

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
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
«Компьютерное моделирование химических и биохимических процессов»

Направление подготовки
04.04.01 Химия

Направленность (профиль)
«Физико-органическая и фармацевтическая химия»

Форма обучения
очная

Программа одобрена
на заседании кафедры
от 14 мая 2021 г., протокол № 8

Программа одобрена НМК
факультета биологии и экологии
протокол № 7 от 17 мая 2021 г.

Ярославль

1. Цели освоения дисциплины

Целью освоения дисциплины является формирование у обучающихся навыков компьютерного моделирования кинетики и квантово-химического моделирования различных химических и биохимических процессов.

2. Место дисциплины в структуре образовательной программы

Дисциплина относится к части, формируемой участниками образовательных отношений блока 1, является дисциплиной по выбору (Б1.В.ДВ.03.02). По содержанию и методически дисциплина связана с дисциплиной «Кинетика и механизм гомолитических жидкофазных реакций».

Требования к входящим знаниям:

- знание основ физической химии, кинетики химических процессов, квантовой химии.
- владение персональным компьютером на уровне пользователя.
- знание основ высшей математики (дифференциальные уравнения и их системы).

Знания, полученные при изучении дисциплины, используются при подготовке магистерской диссертации и в дальнейшей научно-исследовательской работе.

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих элементов компетенций в соответствии с ФГОС ВО, ОП ВО и приобретения следующих знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности:

Формируемая компетенция (код и формулировка)	Индикатор достижения компетенции (код и формулировка)	Перечень планируемых результатов обучения
Профессиональные компетенции		
ПК-5-н Способен выдвигать концепции направленной структурной модификации соединения-лидера в зависимости от наличия информации о его молекулярной мишени действия в организме.	ПК-5-н.3 Применяет методы математической химии (компьютерное молекулярное моделирование и QSAR) для решения задач, связанных с прогнозированием возможности взаимодействия химических соединений с биологической мишенью.	Знать: – основные методы компьютерного моделирования химических и биохимических процессов. Уметь: – производить квантово-химическое моделирование связывания соединения-лидера с молекулярной мишенью. Владеть навыками: – работы в квантово-химических пакетах и программах моделирования кинетики.
ПК-7-н Способен использовать теоретические представления химии для анализа механизмов химических реакций и реакционной способности органических соединений.	ПК-7-н.1 Выбирает методы исследования закономерностей и механизмов химических процессов, интерпретирует и анализирует полученные результаты.	Знать: – методы планирования эксперимента, выбора наиболее оптимального способа его проведения с целью получения данных, необходимых для моделирования химического процесса. Уметь: – осуществлять квантово-химические расчеты электронного строения молекул, а также переходных состояний химических реакций. Владеть навыками: – использования кинетического моделирования при экспериментальном исследовании механизма химических процессов.

	<p>ПК-7-н.2 Проводит анализ связи строения с реакционной способностью органических соединений, выявляет корреляции «структура – реакционная способность».</p>	<p>Знать: – квантово-химические концепции реакционной способности. Уметь: – проводить корреляционный анализ реакционной способности органических соединений с применением различных индексов реакционной способности. Владеть навыками: – оценки реакционной способности на основе результатов квантово-химических расчетов.</p>
--	--	---

4. Объем, структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 5 зачетных единиц, 180 акад.ч.

№ п/п	Темы (разделы) дисциплины, их содержание	Семестр	Виды учебных занятий, включая самостоятельную работу студентов, и их трудоемкость (в академических часах)						Формы текущего контроля успеваемости Форма промежуточной аттестации (по семестрам) Формы ЭО и ДОТ (при наличии)
			Контактная работа						
			лекции	практические	лабораторные	консультации	аттестационные испытания	самостоятельная работа	
1	Компьютерное моделирование кинетики химических и биохимических процессов.	3	10		10	2		60	Опрос, решение задач, отчеты по лабораторным работам
2	Квантово-химическое моделирование химических и биохимических процессов.	3	8		8	1		45	Опрос, решение задач, отчеты по лабораторным работам, контрольная работа
						2	0,5	33,5	Экзамен
	ИТОГО		18		18	5	0,5	138,5	

4.1 Информация о реализации дисциплины в форме практической подготовки

Информация о разделах дисциплины и видах учебных занятий, реализуемых в форме практической подготовки

№ п/п	Темы (разделы) дисциплины, их содержание	Семестр	Виды учебных занятий, включая самостоятельную работу студентов, и их трудоемкость (в академических часах)						Место проведения занятий в форме практической подготовки
			Контактная работа						
			лекции	практические	лабораторные	консультации	аттестационные испытания	самостоятельная работа	
1	Компьютерное моделирование кинетики химических и биохимических процессов.	3			10				Факультет биологии и экологии ЯрГУ
2	Квантово-химическое моделирование химических и биохимических процессов.	3			8				Факультет биологии и экологии ЯрГУ
	ИТОГО				18				

Содержание разделов дисциплины

1. Компьютерное моделирование кинетики химических и биохимических процессов

1.1. Основы формальной кинетики сложных химических процессов. Приближенные методы химической кинетики. Метод квазистационарных концентраций.

1.2. Методы решения жестких систем линейных однородных дифференциальных уравнений. Методы Рунге-Кутты и Гира. Влияние параметров численного интегрирования на сходимость и точность решения.

1.3. Численное решение прямой кинетической задачи для простых реакций. Сравнение решений аналитическими и численными методами для простых реакций.

1.4. Моделирование кинетики сложных реакций. Моделирование кинетики цепных реакций (полимеризация, окисление, горение водорода) в отсутствие и присутствии ингибитора.

1.5. Моделирование кинетики ферментативных реакций. Ферментативный катализ и ингибирование ферментов.

1.6. Решение обратной кинетической задачи методом компьютерного моделирования. Способы решения обратной кинетической задачи: метод подбора и метод наименьших квадратов. Факторы, влияющие на сходимость решения и скорость нахождения минимума отклонений. Использование весовых факторов для отдельных стадий химического процесса при решении обратной кинетической задачи.

Лабораторная работа № 1. Моделирование кинетики неразветвленной цепной реакции в отсутствие и присутствии ингибитора.

Лабораторная работа № 2. Моделирование кинетики разветвленной цепной реакции.

Лабораторная работа № 3. Решение обратной кинетической задачи методом компьютерного моделирования.

2. Квантово-химическое моделирование химических и биохимических процессов

2.1. Постулат Хэммонда. Правило сохранения орбитальной симметрии.

2.2. Статические индексы реакционной способности. Теория граничных орбиталей и ее применение в органической химии. Функции Фукуи.

2.3. Поверхность потенциальной энергии и ее особые точки. Понятие об активированном комплексе. Гессиан. Диагональные элементы гессиана и их связь с нормальными частотами колебаний. Поправки к частотам колебаний.

2.4. Квантово-химический расчет термодинамических функций. Учет различных вкладов в энтальпию. Расчет энергий разрыва связи и термодинамики химических процессов.

2.5. Моделирование активированных комплексов химических процессов. Поиск седловых точек на ППЭ. Спуск по координате реакции. Расчет энергий активации.

Лабораторная работа № 4. Поиск и расчет индексов реакционной способности для реакционной серии.

Лабораторная работа № 5. Моделирование активированного комплекса химической реакции.

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. Студенты знакомятся с назначением и задачами курса, его ролью и местом в системе учебных дисциплин и в системе подготовки в целом. 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 учебно-методической литературы.

Академическая лекция (или лекция общего курса) – последовательное изложение материала, осуществляемое преимущественно в виде монолога преподавателя с применением мультимедийных презентаций. 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.

Лабораторное занятие – занятие, посвященное освоению конкретных умений и навыков и закреплению полученных на лекции знаний.

Консультации – групповые занятия, являющиеся одной из форм контроля самостоятельной работы студентов.

Для организации самостоятельной работы студентов и проведения текущего контроля успеваемости (в форме тестов, заданий, задач с вводом ответа) используются **дистанционные технологии** в виде электронного учебного курса (ЭУК) в системе Moodle ЯрГУ. В ЭУК сохраняются оценки, полученные учащимися в процессе изучения курса.

6. Перечень лицензионного и (или) свободно распространяемого программного обеспечения, используемого при осуществлении образовательного процесса по дисциплине

При осуществлении образовательного процесса используются:

- операционные системы семейства Microsoft Windows;
- программы Microsoft Office;
- программа Adobe Acrobat Reader;
- браузеры Mozilla Firefox, Google Chrome.
- программа Firefly 8.0 (проведение квантово-химических расчетов, свободная лицензия,

<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>);

- программа wxMacMolPlt 7.7 (визуализация результатов квантово-химических расчетов, свободная лицензия, <https://brettbode.github.io/wxmacmolplt/>);

- программа для кинетического моделирования «Кинетика 2012» (разработка ЯрГУ).

7. Перечень современных профессиональных баз данных и информационных справочных систем, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине (при необходимости)

1. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase <http://cccbdb.nist.gov/>

2. NIST Chemical Kinetics Database. <https://kinetics.nist.gov/kinetics/>. База данных содержит информацию о константах скорости и энергиях активации элементарных реакций, протекающих в газовой фазе.

3. NIST Solution Kinetics Database. <https://kinetics.nist.gov/solution/>. База данных содержит информацию о константах скорости и энергиях активации элементарных реакций, протекающих в жидкой фазе.

4. Автоматизированная библиотечно-информационная система «БУКИ-NEXT» http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_find.php

8. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» (при необходимости), рекомендуемых 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. Ермаков, А.И. Квантовая механика и квантовая химия. В 2 ч.

Часть 1. Квантовая механика : учебник и практикум для вузов / А.И. Ермаков. – Москва : Издательство Юрайт, 2021. – 183 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-534-00127-3. – Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/471665>

Часть 2. Квантовая химия : учебник и практикум для вузов / А.И. Ермаков. – Москва : Издательство Юрайт, 2021. – 402 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-534-00128-0. – Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/471666>

б) дополнительная литература

1. Буданов В.В. Химическая кинетика: учеб. пособие для вузов. / В.В. Буданов, Т.Н. Ломова, В.В. Рыбкин; Российский химико-технологический ун-т им. Д.И. Менделеева – СПб.: Лань, 2014. – 283 с. ISBN 978-5-8114-1542-7.

http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=1523262&cat_cd=YARSU

2. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. – М.: Бином, 2010. - 496 с. ISBN 978-5-9963-0080-8.

http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=1274957&cat_cd=YARSU

3. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Академия, 2008. – 383 с. ISBN 978-5-7695-3961-9.

http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=1219858&cat_cd=YARSU

в) ресурсы сети «Интернет»

1. Электронная библиотека учебных материалов ЯрГУ

(http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_find.php).

2. Научная библиотека ЯрГУ им. П.Г. Демидова (доступ к лицензионным современным библиографическим, реферативным и полнотекстовым профессиональным базам данных 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

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

9. 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 лабораторных работ;
- 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 технических средств обучения.

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

Для проведения занятий лекционного типа предлагаются наборы демонстрационного оборудования и учебно-наглядных пособий, хранящиеся на электронных носителях и обеспечивающие тематические иллюстрации, соответствующие рабочей программе дисциплины.

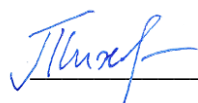
Для проведения лабораторных работ используется компьютерная техника, позволяющая осуществлять квантово-химические расчеты и кинетическое моделирование (персональные компьютеры и/или ноутбуки).

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 лабораторных работ – списочному составу группы обучающихся.

Автор:

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

 И.В. Тихонов

**Приложение №1 к рабочей программе дисциплины
«Компьютерное моделирование химических и биохимических процессов»**

**Фонд оценочных средств для проведения текущего контроля успеваемости
и промежуточной аттестации студентов по дисциплине**

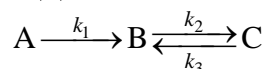
**1. Типовые контрольные задания и иные материалы,
используемые в процессе текущего контроля успеваемости**

Задания для самостоятельной работы

Проверка выполнения осуществляется путем опроса и решения задач у доски в процессе лабораторных занятий.

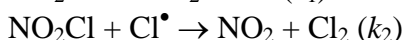
Задания по теме № 1 «Компьютерное моделирование кинетики химических и биохимических процессов»

1. Дана кинетическая схема:



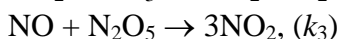
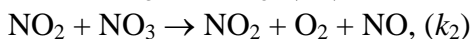
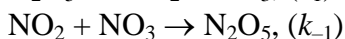
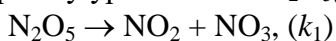
Составьте и решите систему кинетических уравнений для этой схемы ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = [C]_0 = 0$). При каких значениях констант скорости $k_1 - k_3$ концентрация промежуточного вещества В будет проходить через максимум?

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 NO_2Cl .

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.

5. 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:

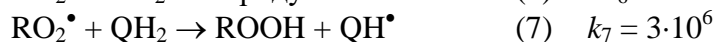
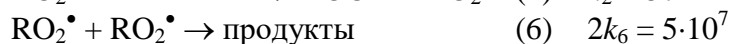
1) Исследовать зависимость скорости полимеризации (W_3) и скорости окисления (W_2) от концентрации кислорода. Привести в отчете таблицу зависимости W_3 и W_2 от $[O_2]$, а также соответствующий график (для $[O_2]$ используйте логарифмическую шкалу). Оценить концентрацию кислорода, при которой скорости 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 $[O_2]$, а также соответствующий график (для $[O_2]$ используйте логарифмическую шкалу). Определить области преобладания обрыва цепей каждого типа.

3) Проверить применимость кинетических уравнений в предельных случаях для скорости полимеризации ($W_3 = k_3/k_4^{0.5}[M]W_i^{0.5}$) и скорости окисления ($W_2 = k_2/k_6^{0.5}[M]W_i^{0.5}$)

Концентрация метилметакрилата равна 9,3 моль/л. При моделировании использовать следующие значения $[O_2]$: 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).

6. Введение в окисляющийся стирол (RH) производных гидрохинона (QH₂) тормозит процесс окисления, вследствие чего на кинетической кривой появляется период индукции (τ), который связан с концентрацией ингибитора и скоростью инициирования соотношением $\tau = f[InH]/W_i$, где f – стехиометрический коэффициент ингибирования, который для ингибиторов класса фенолов равен 2. Данный процесс может быть описан кинетической схемой:



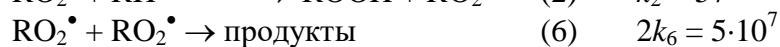
Феноксильные радикалы QH^\bullet способны взаимодействовать с кислородом по реакции (10) с образованием радикала HO_2^\bullet , который в представленной кинетической схеме окисления заменен на RO_2^\bullet . Данная реакция ведет к продолжению кинетической цепи окисления, поэтому эффективность ингибирования 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 τ/τ_0 (где τ_0 – период индукции при $k_{10} = 0$, τ – 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 $[RH] = 8$, $[QH_2] = 1 \cdot 10^{-5}$, $[O_2] = 1,5 \cdot 10^{-3}$.

7. Введение в окисляющийся стирол (RH) производных гидрохинона (QH₂) тормозит процесс окисления, вследствие чего на кинетической кривой появляется период индукции (τ). 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 $[RH] = 8$, $[QH_2] = 1 \cdot 10^{-6}$, $[O_2] = 0,0015$.

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

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

Задания по теме № 2 «Квантово-химическое моделирование химических и биохимических процессов»

1. Смоделируйте молекулы аденина, цистеина, L-глуккопиранозы и рассчитайте для них гессиан методом РМЗ. Соотнесите частоты колебаний с их типом.

2. Смоделируйте молекулы глицина, тимина, аскорбиновой кислоты и рассчитайте для них гессиан методом РМЗ. Рассчитайте энтальпию и энтропию данных молекул при 310 К.

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

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

5. Произведите расчет указанной молекулы методом AM1 (или РМЗ). Определите места электрофильной и нуклеофильной атак в данной молекуле с точки зрения зарядового и орбитального контроля, установите, какой контроль является определяющим в данном случае. Определите наиболее слабую С-Н (О-Н) связь в данной молекуле. Варианты молекул для расчета: различные замещенные ароматические и гетероциклические соединения, например нитробензол, орто(мета,пара)-метилбензойная кислота, 4-хлорпиридин и т.п.

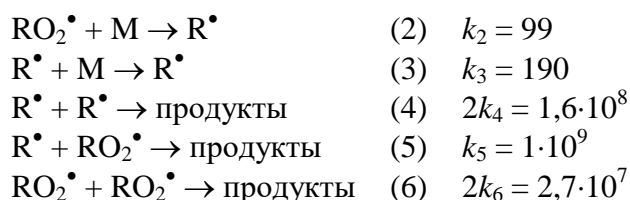
6. Произведите расчет структуры переходного состояния указанной реакции методом AM1 (или РМЗ). Осуществите спуск по координате реакции в зону реагентов и продуктов. Определите энергию активации и тепловой эффект процесса. Варианты реакций для расчета: отрыв атома водорода от простейших органических молекул (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. 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 ($W_3 = k_3/k_4^{0,5}[\text{M}]W_1^{0,5}$) и скорости окисления ($W_2 = k_2/k_6^{0,5}[\text{M}]W_1^{0,5}$)

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).

Задание 2. Произведите расчет 4-нитропирокатехина методом РМЗ. Определите места электрофильной и нуклеофильной атак в данной молекуле с точки зрения зарядового и орбитального контроля, установите, какой контроль является определяющим в данном случае. Определите наиболее слабую О-Н связь в данной молекуле.

Задание 3. Произведите расчет структуры переходного состояния реакции $\text{CH}_3\text{OO}^\bullet + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ методом РМЗ. Осуществите спуск по координате реакции в зону реагентов и продуктов. Определите энергию активации и тепловой эффект процесса.

Критерии оценивания результатов текущего контроля успеваемости

Форма текущего контроля успеваемости	Правила выставления оценки
Опрос	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Отлично</i> выставляется за полный ответ на поставленный вопрос с включением в содержание ответа рассказа (лекции) преподавателя, материалов учебников, дополнительной литературы без наводящих вопросов. - <i>Хорошо</i> выставляется за полный ответ на поставленный вопрос в объеме рассказа (лекции) преподавателя с включением в содержание ответа материалов учебников с четкими положительными ответами на наводящие вопросы преподавателя. - <i>Удовлетворительно</i> выставляется за ответ, в котором озвучено более половины требуемого материала, с положительным ответом на большую часть наводящих вопросов. - <i>Неудовлетворительно</i> выставляется за ответ, в котором озвучено менее половины требуемого материала или не озвучено главное в содержании вопроса с отрицательными ответами на наводящие вопросы, или обучающийся отказался от ответа без предварительного объяснения уважительных причин.

Решение задач	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Отлично</i> выставляется, если задание выполнено полностью. - <i>Хорошо</i> выставляется, если задание выполнено полностью с незначительными ошибками. - <i>Удовлетворительно</i> выставляется, если обучающийся приступил к выполнению задания, наметил алгоритм решения, но допустил серьезные ошибки на этапах решения. - <i>Неудовлетворительно</i> выставляется, если обучающийся не приступал к выполнению задания или не смог выработать алгоритм его решения.
Контрольная работа	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Отлично</i> 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. - <i>Хорошо</i> 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. - <i>Удовлетворительно</i> выставляется, если обучающийся в целом выполнил работу (общий процент выполнения заданий не менее 50%), допуская существенные недочеты, в том числе при выборе алгоритма решения. - <i>Неудовлетворительно</i> 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.
Лабораторная работа	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Отлично</i> выставляется, если обучающийся имеет глубокие знания учебного материала по теме лабораторной работы, показывает усвоение взаимосвязи основных понятий используемых в работе, смог ответить на все уточняющие и дополнительные вопросы, демонстрирует знания теоретического и практического материала по теме лабораторной работы, определяет взаимосвязи между показателями задачи, даёт правильный алгоритм решения, определяет междисциплинарные связи по условию задания. - <i>Хорошо</i> выставляется, если обучающийся показал знание учебного материала, усвоил основную литературу, смог ответить почти полно на все заданные дополнительные и уточняющие вопросы. Обучающийся демонстрирует знания теоретического и практического материала по теме лабораторной работы, допуская незначительные неточности при решении задач, имея неполное понимание междисциплинарных связей при правильном выборе алгоритма решения задания. - <i>Удовлетворительно</i> выставляется, если обучающийся в целом освоил материал лабораторной работы, ответил не на все уточняющие и дополнительные вопросы, обучающийся затрудняется с правильной оценкой предложенной задачи, даёт неполный ответ, требующий наводящих вопросов преподавателя, выбор алгоритма решения задачи возможен при наводящих вопросах преподавателя. - <i>Неудовлетворительно</i> выставляется обучающемуся, если он имеет существенные пробелы в знаниях основного учебного материала лабораторной работы, который полностью не раскрыл

Фонды оценочных средств по дисциплине предусматривают проверку индикаторов достижения компетенций.

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

Список вопросов к экзамену

1. Закон действующих масс как основа моделирования кинетики химической реакции.
2. Жесткие и нежесткие системы дифференциальных уравнений.
3. Методы численного решения систем дифференциальных уравнений. Влияние шага численного интегрирования на сходимость и время расчета.
4. Численное решение прямой кинетической задачи для простых реакций.
5. Кинетика сложных химических процессов. Метод квазистационарных концентраций.
6. Моделирование кинетики последовательной реакции с обратимыми стадиями.
7. Моделирование кинетики последовательно-параллельной реакции.
8. Моделирование кинетики ферментативной реакции. Ферментативный катализ и ингибирование ферментов.
9. Моделирование кинетики неразветвленной цепной реакции неингибированной и ингибированной полимеризации.
10. Моделирование кинетики неразветвленной цепной реакции неингибированного и ингибированного окисления.
11. Моделирование кинетики вырождено-разветвленной цепной реакции окисления.
12. Моделирование кинетики разветвленной цепной реакции горения водорода.
13. Методы решения обратной кинетической задачи с использованием компьютерного моделирования.
14. Постулат Хэммонда. Правило сохранения орбитальной симметрии.
15. Статические индексы реакционной способности. Теория граничных орбиталей и ее применение в органической химии. Функции Фукуи.
16. Поверхность потенциальной энергии и ее особые точки. Понятие об активированном комплексе.
17. Гессиан. Диагональные элементы гессиана и их связь с нормальными частотами колебаний. Поправки к частотам колебаний.
18. Квантово-химический расчет термодинамических функций. Учет различных вкладов в энтальпию.
19. Расчет энергий разрыва связи и термодинамики химических процессов.
20. Моделирование активированных комплексов химических процессов. Поиск седловых точек на ППЭ. Спуск по координате реакции. Расчет энергий активации.

Оценка ответа на экзамене по билетам

Показатели	Критерии
Ответы по вопросам билета	<ul style="list-style-type: none">– Содержание ответа соответствует поставленному вопросу– Раскрываются наиболее значимые факты, научные положения,– Соблюдается логическая последовательность в изложении материала
Ответы на дополнительные вопросы	<ul style="list-style-type: none">– Содержание ответа соответствует поставленному вопросу– Раскрываются наиболее значимые факты, научные положения,– Соблюдается логическая последовательность в изложении материала

Шкала оценивания: 0 баллов – полное отсутствие критерия; 1 балл – частичное выполнение критерия; 2 балла – полное выполнение критерия

Оценка проставляется по количеству набранных баллов:
менее 60% от максимально возможного количества баллов – *неудовлетворительно*,
60-75% от максимально возможного количества баллов – *удовлетворительно*,
76-85% от максимально возможного количества баллов – *хорошо*,
86-100% от максимально возможного количества баллов – *отлично*.

Приложение №2 к рабочей программе дисциплины «Компьютерное моделирование химических и биохимических процессов»

Методические указания для студентов по освоению дисциплины

Основной формой изложения учебного материала по дисциплине «Компьютерное моделирование химических и биохимических процессов» являются лекции с применением презентаций. Лекционный курс предоставляется студенту в электронном виде. Вместе с тем необходимо учитывать, что в ходе лекции многие примеры разбираются и иллюстрируются преподавателем на доске, а также путем демонстрации приемов кинетического моделирования в специализированных программах. Без конспектирования данных записей невозможно освоить курс в полном объеме.

Полученные на лекциях теоретические знания закрепляются и применяются на практике на лабораторных занятиях, посвященных компьютерному моделированию химических реакций. Защита отчетов по лабораторным работам является одним из неотъемлемых этапов изучения курса.

Практические занятия в рамках данного курса не предусмотрены, поэтому разбор и решение основных прикладных задач происходит частично в рамках лекций, и в большем объеме – в рамках лабораторных занятий. При решении задач происходит закрепление лекционного материала путем применения его к конкретным задачам дисциплины. Основная цель решения задач – помочь усвоить способы кинетического и квантово-химического моделирования и его применения для решения прикладных задач химической кинетики. В процессе изучения дисциплины рекомендуется регулярное повторение пройденного лекционного материала. Материал, законспектированный на лекциях, необходимо дома еще раз прорабатывать и при необходимости дополнять информацией, полученной на консультациях, лабораторных занятиях или из учебной литературы. Большое внимание должно быть уделено выполнению домашней работы. В качестве заданий для самостоятельной работы дома студентам предлагаются вопросы, аналогичные разобранным на лекциях или немного более сложные, которые являются результатом объединения нескольких базовых задач. Освоить вопросы, излагаемые в процессе изучения дисциплины самостоятельно студенту крайне сложно, поэтому посещение всех аудиторных занятий является совершенно необходимым.

Для проверки и контроля усвоения теоретического материала и приобретенных практических навыков в течение обучения проводятся мероприятия текущей аттестации в виде контрольной работы и защиты лабораторных работ. Также проводятся консультации (при необходимости) по разбору заданий для самостоятельной работы, которые вызвали затруднения. В конце семестра студенты сдают экзамен, допуск к которому осуществляется при условии успешного прохождения всех мероприятий текущей аттестации.

Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов по дисциплине

В качестве учебно-методического обеспечения рекомендуется использовать литературу, указанную в разделе 8 данной рабочей программы.

Также рекомендуется использовать ряд 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 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>)

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.)

Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В. Полуэмпирические расчётные методы квантовой химии: Учебное пособие. Изд. 2-е. - Самара: Изд-во "Универс-групп", 2005. - 32 с. <http://window.edu.ru/resource/556/63556>

(Учебное пособие предназначено для студентов химического факультета СамГУ, изучающих курсы "Квантовая механика и квантовая химия" в рамках учебных планов подготовки химиков-специалистов и химиков-бакалавров. В первой части пособия изложены теоретические основы наиболее распространенных в настоящее время полуэмпирических расчетных методов квантовой химии и даны рекомендации по их практическому применению. Вторая часть включает описание лабораторных работ вычислительного практикума по курсу "Компьютерная химия" и содержит ряд задач, предназначенных для выработки у студентов навыков работы с современными полуэмпирическими расчетными методами.)

Для самостоятельного подбора литературы в библиотеке ЯрГУ рекомендуется использовать:

1. Личный кабинет (http://lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_login.php) дает возможность получения on-line 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.