полимеризации.
30. Механизм и кинетика радикальной полимеризации. Передача цепи.
31. Кинетика ингибированной полимеризации. Ингибиторы полимеризации.
32. Ингибирование полимеризации на глубоких стадиях.
33. Специфика протекания радикальных реакций в полимере.
34. Кинетика окисления полимеров.
35. Диффузионный режим окисления полимеров.
36. Окислительная деструкция полимеров.
37. Кинетическая модель цепной разветвленной реакции на примере горения водорода.

38. Ингибирование цепной разветвленной реакции.
39. Примеры реакций с энергетическим разветвлением цепей.
40. Реакция водорода со фтором.
41. Химические лазеры на основе цепных 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 «Свободные радикалы»

1. Вычислить энтальпии образования следующих радикалов (в стандартных условиях: 298 К, 1 атм): Me^\bullet , Et^\bullet , $\text{Me}_2\text{C}^\bullet\text{H}$, $\text{Me}_3\text{C}^\bullet$, $\text{PhC}^\bullet\text{H}_2$ и $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^\bullet\text{H}$, если $\Delta H(\text{CH}_4) = -74,8$ кДж/моль, $\Delta H(\text{C}_2\text{H}_6) = -84,7$, $\Delta H(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3) = -103,8$, $\Delta H(\text{Me}_3\text{CH}) = -134,5$, $\Delta H(\text{PhCH}_3) = 50,0$, $\Delta H(\text{CH}_2=\text{CH}_2) = 52,3$ и $D(\text{H}-\text{H}) = 436,0$ кДж/моль, а $D(\text{R}-\text{H})$ равны (кДж/моль): 440 (CH_4), 422 (C_2H_6), 412 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), 400 (Me_3CH), 375 (PhCH_3), 464 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$).

2. Оценить по аддитивной схеме энтальпию образования каждого из трех пентильных радикалов: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}^\bullet\text{H}_2$; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}^\bullet\text{HCH}_3$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{CH}_2\text{CH}_3$. Энтальпии образования групп (в кДж/моль) равны $\Delta H(\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3) = -42,2$, $\Delta H(\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2) = -20,7$, $\Delta H(\text{C}-(\text{C})_3(\text{H})) = -7,9$, $\Delta H(\text{C}^\bullet-(\text{C})(\text{H})_2) = 160,7$, $\Delta H(\text{C}^\bullet-(\text{C})_2(\text{H})) = 171,5$, $\Delta H(\text{C}^\bullet-(\text{C})_3) = 171,5$.

3. По данным иодометрического анализа концентрация дибензоилпероксида в бензоле при 100°C меняется во времени следующим образом:

t , мин :	0	3	5	10	20	35	60
$[(C_6H_5CO_2)_2] \cdot 10^2$, (моль/л):	2	1,79	1,64	1,36	0,93	0,49	0,19

Определить константу скорости реакции.

4. За расходом распадом азоизобутиронитрила следят волюмометрически по выделению газообразного азота N_2 . Какому кинетическому закону подчиняется кинетика выделения азота? Как долго следует вести эксперимент при $100^\circ C$ до полного распада этого инициатора? Каков объем N_2 (при 298 К и 1 атм), который выделится из $[RN_2R]_0 = 0,05$ моль/л при объеме раствора, где идет распад, 10 см^3 ?

5. Рассчитать энтальпию реакции озона с наиболее слабой с С–Н-связью следующих углеводородов: толуола ($D_{C-H} = 375,0$), этилбензола ($D_{C-H} = 364,1$), кумола ($D_{C-H} = 354,7$), тетралина ($D_{C-H} = 349,6$) и трифенилметана ($D_{C-H} = 346,0$); прочность О–Н-связи в радикале $HO_3 \cdot D_{O-H} = 350,4$ кДж/моль.

6. Какова энтальпия реакций $PhCH_3 + X_2 \rightarrow PhC^{\bullet}H_2 + HX + X^{\bullet}$ для различных молекул галоидов? В метильной группе толуола $D_{C-H} = 375$ кДж/моль, $D_{X-X} = 158,7$ для F_2 , 242,6 для Cl_2 , 192,8 для Br_2 . Прочность связи $D_{F-H} = 570,3$ кДж/моль, $D_{Cl-H} = 431,6$ и $D_{Br-H} = 366,6$ кДж/моль.

7. Рассчитать энтальпию реакций ретродиспропорционирования между стиролом и рядом RH (те же, что в задаче 5), если энтальпии $\Delta H(PhCH=CH_2) = 147,4$ кДж/моль и $\Delta H(PhC^{\bullet}HCH_3) = 175,9$ кДж/моль.

Задания по теме № 2 «Специфика жидкофазных радикальных реакций»

1. При распаде азоизобутиронитрила в бензоле при 333К вероятность выхода радикалов в объем из клетки составляет 0,50. Вязкость растворителя равна 0,39 сп. Какова будет вероятность выхода радикалов в объем из клетки при распаде азоизобутиронитрила в следующих растворителях (333К):

Растворитель	Диэтиловый эфир	Гептан	Октан	Додекан	CCl_4
Вязкость, сп	0,17	0,29	0,54	0,72	0,58

2. Оценить частоту столкновений молекул CCl_4 в жидком состоянии при 300 К. Амплитуда колебаний молекулы $a = v_f^{1/3}$. Теплота испарения CCl_4 30 кДж/моль. Отношение скорости звука в CCl_4 и газе $u_{ж}/u_{г} = 4$.

3. Рекомбинация бензильных радикалов в бензоле при 293 К происходит с константой скорости $2k_t = 8,82 \cdot 10^9$ л/(моль·с). Вязкость растворителя равна 0,65 сп. Какова будет константа скорости рекомбинации этих радикалов в следующих растворителях (293К):

Растворитель	Гексан	Гептан	Октан	Декан	Додекан	Тетралин
Вязкость, сп	0,32	0,41	0,54	0,77	1,26	2,02

Задания по теме № 3 «Специфика жидкофазных радикальных реакций»

1. Термолиз дикумилпероксида (ROOR) проводили при температуре 413 К в серии реагентов (RH) и анализировали количества образовавшихся ацетофенона и метилфенилкарбинола. Получены следующие результаты:

RH	$PhCH_3$	$PhCH_2Me$	$PhCHMe_2$	Ph_2CH_2	Тетралин
$[ROH]/[MeCOPh]$	0,681	0,816	0,695	0,550	5,35

Вычислить константы скорости реакций кумилоксильного радикала с наиболее активной С–Н-связью RH, если распад кумилоксильного радикала на ацетофенон и метильный радикал протекает с константой скорости $2,5 \cdot 10^{12} \exp(-46000/RT) \text{ с}^{-1}$.

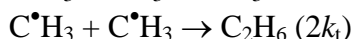
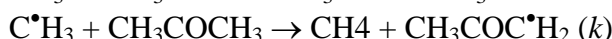
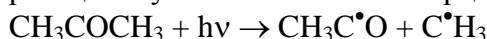
2. Реакция трифторметильных радикалов с олефинами изучалась в растворе изооктана. Радикалы генерировались путем фотолиза гексафторметана. Олефин вводился в концентрации 0,06 моль/л. Концентрация изооктана равна 6 моль/л. Температура опыта 338 К. Измерялось количество образовавшегося трифторметана в отсутствие и в присутствии олефина при стандартном проведении опыта. Ниже приведены результаты эксперимента, $[CF_3H]_0$ – концентрация CF_3H , образовавшегося в изооктане в отсутствие

олефина, а $[CF_3H]$ – его концентрация, образовавшаяся в присутствии олефина, $\Delta[CF_3H] = [CF_3H]_0 - [CF_3H]$. Получены следующие результаты

Олефин	$CH_2=CH_2$	$CH_2=CHMe$	$CH_2=CMe_2$	$CH_2=CHCMe_3$	$CH_2=C=CH_2$
$\Delta[CF_3H]/[CF_3H]_0$	4,51	6,32	17,2	7,04	2,90

Вычислить на основании этих данных константы скорости реакции CF_3^{\bullet} радикалов с олефинами, если CF_3^{\bullet} отрывает атом H от изооктана с константой скорости $k = 1,04 \cdot 10^6$ л/(моль·с) при 338 К.

3. При фотоллизе ацетона в газовой фазе параллельно протекают следующие реакции с участием метильных радикалов:



Как определить константу скорости реакции метильных радикалов с ацетоном, если экспериментально измерены количества метана и этана, образовавшихся в результате фотолиза ацетона, и известна константа скорости рекомбинации метильных радикалов ($2k_i$)?

4. Функция Гаммета для пара-заместителей X и константа скорости реакции RO_2^{\bullet} с каждым из стерически затрудненных фенолов соответственно равны:

X	H	NO_2	Me_3C	Me	Me_3CO	MeO
$k \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с)	1,1	0,16	3,3	3,7	12,0	23,0
σ	0	0,778	-0,197	-0,170	-0,32	0,268

Выполняется ли линейная корреляция Гаммета для этой серии реакций?

5. Вычислить энергии активации реакций $RO_2^{\bullet} + R_iH \rightarrow ROOH + R_i^{\bullet}$ (RO_2^{\bullet} – вторичный алкилпероксильный радикал) для следующих алкилароматических углеводородов.

RH	$PhCH_3$	$PhCH_2Me$	$PhCHMe_2$	Ph_2CH_2	Тетралин
D_{R-H} , кДж/моль	375,0	364,1	354,7	356,8	345,6

Параметры, необходимые для расчета, равны: $\alpha = 0,814$, $br_e = 14,74$ (кДж/моль)^{0,5}, $0,5hL(v_i - v_f) = -3,8$ кДж/моль, $D(ROO-H) = 365,5$ кДж/моль.

6. Оценить вклад энтальпии реакции в энергию активации для реакций класса $H^{\bullet} + R_iH \rightarrow H_2 + R_i^{\bullet}$ при разных ΔH_e . Параметры этого класса реакций: $\alpha = 0,904$, $br_e = 15,12$ (кДж/моль)^{0,5}.

7. Присоединение атома водорода к непредельным соединениям $CH_2=CHX$ характеризуется следующими значениями энтальпии и энергии активации (кДж/моль):

$CH_2=CHX$	$CH_2=CH_2$	$CH_2=CHMe$	$CH_2=CMe_2$	цикло- C_5H_8	$CH_2=CHCl$
$-\Delta H$	154,6	157,8	161,4	150,8	172,0
E	13,9	11,6	9,3	16,5	11,1
ΔE	0,0	-2,3	-4,6	2,6	-2,8
$\Delta\Delta H$	0,0	-3,2	-6,8	3,8	-17,4

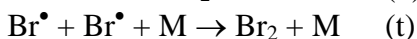
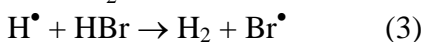
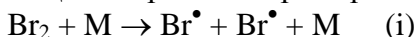
Определить коэффициент α' в уравнении Эванса-Семенова для этой группы соединений.

8. Атом водорода присоединяется к этилену с константой скорости $3,85 \cdot 10^8$ л/(моль·с) в газовой фазе при 298 К. Определить параметры br_e и E_e для этой реакции. Необходимые для расчета параметры приведены в таблице. Энтальпия реакции равна минус 154,6 кДж/моль.

Реакция	α	$b \cdot 10^{-11}$, (кДж/моль) ^{0,5} /м	$0,5hLv$, кДж/моль	ΔH_e , кДж/моль	$A \cdot 10^{-10}$, л/(моль·с)
$H^{\bullet} + CH_2=CHR$	1,440	5,389	9,9	-7,5	10

Задания по теме № 4 «Цепные реакции»

1. Цепная реакция бромирования водорода включает в себя следующие стадии:



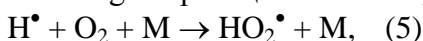
Какой вид имеет скорость этой цепной реакции как функция от концентраций реагентов?

2. Стирол полимеризуется в массе ($[\text{PhCH}=\text{CH}_2] = 8,7$ моль/л) в присутствии инициатора, который создает скорость инициирования, равную 10^{-8} моль/л с. Константы скорости продолжения и обрыва цепи (л/(моль·с)) равны: $k_p = 2,4 \cdot 10^8 \exp(-37,6/RT)$, $2k_t = 7,0 \cdot 10^8 \exp(-6,3/RT)$. С какой скоростью происходит полимеризация стирола при 50, 60, 70, 80 и 90°C? Чему равна кинетическая длина цепи ν при 80°C и скоростях инициирования $W_i = 5 \cdot 10^{-7}$; 10^{-8} ; $5 \cdot 10^{-8}$ и 10^{-7} моль/(л·с)?

3. Стирол полимеризуется в растворителе RH, который участвует в передаче цепи. Концентрация стирола $[\text{PhCH}=\text{CH}_2] = 0,5$ моль/л, температура опыта 60°C, скорость инициирования $W_i = 10^{-8}$ моль/(л·с), отношение констант скорости $k_p/(2k_t)^{0,5} = 0,037$ (л/моль·с)^{0,5}. Чему равна средняя степень полимеризации стирола, когда он полимеризуется в массе и когда полимеризация протекает в растворителе? Константы передачи цепи в растворителях равны: PhCH₃ ($C_S = 1,6 \cdot 10^{-5}$), PhCHMe₂ ($C_S = 1,8 \cdot 10^{-4}$), цикло-C₆H₁₂ ($C_S = 4,0 \cdot 10^{-6}$), Me₂CHOH ($C_S = 8,0 \cdot 10^{-5}$), цикло-(CH₂OCH₂CH₂OCH₂) ($C_S = 2,75 \cdot 10^{-4}$). В стироле константы передачи цепи $C_m = 6,0 \cdot 10^{-5}$.

4. Изотактический полипропилен окисляется, его окисление сопровождается деструкцией в результате мономолекулярного распада радикалов PO₂[•]. Окисление происходит в кинетической области и протекает как автоокисление. Степень полимеризации полимера 10000. Параметр $a = k_p(\text{PH})/(2k_t)^{0,5} = 3 \cdot 10^6 \exp(-57000/RT)$ (кг/(моль·с))^{0,5}; распад POOH на радикалы происходит с константой скорости $k_i = 1,6 \cdot 10^7 \exp(-87000/RT)$ с⁻¹, $\alpha = [\text{POOH}]/\Delta[\text{O}_2] = 0,6$, а отношение $k_s/k_p[\text{PH}] = 1,6 \cdot 10^{-2}$. За какое время подвергнется деструкции 50% макромолекул полипропилена при 370, 390, 410 и 430 K?

5. Верхний предел воспламенения стехиометрической смеси 2H₂ + O₂ при 800 K равен 42 мм Hg. Обрыв цепей в этих условиях происходит по реакции



где M – третья частица (H₂ или O₂), с константой скорости $3,6 \cdot 10^9$ л/(моль·с). Оценить константу скорости разветвления цепей в этих условиях.

6. Нижний предел по давлению p_1 воспламенения стехиометрической смеси H₂ + O₂ составляет 131 Па при 700 K. При введении 1 % метана этот предел возрастает до $p_1' = 172$ Па. На основании этих данных вычислить константу скорости реакции атомов водорода с метаном.

Пример варианта контрольной работы

1. Вторичные пероксильные радикалы реагируют со стерически затрудненными фенолами 2,6-CMe₃-4-X-C₆H₂OH (ArOH) по реакции: RO₂[•] + HOAr → ROOH + ArO[•]. Прочность O–H-связи в феноле и константа скорости, в зависимости от пара-заместителя X при 333 K в углеводородном растворе, соответственно, равны:

X	H	NO ₂	Me ₃ C	Me	Me ₃ CO	MeO
D, кДж/моль	346,4	358,0	339,7	339,0	331,3	327,0
$k \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	1,1	0,16	3,3	3,7	12,0	23,0

Определите параметр α в уравнении Поляни-Семенова.

2. Вычислите в рамках параболической модели параметр br_e для серии реакций $\text{Me}_3\text{CO}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{Me}_3\text{COH} + \text{R}^\bullet$, где RH – алкилароматический углеводород. Необходимые для расчета параметры имеют следующие значения: $\alpha = 0,796$; $0,5h\nu_iL = 17,4$ кДж/моль; $0,5h\nu_iL = 21,7$ кДж/моль; предэкспоненциальный фактор $A_{\text{C-H}} = 1 \cdot 10^8$ л/(моль·с), $D_{\text{O-H}} = 439,7$ кДж/моль. Величины $D_{\text{R-H}}$ и k (333 К) имеют следующие значения:

RH	PhCH ₃	PhCH ₂ Me	PhCHMe ₂	Ph ₂ CH ₂	Тетралин
$D_{\text{R-H}}$, кДж/моль	375,0	364,1	354,7	356,8	345,6
$k \cdot 10^{-5}$, л/(моль·с)	8,3	36,0	19,0	30,0	150

3. В реакционном сосуде, содержащем эквимольную смесь водорода с хлором, фотохимически генерируются атомы хлора со скоростью $W_i = 10^{-10}$ моль/(л·с). Условия протекания реакции: $T = 298$ К, $p = 1$ атм. Обрыв цепей происходит в объеме в результате рекомбинации атомов хлора в тройных столкновениях со скоростью $W_t = 3 \cdot 10^{10} [\text{Cl}^\bullet]^2 [\text{M}]$. Какова квазистационарная концентрация атомов хлора и водорода в этой системе? С какой скоростью протекает эта цепная реакция? Чему равна длина цепи этой реакции?

4. Для стехиометрической смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ давление на втором пределе воспламенения равно: $p_2 = 1,14 \cdot 10^5$ Па. Смесь разбавили азотом в 2 раза. Константа скорости k тройного столкновения $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{M}$ зависит от сталкивающейся с H^\bullet и O_2 молекулы М: $k(\text{N}_2)/k(\text{H}_2) = 0,43$ и $k(\text{O}_2)/k(\text{H}_2) = 0,35$. Как изменится от разбавления величина p_2 ?

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 «Кинетика гомолитических жидкофазных реакций»

Методические указания для аспирантов по освоению дисциплины

Основной формой работы аспирантов по освоению дисциплины «Кинетика гомолитических жидкофазных реакций» 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 расчетных задач 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 реакционной способности радикалов.

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.

В процессе изучения дисциплины рекомендуется использовать широкий спектр интернет-ресурсов:

1. Денисов Е.Т. Радикальные реакции в химии, технологии и живом организме: лекции. (<http://lion.icp.ac.ru/e-learn/denisov/>).

2. 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:

Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ

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

Леенсон И.А. Контрольные вопросы и задания по химической кинетике
(<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/leenson/>)

Разделы сборника «Экспериментальные методы химической кинетики»
(<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/kinetics-exp/>)

Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия (<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/photochem/welcome.html>)

3. 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 Sciencedirect (<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)
База данных NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)
База данных ChemSpider (<http://chemspider.com>)

4. 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:

1) Фомин В.М. Радиально-цепное окисление органических соединений и его торможение ингибиторами фенольного типа. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 37 с. <http://window.edu.ru/resource/279/74279>

(В настоящем учебном пособии рассмотрены кинетика и механизм радикально-цепных реакций окисления органических соединений и их торможение ингибиторами фенольного типа. Приводится классификация ингибиторов, их свойства, определяющие эффективность действия, рассмотрены возможные реакции ингибиторов фенольного типа в процессе окисления органических соединений. Электронное учебное пособие предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 "Химия" и специальностям 020101 "Химия", 020801 "Экология", 240306 "Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники", изучающих курс "Физическая химия".)

2) Преображенский С.А. Определение кинетических параметров радикальной полимеризации: Учебно-методическое пособие. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2005. – 31 с. <http://window.edu.ru/resource/089/27089>

(Пособие, посвященное определению кинетических параметров радикальной полимеризации, подготовлено на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидов химического факультета Воронежского государственного университета. Рекомендовано для студентов химического факультета, изучающих курс "Высокомолекулярные соединения", и студентов, выполняющих дипломную работу на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидов.)

3) Теория горения и взрыва: методические указания к выполнению лабораторных работ / сост.: А.Н. Лопанов, Ю.В. Хомченко. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2010. – 46 с. <http://window.edu.ru/resource/431/77431>

(Представлены указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине "Теория горения и взрыва". В издании рассмотрены методы расчета и моделирования основных процессов горения и взрыва. Методические указания предназначены для студентов специальности 280102 – "Безопасность технологических процессов и производств" заочной формы обучения.)

Для самостоятельного подбора литературы в библиотеке ЯрГУ рекомендуется использовать:

1. Личный кабинет (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) 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) 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.