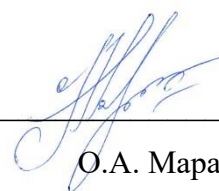


**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова»**

Институт фундаментальной и прикладной химии

УТВЕРЖДАЮ  
Декан факультета  
биологии и экологии



О.А. Маракаев  
«19» мая 2023 г.

**Рабочая программа дисциплины**

«Кинетика гомолитических жидкофазных реакций»

программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре  
по научной специальности 1.4.4 Физическая химия

Форма обучения очная

Программа одобрена на заседании института  
фундаментальной и прикладной химии  
протокол № 7 от «17» апреля 2023 года

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

Данная дисциплина является дисциплиной по выбору.

### 3. Планируемые результаты освоения дисциплины:

В результате освоения дисциплины аспирант должен:

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 условиями ее проведения.

Владеть:

- навыками теоретического расчета констант скорости, энергий активации и предэкспоненциальных множителей гомолитических реакций.

### 4. Объем, структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетные единицы, 108 акад. часов.

№ 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	1				20	Собеседование
2.	Специфика жидкофазных радикальных реакций	2	1				20	Собеседование
3.	Реакции свободных радикалов	2	2			1	20	Собеседование
4.	Цепные реакции	2	2			1	30	Собеседование, контрольная работа
							10	<b>Зачет</b>
	<b>Всего</b>		<b>6</b>			<b>2</b>	<b>100</b>	

## 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. Триpletное отталкивание. Стерический и полярный фактор. Мультидипольное взаимодействие.
- 3.5. Реакции радикального присоединения. Энтальпия и энтропия реакции. Параболическая модель реакции. Триpletное 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, в том числе технологии электронного обучения и дистанционные образовательные технологии, используемые при осуществлении образовательного процесса по дисциплине**

В процессе обучения используются следующие образовательные технологии:

**Вводная лекция** – дает первое целостное представление о дисциплине и ориентирует студента в системе изучения данной дисциплины. Дается краткий обзор

курса, история развития науки и практики, достижения в этой сфере, имена известных ученых, излагаются перспективные направления исследований. На этой лекции высказываются методические и организационные особенности работы в рамках данной дисциплины, а также дается анализ рекомендуемой литературы.

**Академическая лекция с элементами лекции-беседы** – последовательное изложение материала, осуществляемое преимущественно в виде монолога преподавателя. Элементы лекции-беседы обеспечивают контакт преподавателя с аудиторией, что позволяет привлекать внимание аспирантов к наиболее важным темам дисциплины, активно вовлекать их в учебный процесс, контролировать темп изложения учебного материала в зависимости от уровня его восприятия.

**Проблемная лекция** – изложение материала, предполагающее постановку проблемных и дискуссионных вопросов, освещение различных научных подходов, связанные с различными моделями интерпретации изучаемого материала. Проблемная лекция начинается с вопросов, с постановки проблемы, которую в ходе изложения материала необходимо решить. В лекции сочетаются проблемные и информационные начала. При этом процесс познания аспирантом в сотрудничестве и диалоге с преподавателем приближается к поисковой, исследовательской деятельности.

**Консультации** – вид учебных занятий, являющийся одной из форм контроля самостоятельной работы аспирантов. На консультациях по просьбе аспирантов рассматриваются наиболее сложные разделы дисциплины, преподаватель отвечает на вопросы аспирантов, которые возникают у них в процессе самостоятельной работы.

В процессе обучения используются следующие технологии электронного обучения и дистанционные образовательные технологии:

**Электронный учебный курс «Кинетика гомолитических жидкофазных реакций» в LMS Электронный университет Moodle ЯрГУ**, в котором:

- представлены задания для самостоятельной работы аспирантов по темам дисциплины;
- представлен список литературы, рекомендуемой для освоения дисциплины;
- представлена информация о форме и времени проведения консультаций по дисциплине в случае их проведения в дистанционном формате в режиме онлайн.

## **6. Перечень основной и дополнительной литературы, ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» (при необходимости), рекомендуемых для освоения дисциплины**

### **а) основная литература**

1. Плисс Е.М., Денисов Е.Т. Кинетика гомолитических жидкофазных реакций: учеб. пособие. – Ярославль: ЯрГУ, 2015. – 310 с.  
<http://www.lib.uniyar.ac.ru/edocs/iuni/20150304.pdf>
2. Черепанов В.А., Аксенова Т.В. Химическая кинетика : учебное пособие для вузов. – Москва: Издательство Юрайт, 2021. – 130 с. <https://urait.ru/bcode/473812>

### **б) дополнительная литература**

1. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики: учебник для вузов. 4-е изд. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.  
[http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_cat\\_card.php?rec\\_id=1823819&cat\\_cd=YARSU](http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=1823819&cat_cd=YARSU)

### **в) ресурсы сети «Интернет»**

1. Автоматизированная библиотечно-информационная система «БУКИ-NEXT»  
[http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_cat\\_find.php](http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_find.php)

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

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

- учебные аудитории для проведения лекций;

- учебные аудитории для проведения групповых и индивидуальных консультаций;
- учебные аудитории для проведения промежуточной аттестации;
- помещения для самостоятельной работы.

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

Авторы:

Профессор, директор ИФиПХ, д.х.н.



Плисс Е.М.

Доцент ИФиПХ, к.х.н.



Тихонов И.В.

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

**1. Контрольные задания и (или) иные материалы,  
используемые в процессе текущего контроля успеваемости**

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):  $\text{Me}^\bullet$ ,  $\text{Et}^\bullet$ ,  $\text{Me}_2\text{C}^\bullet\text{H}$ ,  $\text{Me}_3\text{C}^\bullet$ ,  $\text{PhC}^\bullet\text{H}_2$  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  $D(\text{H-H}) = 436,0$  кДж/моль, а  $D(\text{R-H})$  равны (кДж/моль): 440 ( $\text{CH}_4$ ), 422 ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), 412 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 400 ( $\text{Me}_3\text{CH}$ ), 375 ( $\text{PhCH}_3$ ), 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:

<i>t</i> , мин :	0	3	5	10	20	35	60
$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2] \cdot 10^2$ , (моль/л):	2	1,79	1,64	1,36	0,93	0,49	0,19

Определить константу скорости реакции.

4. За расходом распада азоизобутиронитрила следят волюмометрически по выделению газообразного азота  $\text{N}_2$ . Какому кинетическому закону подчиняется кинетика выделения азота? Как долго следует вести эксперимент при 100°C до полного распада этого инициатора? Каков объем  $\text{N}_2$  (при 298 К и 1 атм), который выделится из  $[\text{RN}_2\text{R}]_0 = 0,05$  моль/л при объеме раствора, где идет распад, 10 см<sup>3</sup>?

5. Рассчитать энтальпию реакции озона с наиболее слабой с С-Н-связью следующих углеводородов: толуола ( $D_{\text{C-H}} = 375,0$ ), этилбензола ( $D_{\text{C-H}} = 364,1$ ), кумола ( $D_{\text{C-H}} = 354,7$ ), тетралина ( $D_{\text{C-H}} = 349,6$ ) и трифенилметана ( $D_{\text{C-H}} = 346,0$ ); прочность О-Н-связи в радикале  $\text{HO}_2^\bullet$   $D_{\text{O-H}} = 350,4$  кДж/моль.

6. Каковы энтальпии реакций  $\text{PhCH}_3 + \text{X}_2 \rightarrow \text{PhC}^\bullet\text{H}_2 + \text{HX} + \text{X}^\bullet$  для различных молекул галоидов? В метильной группе толуола  $D_{\text{C-H}} = 375$  кДж/моль,  $D_{\text{X-H}} = 158,7$  для  $\text{F}_2$ , 242,6 для  $\text{Cl}_2$ , 192,8 для  $\text{Br}_2$ . Прочность связи  $D_{\text{F-H}} = 570,3$  кДж/моль,  $D_{\text{Cl-H}} = 431,6$  и  $D_{\text{Br-H}} = 366,6$  кДж/моль.

7. Рассчитать энтальпию реакций ретродиспропорционирования между стиролом и рядом  $\text{RH}$  (те же, что в задаче 5), если энтальпии  $\Delta H(\text{PhCH}=\text{CH}_2) = 147,4$  кДж/моль и  $\Delta H(\text{PhC}^\bullet\text{HCH}_3) = 175,9$  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 <sub>4</sub>
Вязкость, сп	0,17	0,29	0,54	0,72	0,58

2. Оценить частоту столкновений молекул CCl<sub>4</sub> в жидком состоянии при 300 К. Амплитуда колебаний молекулы  $a = v_r^{1/3}$ . Теплота испарения CCl<sub>4</sub> 30 кДж/моль. Отношение скорости звука в CCl<sub>4</sub> 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 <sub>3</sub>	PhCH <sub>2</sub> Me	PhCHMe <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Тетралин
[ROH]/[MeCOPh]	0,681	0,816	0,695	0,550	5,35

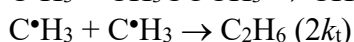
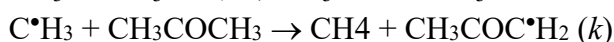
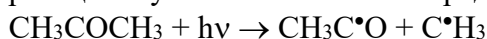
Вычислить константы скорости реакций кумилоксильного радикала с наиболее активной С-Н-связью RH, если распад кумилоксильного радикала на ацетофенон и метильный радикал протекает с константой скорости  $2,5 \cdot 10^{12} \exp(-46000/RT)$  с<sup>-1</sup>.

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<sub>3</sub>H, 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 <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CHMe	CH <sub>2</sub> =CMe <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCMe <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =C=CH <sub>2</sub>
$\Delta[CF_3H]/[CF_3H]_0$	4,51	6,32	17,2	7,04	2,90

Вычислить на основании этих данных константы скорости реакции CF<sub>3</sub>• радикалов с олефинами, если CF<sub>3</sub>• отрывает атом Н от изооктана с константой скорости  $k = 1,04 \cdot 10^6$  л/(моль·с) при 338 К.

3. При фотолизе 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 ( $2k_t$ )?

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 <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> C	Me	Me <sub>3</sub> CO	MeO
$k \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с)	1,1	0,16	3,3	3,7	12,0	23,0
$\sigma$	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 <sub>3</sub>	PhCH <sub>2</sub> Me	PhCHMe <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	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)<sup>0,5</sup>,  $0,5hL(v_i - v_f) = -3,8$  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  $\Delta H_e$ . Параметры этого класса реакций:  $\alpha = 0,904$ ,  $br_e = 15,12$  (кДж/моль)<sup>0,5</sup>.

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

CH <sub>2</sub> =CHX	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CHMe	CH <sub>2</sub> =CMe <sub>2</sub>	цикло-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCl
$-\Delta H$	154,6	157,8	161,4	150,8	172,0
$E$	13,9	11,6	9,3	16,5	11,1
$\Delta E$	0,0	-2,3	-4,6	2,6	-2,8
$\Delta\Delta H$	0,0	-3,2	-6,8	3,8	-17,4

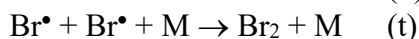
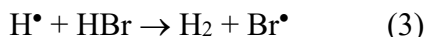
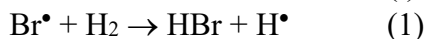
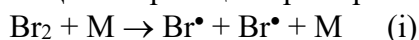
Определить коэффициент  $\alpha'$  в уравнении Эванса-Семенова для этой группы соединений.

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	$\alpha$	$b \cdot 10^{-11}$ , (кДж/моль) <sup>0,5</sup> /м	$0,5hLv$ , кДж/моль	$\Delta\Delta H_e$ , 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 ( $[PhCH=CH_2] = 8,7$  моль/л) в присутствии инициатора, который создает скорость иницирования, 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  $\nu$  при 80°C и скоростях иницирования  $W_i = 5 \cdot 10^{-7}$ ;  $10^{-8}$ ;  $5 \cdot 10^{-8}$  и  $10^{-7}$  моль/(л·с)?

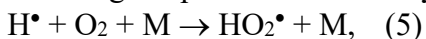
3. Стирол полимеризуется в растворителе RH, который участвует в передаче цепи. Концентрация стирола  $[PhCH=CH_2] = 0,5$  моль/л, температура опыта 60°C, скорость



иницирования  $W_i = 10^{-8}$  моль/(л·с), отношение констант скорости  $k_p/(2k_t)^{0,5} = 0.037$  (л/моль·с)<sup>0,5</sup>. Чему равна средняя степень полимеризации стирола, когда он полимеризуется в массе и когда полимеризация протекает в растворителе? Константы передачи цепи в растворителях равны: PhCH<sub>3</sub> ( $C_s = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ), PhCHMe<sub>2</sub> ( $C_s = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ), цикло-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> ( $C_s = 4,0 \cdot 10^{-6}$ ), Me<sub>2</sub>CHOH ( $C_s = 8,0 \cdot 10^{-5}$ ), цикло-(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>) ( $C_s = 2,75 \cdot 10^{-4}$ ). 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 PO<sub>2</sub><sup>•</sup>. 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))<sup>0,5</sup>; распад POOH на радикалы происходит с константой скорости  $k_i = 1,6 \cdot 10^7 \exp(-87000/RT)$  с<sup>-1</sup>,  $\alpha = [\text{POOH}]/\Delta[\text{O}_2] = 0,6$ , 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 К?

5. Верхний предел воспламенения стехиометрической смеси 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> при 800 К равен 42 мм Hg. Обрыв цепей в этих условиях происходит по реакции



где M – третья частица (H<sub>2</sub> или O<sub>2</sub>), 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 H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> составляет 131 Па при 700 К. 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-СМез-4-Х-С<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH (ArOH) по реакции: RO<sub>2</sub><sup>•</sup> + HOAr → ROOH + ArO<sup>•</sup>. Прочность O–H-связи в феноле и константа скорости, в зависимости от пара-заместителя X при 333 К в углеводородном растворе, соответственно, равны:

X	H	NO <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> C	Me	Me <sub>3</sub> 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  $\alpha$  в уравнении Поляни-Семенова.

2. Вычислите в рамках параболической модели параметр  $br_e$  для серии реакций Me<sub>3</sub>CO<sup>•</sup> + RH → Me<sub>3</sub>COH + R<sup>•</sup>, 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  $A_{C-H} = 1 \cdot 10^8$  л/(моль·с),  $D_{O-H} = 439,7$  кДж/моль. Величины  $D_{R-H}$  и  $k$  (333 К) имеют следующие значения:

RH	PhCH <sub>3</sub>	PhCH <sub>2</sub> Me	PhCHMe <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Тетралин
$D_{R-H}$ , 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 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> 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

$\text{H}^\bullet$  и  $\text{O}_2$  молекулы M:  $k(\text{N}_2)/k(\text{H}_2) = 0,43$  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 приступил 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.

## 2. Список вопросов и (или) заданий для проведения промежуточной аттестации

### Список вопросов 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 отгалкивание в бимолекулярной радикальной реакции.
15. Влияние соседних  $\pi$ -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.

## **2.1 Описание процедуры выставления оценки**

По итогам зачета выставляется одна из оценок: «зачтено», «незачтено».

Правила выставления оценки на зачете:

Устный ответ студента на зачете оценивается по 2-х балльной 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;
- ответ аспиранта логично и доказательно раскрывает проблему, предложенную для решения;
- ответ аспиранта характеризуется глубиной, полнотой и не содержит фактических ошибок;
- ответ аспиранта иллюстрируется примерами, в том числе из собственной научно-исследовательской деятельности;
- аспирант демонстрирует умение аргументировано вести диалог и научную дискуссию;
- аспирант демонстрирует навыки поиска и обработки научной информации и экспериментальных данных.

Отметка «незачтено» ставится, если:

- ответ аспиранта обнаружил незнание или непонимание сущностной части дисциплины;

- содержание вопросов не раскрыто, допускаются существенные фактические ошибки, которые аспирант не может исправить самостоятельно;
- на большую часть дополнительных вопросов по содержанию зачета аспирант затрудняется дать ответ или не дает верных ответов;
- аспирант не демонстрирует навыки поиска и обработки научной информации и экспериментальных данных.