

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова  
Факультет биологии и экологии

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по развитию образования  
\_\_\_\_\_ Е.В.Сапир

" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2012 г.

**Рабочая программа дисциплины  
послевузовского профессионального образования  
(аспирантура)  
Квантово-химическое и компьютерное моделирование в химической  
кинетике**

**по специальности научных работников**

**02.00.04 Физическая химия**

Ярославль 2012

### 1. Цели освоения дисциплины

Целями освоения дисциплины «Квантово-химическое и компьютерное моделирование в химической кинетике» в соответствии с общими целями основной профессиональной образовательной программы послевузовского профессионального образования (аспирантура) (далее - образовательная программа послевузовского профессионального образования) 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 ООП послевузовского профессионального образования (аспирантура)

Данная дисциплина относится к разделу обязательные дисциплины (подраздел дисциплины по выбору аспиранта) образовательной составляющей образовательной программы послевузовского профессионального образования по специальности научных работников 02.00.04 Физическая химия.

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 (пакеты MS Office, Mathcad).

Дисциплина является предшествующей для выполнения диссертационной работы.

### 3. Требования к результатам освоения содержания дисциплины

В результате освоения дисциплины «Квантово-химическое и компьютерное моделирование в химической кинетике» обучающийся должен:

#### знать:

- методы численного моделирования кинетики и механизма химических реакций;
- программы, используемые для компьютерного моделирования механизма химических реакций;
- методы планирования эксперимента, выбора наиболее оптимального способа его проведения с целью получения данных, необходимых для моделирования механизма процесса;

#### уметь:

- построить математическую модель процесса применительно к конкретному методу исследования;
- проводить моделирование кинетики для предложенного механизма процесса при заданных начальных условиях;
- предлагать на основании результатов моделирования возможный механизм процесса;

#### владеть:

- современным программным обеспечением в предметной области и методами обработки с его помощью экспериментальных результатов и данных квантово-химических расчетов.

### 4. Структура и содержание дисциплины «Квантово-химическое и компьютерное моделирование в химической кинетике»

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетных единицы, 72 часа.

№ п/п	Раздел Дисциплины	Курс	я Недел	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу обучающихся, и трудоемкость (в часах)	Формы текущего контроля успеваемости (по неделям) Форма промежуточной аттестации

				Форма обуч.: очная/заочная					
				Лекций	Лабораторных	Практических	Сам. работа	Контроль сам. работы	
1.	Кинетика сложных химических процессов. Метод квазистационарных концентраций.	1	1-2	2			8		Устный опрос
2.	Численное решение прямой кинетической задачи. Влияние параметров численного интегрирования на сходимость и точность решения.	1	3-4				8		Устный опрос
3.	Моделирование кинетики последовательно-параллельных реакций с обратимыми стадиями.	1	5-6				8		Устный опрос
4.	Моделирование кинетики неразветвленных и разветвленных цепных реакций.	1	7-8				8		Устный опрос
5.	Решение обратной кинетической задачи методом компьютерного моделирования.	1	9-10	2			9		Контрольная работа
6.	Методы квантовой химии в химической кинетике. Методы расчета структуры переходных состояний.	1	11-12				9		Устный опрос
7.	Индексы реакционной способности в химической кинетике. Расчет индексов реакционной способности методами квантовой химии.	1	13-14				9		Устный опрос
8.	Расчет констант скоростей химических реакций статистическими методами.	1	15				9		Устный опрос
	<b>Итого</b>			<b>4</b>			<b>68</b>		<b>Зачет</b>

## 5. Образовательные технологии

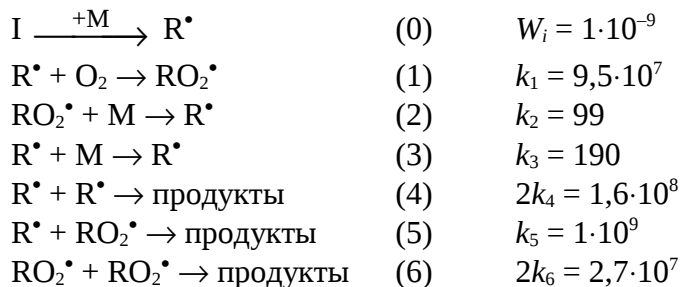
Чтение лекций с применением мультимедийного оборудования, самостоятельная работа с научной литературой с использованием доступа к электронным библиотекам и базам данных научных статей ведущих мировых издательств, самостоятельная работа на ПК с использованием оригинального программного обеспечения, лекции и мастер-классы ведущих ученых.

## 6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся

Текущий контроль осуществляется путем устного опроса и проведения контрольной работы. Промежуточная аттестация (зачет) дает возможность выявить уровень профессиональной подготовки аспиранта по данной дисциплине.

### Пример задания к контрольной работе

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).

### 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 вырожденно-разветвленной цепной реакции окисления.
18. Моделирование кинетики вырожденно-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.

## **7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины**

### *а) основная литература:*

1. Коробов В.И., Очков В.Ф. Химическая кинетика. Введение с Mathcad/Maple/MCS. – М.: Горячая линия-Телеком, 2009. – 384 с.
2. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа: учеб. пособие для вузов / под ред. В.В. Лунина. – М.: Академия, 2003. – 252 с.

### *б) дополнительная литература:*

1. Денисов Е.Т., Саркисов С.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. – М.: Химия, 2000 г. – 568 с.
2. Турчак Л.И., Плотников П.В. Основы численных методов: учеб. пособие. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 304 с.
3. Джонсон К. Численные методы в химии (пер. с англ.). – М.: Мир, 1983. – 503 с.
4. Формалев В.Ф., Ревизников Д.Л. Численные методы: учебник. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 400 с.

### *в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:*

1. Соколов А.В., Уткин И.В. Научно-исследовательская среда для моделирования кинетики химических и технологических процессов. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2008613092. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 27 июня 2008 года.
2. NIST Chemistry WebBook. — <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

## **8. Материально-техническое обеспечение дисциплины**

Мультимедийный проектор, набор электронных презентаций.

Программа составлена в соответствии с федеральными государственными требованиями к структуре основной профессиональной образовательной программы послевузовского профессионального образования (аспирантура) (приказ Минобрнауки от 16.03.2011 г. № 1365) с учетом рекомендаций, изложенных в письме Минобрнауки от 22.06.2011 г. № ИБ – 733/12.

Программа одобрена на заседании кафедры общей и физической химии

19.10.2012 (протокол № 2)

Заведующий кафедрой

Плисс Е.М., доктор хим. наук, профессор

Автор

Плисс Е.М., доктор хим. наук, профессор