

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова**

Институт фундаментальной и прикладной химии

УТВЕРЖДАЮ

Декан факультета биологии и экологии



О.А.Маракаев

« 24 » мая 2022 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 института  
от 14 апреля 2022 г., протокол № 8

Программа одобрена НМК  
факультета биологии и экологии  
протокол № 8 от 18 апреля 2022 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
<b>Профессиональные компетенции</b>		
<b>ПК-5-н</b> Способен выдвигать концепции направленной структурной модификации соединения-лидера в зависимости от наличия информации о его молекулярной мишени действия в организме.	<b>ПК-5-н.3</b> Применяет методы математической химии (компьютерное молекулярное моделирование и QSAR) для решения задач, связанных с прогнозированием возможности взаимодействия химических соединений с биологической мишенью.	<b>Знать:</b> – основные методы компьютерного моделирования химических и биохимических процессов. <b>Уметь:</b> – производить квантово-химическое моделирование связывания соединения-лидера с молекулярной мишенью. <b>Владеть навыками:</b> – работы в квантово-химических пакетах и программах моделирования кинетики.
<b>ПК-7-н</b> Способен использовать теоретические представления химии для анализа механизмов химических реакций и реакционной способности органических соединений.	<b>ПК-7-н.1</b> Выбирает методы исследования закономерностей и механизмов химических процессов, интерпретирует и анализирует полученные результаты.	<b>Знать:</b> – методы планирования эксперимента, выбора наиболее оптимального способа его проведения с целью получения данных, необходимых для моделирования химического процесса. <b>Уметь:</b> – осуществлять квантово-химические расчеты электронного строения молекул, а также переходных состояний химических реакций. <b>Владеть навыками:</b> – использования кинетического моделирования при экспериментальном исследовании механизма химических процессов.

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

#### 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
<b>ИТОГО</b>			<b>18</b>		<b>18</b>	<b>5</b>	<b>0,5</b>	<b>138,5</b>	

#### 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
	<b>ИТОГО</b>				<b>18</b>				

##### 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](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](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](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](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](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](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 института  
фундаментальной и прикладной 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**

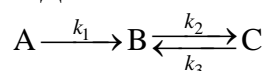
**1. Типовые контрольные задания и иные материалы,  
используемые в процессе текущего контроля успеваемости**

**Задания для самостоятельной работы**

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

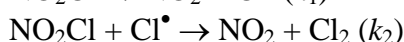
**Задания по теме № 1 «Компьютерное моделирование кинетики химических и биохимических процессов»**

1. Дана кинетическая схема:



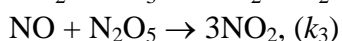
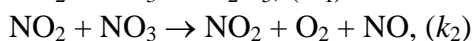
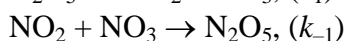
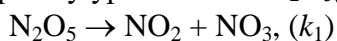
Составьте и решите систему кинетических уравнений для этой схемы ( $[A]_0 = a$ ,  $[B]_0 = [C]_0 = 0$ ). При каких значениях констант скорости  $k_1 - k_3$  концентрация промежуточного вещества В будет проходить через максимум?

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



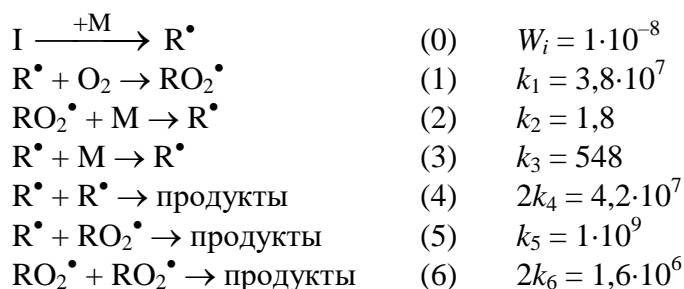
Используя метод квазистационарных концентраций, выведите уравнение для скорости разложения  $\text{NO}_2\text{Cl}$ .

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



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

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



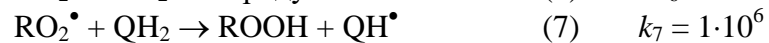
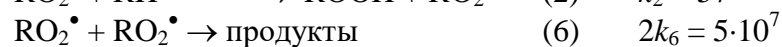
Феноксильные радикалы  $QH^\bullet$  способны взаимодействовать с кислородом по реакции (10) с образованием радикала  $HO_2^\bullet$ , который в представленной кинетической схеме окисления заменен на  $RO_2^\bullet$ . Данная реакция ведет к продолжению кинетической цепи окисления, поэтому эффективность 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  $\tau/\tau_0$  (где  $\tau_0$  – период индукции при  $k_{10} = 0$ ,  $\tau$  – период индукции при произвольном  $k_{10}$ ) от величины  $k_{10}$  (моделирование провести для  $k_{10} = 0, 100, 300, 1000, 3000, 10000$ ).

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

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

7. Введение в окисляющийся стирол (RH) производных гидрохинона (QH<sub>2</sub>) тормозит процесс окисления, вследствие чего на кинетической кривой появляется период индукции ( $\tau$ ). Данный процесс может быть описан кинетической схемой:



Гибель феноксильных радикалов  $QH^\bullet$  может протекать как по реакции с  $RO_2^\bullet$  (8), так и путем диспропорционирования (9). Значения  $k_9$  для различных гидрохинонов могут

варьироваться от  $1 \cdot 10^5$  до  $1 \cdot 10^9$ . На основании моделирования данной схемы исследовать:

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

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

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

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 АМ1 (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.

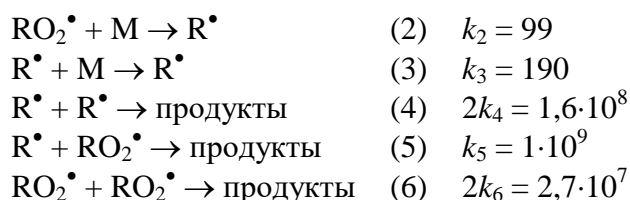
6. Произведите расчет структуры переходного состояния указанной реакции методом АМ1 (или РМЗ). Осуществите спуск по координате реакции в зону реагентов и продуктов. Определите энергию активации и тепловой эффект процесса. Варианты реакций для расчета: отрыв атома водорода от простейших органических молекул (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 (М). С увеличением концентрации кислорода скорость полимеризации падает, при этом с полимеризацией конкурирует процесс окисления. Данный процесс может быть описан кинетической схемой:





На основании моделирования данной схемы:

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

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

3) Проверить применимость кинетических уравнений в предельных случаях для скорости полимеризации ( $W_3 = k_3/k_4^{0,5}[\text{M}]W_1^{0,5}$ ) 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"> <li>- <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.</li> <li>- <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.</li> <li>- <i>Удовлетворительно</i> выставляется за ответ, в котором озвучено более половины требуемого материала, с положительным ответом на большую часть наводящих вопросов.</li> <li>- <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.</li> </ul>

Решение задач	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <i>Отлично</i> выставляется, если задание выполнено полностью.</li> <li>- <i>Хорошо</i> выставляется, если задание выполнено полностью с незначительными ошибками.</li> <li>- <i>Удовлетворительно</i> выставляется, если обучающийся приступил к выполнению задания, наметил алгоритм решения, но допустил серьезные ошибки на этапах решения.</li> <li>- <i>Неудовлетворительно</i> выставляется, если обучающийся не приступал к выполнению задания или не смог выработать алгоритм его решения.</li> </ul>
Контрольная работа	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <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.</li> <li>- <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.</li> <li>- <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.</li> <li>- <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.</li> </ul>
Лабораторная работа	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <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.</li> <li>- <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.</li> <li>- <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.</li> <li>- <i>Неудовлетворительно</i> выставляется обучающемуся, если он имеет существенные пробелы в знаниях основного учебного материала лабораторной работы, который полностью не раскрыл</li> </ul>

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

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

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