

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

Институт фундаментальной и прикладной химии

УТВЕРЖДАЮ

Декан факультета биологии и экологии



О.А. Маракаев
«21» мая 2024 г.

Рабочая программа
«Кинетика и механизм гомолитических жидкофазных реакций»

Направление подготовки
04.04.01 Химия

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

Форма обучения
очная

Программа одобрена
на заседании института
протокол № 9 от «18» апреля 2024 года

Программа одобрена
НМК факультета биологии и экологии
протокол № 6 от «29» апреля 2024 года

Ярославль

1. Цели освоения дисциплины

Целью освоения дисциплины является формирование у студентов системы знаний и навыков, необходимых для изучения закономерностей протекания радикальных реакций во времени; установления эмпирической связи между скоростью радикальной реакции и условиями ее проведения; выявления механизма радикальных и радикально-цепных процессов; изучения связи между строением соединений и их реакционной способностью в радикальных реакциях отрыва и присоединения.

2. Место дисциплины в структуре образовательной программы

Дисциплина относится к части, формируемой участниками образовательных отношений блока 1, является дисциплиной по выбору (Б1.В.ДВ.02.02). По содержанию и методически дисциплина связана с дисциплинами «Термодинамика и кинетика химических и биохимических процессов», «Компьютерное моделирование химических и биохимических процессов» и «Методы аналитических исследований».

Требования к входящим знаниям:

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

Дисциплина является предшествующей для изучения специальной дисциплины «Термодинамика и кинетика химических и биохимических процессов». 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: – механизмы основных радикальных и радикально-цепных процессов; – типы ингибиторов и механизмы их действия в каждом конкретном химическом процессе. Уметь: – проводить кинетический анализ процессов окисления липидов в присутствии антиоксидантов. Владеть навыками: – проведения кинетического компьютерного моделирования гомолитических биохимических процессов и анализа его результатов.

<p>ПК-7-н Способен использовать теоретические представления химии для анализа механизмов химических реакций и реакционной способности органических соединений</p>	<p>ПК-7-н.1 Выбирает методы исследования закономерностей и механизмов химических процессов, интерпретирует и анализирует полученные результаты</p>	<p>Знать: – основные методы исследования гомолитических реакций. Уметь: – анализировать литературные данные в области гомолитических жидкофазных процессов; – обрабатывать результаты эксперимента, получая данные по кинетическим параметрам и механизму гомолитических реакций. Владеть: – кинетическими приемами и методами исследования элементарных реакций свободных радикалов.</p>
	<p>ПК-7-н.2 Проводит анализ связи строения с реакционной способностью органических соединений, выявляет корреляции «структура – реакционная способность»</p>	<p>Знать: – основные проблемы в области гомолитических жидкофазных процессов. Уметь: – устанавливать эмпирическую связь между скоростью радикальной реакции и условиями ее проведения; – проводить корреляционный анализ реакционной способности радикалов и антиоксидантов. Владеть навыками: – анализа реакционной способности радикалов и молекул; – решения нетривиальных задач по анализу гомолитических процессов.</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	Свободные радикалы	2	4	6				25	Решение задач, опрос
2	Цепные реакции	2	4	6				30	Решение задач, опрос, контрольная работа
3	Радикально-цепные реакции окисления органических соединений	2	4	6				30	Решение задач, опрос
4	Ингибирование цепных реакций	2	6	8				40	Решение задач, опрос, контрольная работа
							0,3	8,7	Зачет
	ИТОГО		18	26		2	0,3	133,7	

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	Свободные радикалы	2		6					Факультет биологии и экологии ЯрГУ
2	Цепные реакции	2		6					Факультет биологии и экологии ЯрГУ
3	Радикально-цепные реакции окисления органических соединений	2		6					Факультет биологии и экологии ЯрГУ
4	Ингибирование цепных реакций	2		8					Факультет биологии и экологии ЯрГУ
	ИТОГО			26					

Содержание разделов дисциплины

1. Свободные радикалы.

- 1.1. Введение. Открытие свободных радикалов.
- 1.2. Пространственная структура радикалов. Энергии диссоциации связей и энтальпии образования радикалов. Магнитные свойства свободных радикалов.
- 1.3. Генерирование свободных радикалов.
- 1.4. Специфика жидкофазных радикальных реакций. Диффузионно-контролируемые реакции. Рекомбинация и диспропорционирование радикалов.
- 1.5. Мономолекулярные реакции свободных радикалов (изомеризация, распад).
- 1.6. Реакции радикального отрыва. Реакции замещения. Реакции бирадикалов. Реакции радикального присоединения.
- 1.7. Линейные корреляции в радикальной химии. Параболическая модель бимолекулярной радикальной реакции. Триплетное отталкивание. Стерический и полярный фактор. Мультидипольное взаимодействие.
- 1.8. Окислительно-восстановительные реакции с образованием и участием свободных радикалов. Теоретические модели реакций переноса электрона. Реакции анион-радикалов.

2. Цепные реакции.

- 2.1. Цепные неразветвленные реакции. Условия реализации цепной реакции. Стадии цепной неразветвленной реакции. Кинетические закономерности цепной неразветвленной реакции.
- 2.2. Радикальная полимеризация. Механизм и кинетика. Передача цепи.
- 2.3. Окисление полимеров. Специфика протекания радикальных реакций в полимере. Миграция свободной валентности в полимере. Кинетика окисления полимеров. Диффузионный режим окисления полимеров. Окислительная деструкция полимеров.
- 2.4. Цепные разветвленные реакции. Теория цепной разветвленной реакции. Горение водорода. Цепные реакции с энергетическим разветвлением цепей. Реакция водорода со фтором. Химические лазеры на основе цепных реакций.

3. Радикально-цепные реакции окисления органических соединений.

- 3.1. Цепной механизм реакций окисления и его доказательства. Первичные молекулярные продукты. Зависимость скорости окисления от концентрации кислорода. Установление стационарной концентрации радикалов в процессе окисления.
- 3.2. Экспериментальные методы изучения кинетики и механизма жидкофазных реакций окисления. Газометрические и хемилюминесцентные методы. Методы исследования кинетики накопления продуктов окисления. Методы измерения скоростей образования свободных радикалов. Методы идентификации радикалов, образующихся в жидкофазном окислении. Методы изучения элементарных реакций пероксидных радикалов при жидкофазном окислении.
- 3.3. Элементарные реакции жидкофазного окисления. Зарождение цепей в окисляющихся углеводородах. Вырожденное разветвление цепей. Взаимодействие алкильных радикалов с кислородом. Взаимодействие пероксидных радикалов с субстратом окисления. Обрыв цепей в жидкофазном окислении.
- 3.4. Кинетика неразветвленной цепной реакции жидкофазного окисления. Кинетика вырожденно-разветвленной цепной реакции жидкофазного окисления. Модели вырожденно-разветвленной реакции с одним и несколькими промежуточными продуктами.
- 3.5. Продукты окислительных превращений органических соединений. Накопление гидропероксидов. Распад гидропероксидов и образование вторичных продуктов реакции. Последовательные превращения промежуточных продуктов окисления.
- 3.6. Сопряженное окисление. Роль вырожденных разветвлений. Различная активность свободных радикалов в сопряженном окислении. Роль реакций перекрестного обрыва цепей. Математические модели сложных цепных реакций окисления.
- 3.7. Связь строения с реакционной способностью при окислении органических соединений. Реакционная способность пероксидных радикалов в реакциях радикального

отрыва и присоединения. Реакционная способность двойной связи в реакциях радикального присоединения. Полярный эффект и эффект мультидипольного взаимодействия в реакциях окисления винильных соединений.

4. Ингибирование цепных реакций.

4.1. Принципы, лежащие в основе ингибирования цепных реакций. Кинетические характеристики ингибиторов цепных реакций.

4.2. Ингибирование газофазных неразветвленно-цепных процессов. Ингибирование процессов хлорирования водорода, органических соединений и оксида углерода. Ингибирование реакций распада.

4.3. Кинетика ингибированной полимеризации. Ингибиторы радикальной полимеризации. Самоингибирование радикальной полимеризации. Ингибирование полимеризации на глубоких стадиях.

4.4. Кинетическая классификация ингибиторов окисления. Емкость, сила и эффективность ингибиторов окисления. Базовые механизмы ингибированного окисления углеводородов. Влияние среды на активность ингибиторов.

4.5. Фенолы как ингибиторы окисления. Прочность O–H-связей фенолов. Реакции фенолов с перекисными радикалами. Побочные реакции фенолов. Реакции феноксильных радикалов.

4.6. Ароматические амины как ингибиторы окисления. Энергии диссоциации N–H-связей ароматических аминов. Реакция ароматических аминов с перекисными радикалами. Реакции аминильных радикалов.

4.7. Каталитический и многократный обрыв цепей окисления. Восстановительная активность оксипероксильных радикалов. Многократный обрыв цепей окисления. Катализированный кислотами циклический обрыв цепей.

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.

Практическое 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 и заданий) 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 для формирования материалов для текущего контроля успеваемости и проведения промежуточной аттестации, для формирования методических материалов по дисциплине:

- операционные системы семейства Microsoft Windows;
- программы Microsoft Office;
- программа Adobe Acrobat Reader;
- браузеры Mozilla Firefox, Google Chrome.

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

1. 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.
2. 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.
3. 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. Плисс Е.М. Кинетика гомолитических жидкофазных реакций [Электронный ресурс]: учеб. пособие для студентов, обучающихся по направлению Химия. / Е.М. Плисс, Е.Т. Денисов; Яросл. гос. ун-т им. П.Г. Демидова, Науч.-метод. совет ун-та; Учебно-методическое объединение по классическому университетскому образованию – Ярославль: ЯрГУ, 2015. – 310 с. <http://www.lib.uniyar.ac.ru/edocs/iuni/20150304.pdf>
2. Плисс Е.М. Применение спектральных методов для исследования механизма химических реакций [Электронный ресурс]: метод. указания для студентов, обучающихся по направлению Химия. / Е.М. Плисс, И.В. Тихонов, А.И. Русаков; Яросл. гос. ун-т им. П.Г. Демидова, Науч.-метод. совет ун-та – Ярославль: ЯрГУ, 2013. – 74 с. <http://www.lib.uniyar.ac.ru/edocs/iuni/20130303.pdf>

б) дополнительная 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. Физико-химические методы анализа : учебное пособие для вузов / В.Н. Казин [и др.] ; под редакцией Е.М. Плисса. – Москва : Издательство Юрайт, 2021. – 201 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-534-14964-7. – Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/485733>
3. Тихонов И.В. Химическая кинетика [Электронный ресурс]: практикум. / И.В. Тихонов, А.В. Сирик, А.М. Гробов; Яросл. гос. ун-т им. П.Г. Демидова – Ярославль: ЯрГУ, 2020. – 48 с. <http://www.lib.uniyar.ac.ru/edocs/iuni/20200303.pdf>

в) ресурсы сети «Интернет»

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

2. Электронная библиотека учебных материалов ЯрГУ (http://www.lib.uni Yar.ac.ru/opac/bk_cat_find.php).
3. 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.uni Yar.ac.ru/content/resource/net_res.php
4. 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 практических занятий (семинаров);
- учебные аудитории для проведения групповых и индивидуальных консультаций;
- учебные аудитории для проведения текущего контроля и промежуточной аттестации;
- помещения для самостоятельной работы;
- помещения для хранения и профилактического обслуживания 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.

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

Число посадочных мест в лекционной аудитории больше либо равно списочному составу потока, а в аудитории для практических занятий – списочному составу группы обучающихся.

Авторы:

Директор института
фундаментальной и прикладной химии,
д.х.н., профессор


Е.М. Плисс

Доцент института
фундаментальной и прикладной химии, к.х.н.


И.В. Тихонов

**Приложение №1 к рабочей программе дисциплины
«Кинетика и механизм гомолитических жидкофазных реакций»**

**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 практических занятий.

Задания по теме № 1 «Свободные радикалы»

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

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

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

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

Определить константу скорости реакции.

4. За расходом распада азоизобутиронитрила следят волюмометрически по выделению газообразного азота N_2 . Какому кинетическому закону подчиняется кинетика выделения азота? Как долго следует вести эксперимент при 100°C до полного распада этого инициатора? Каков объем N_2 (при 298 К и 1 атм), который выделится из $[\text{RN}_2\text{R}]_0 = 0,05$ моль/л при объеме раствора, где идет распад, 10 см³?

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

6. Каковы энтальпии реакций $\text{PhCH}_3 + \text{X}_2 \rightarrow \text{PhC}^\bullet\text{H}_2 + \text{HX} + \text{X}^\bullet$ для различных молекул галоидов? В метильной группе толуола $D_{\text{C-H}} = 375$ кДж/моль, $D_{\text{X-X}} = 158,7$ для F_2 , 242,6 для Cl_2 , 192,8 для Br_2 . Прочность связи $D_{\text{F-H}} = 570,3$ кДж/моль, $D_{\text{Cl-H}} = 431,6$ и $D_{\text{Br-H}} = 366,6$ кДж/моль.

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

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

Растворитель	Диэтиловый эфир	Гептан	Октан	Додекан	CCl ₄
Вязкость, сп	0,17	0,29	0,54	0,72	0,58

9. Оценить частоту столкновений молекул CCl₄ в жидком состоянии при 300 К. Амплитуда колебаний молекулы $a = v_f^{1/3}$. Теплота испарения CCl₄ 30 кДж/моль. Отношение скорости звука в CCl₄ и газе $u_{ж}/u_{г} = 4$.

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

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

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

RH	PhCH ₃	PhCH ₂ Me	PhCHMe ₂	Ph ₂ CH ₂	Тетралин
[ROH]/[MeCOPh]	0,681	0,816	0,695	0,550	5,35

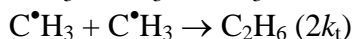
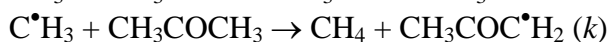
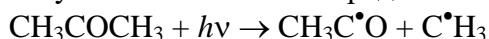
Вычислить константы скорости реакций кумилоксильного радикала с наиболее активной С-Н-связью RH, если распад кумилоксильного радикала на ацетофенон и метильный радикал протекает с константой скорости $2,5 \cdot 10^{12} \exp(-46000/RT) \text{ с}^{-1}$.

12. Реакция трифторметильных радикалов с олефинами изучалась в растворе изооктана. Радикалы генерировались путем фотолиза гексафторметана. Олефин вводился в концентрации 0,06 моль/л. Концентрация изооктана равна 6 моль/л. Температура опыта 338 К. Измерялось количество образовавшегося трифторметана в отсутствие и в присутствии олефина при стандартном проведении опыта. Ниже приведены результаты эксперимента, $[CF_3H]_0$ – концентрация CF₃H, образовавшегося в изооктане в отсутствие олефина, а $[CF_3H]$ – его концентрация, образовавшаяся в присутствии олефина, $\Delta[CF_3H] = [CF_3H]_0 - [CF_3H]$. Получены следующие результаты

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

Вычислить на основании этих данных константы скорости реакции CF₃[•] радикалов с олефинами, если CF₃[•] отрывает атом Н от изооктана с константой скорости $k = 1,04 \cdot 10^6$ л/(моль·с) при 338 К.

13. При фотолизе ацетона в газовой фазе параллельно протекают следующие реакции с участием метильных радикалов:



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

14. Функция Гаммета для пара-заместителей X и константа скорости реакции RO₂[•] с каждым из стерически затрудненных фенолов соответственно равны:

X	H	NO ₂	Me ₃ C	Me	Me ₃ CO	MeO
$k \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с)	1,1	0,16	3,3	3,7	12,0	23,0
σ	0	0,778	-0,197	-0,170	-0,32	0,268

Выполняется ли линейная корреляция Гаммета для этой серии реакций?

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

RH	PhCH ₃	PhCH ₂ Me	PhCHMe ₂	Ph ₂ CH ₂	Тетралин
D_{R-H} , кДж/моль	375,0	364,1	354,7	356,8	345,6

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

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

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

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

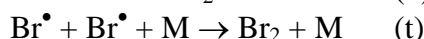
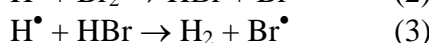
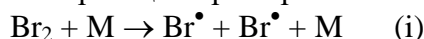
Определить коэффициент α' в уравнении Эванса-Семенова для этой группы соединений.

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

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

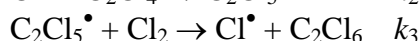
Задания по теме № 2 «Цепные реакции»

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



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

2. Дана кинетическая схема радикального хлорирования тетрахлорэтилена в растворе CCl_4 :



Используя приближение стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования гексахлорэтана.

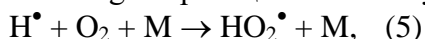
3. Стирол полимеризуется в массе ($[PhCH=CH_2] = 8,7$ моль/л) в присутствии инициатора, который создает скорость иницирования, равную 10^{-8} моль/л·с. Константы скорости продолжения и обрыва цепи (л/(моль·с)) равны: $k_p = 2,4 \cdot 10^8 \exp(-37,6/RT)$, $2k_t = 7,0 \cdot 10^8 \exp(-6,3/RT)$. С какой скоростью происходит полимеризация стирола при 50,

60, 70, 80 и 90°C? Чему равна кинетическая длина цепи ν при 80°C и скоростях иницирования $W_i = 5 \cdot 10^{-7}$; 10^{-8} ; $5 \cdot 10^{-8}$ и 10^{-7} моль/(л·с)?

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

5. Изотактический полипропилен окисляется, его окисление сопровождается деструкцией в результате мономолекулярного распада радикалов PO_2^\bullet . Окисление происходит в кинетической области и протекает как автоокисление. Степень полимеризации полимера 10000. Параметр $a = k_p(\text{PH})/(2k_t)^{0,5} = 3 \cdot 10^6 \exp(-57000/RT)$ (кг/(моль·с))^{0,5}; распад POOH на радикалы происходит с константой скорости $k_i = 1,6 \cdot 10^7 \exp(-87000/RT) \text{ с}^{-1}$, $\alpha = [\text{POOH}]/\Delta[\text{O}_2] = 0,6$, а отношение $k_s/k_p[\text{PH}] = 1,6 \cdot 10^{-2}$. За какое время подвергнется деструкции 50% макромолекул полипропилена при 370, 390, 410 и 430 К?

6. Верхний предел воспламенения стехиометрической смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 800 К равен 42 мм Нг. Обрыв цепей в этих условиях происходит по реакции



где М – третья частица (H_2 или O_2), с константой скорости $3,6 \cdot 10^9$ л/(моль·с). Оценить константу скорости разветвления цепей в этих условиях.

7. Нижний предел по давлению p_1 воспламенения стехиометрической смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ составляет 131 Па при 700 К. При введении 1 % метана этот предел возрастает до $p_1' = 172$ Па. На основании этих данных вычислить константу скорости реакции атомов водорода с метаном.

Задания по теме № 3 «Радикально-цепные реакции окисления органических соединений»

1. Окисление кумола (RH) при 373 К протекает как вырожденно-разветвленный цепной процесс по механизму:



Выведите кинетическое уравнение для скорости накопления гидропероксида.

2. Окисление RH по радикальному механизму становится цепным, когда реакция $\text{RO}_2^\bullet + \text{RH}$ протекает быстрее, чем обрыв цепей по реакции $\text{RO}_2^\bullet + \text{RO}_2^\bullet$. Для кумола: $k_p = 10^7 \cdot \exp(-43200/RT)$ л/(моль·с), $2k_t = 1,6 \cdot 10^9 \cdot \exp(-25100/RT)$ л/(моль·с). При какой температуре, если ее повышать, будет наблюдаться переход от нецепной к цепной реакции при скорости иницирования $W_i = 2 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)?

3. Для определения кинетических характеристик распада гидропероксида в окисляющемся углеводороде используется метод смешанного иницирования. В углеводород, содержащий ROOH, вводят инициатор. Константа скорости его распада на радикалы k_i известна. В серии опытов с измерением скорости ν цепного окисления RH получают результаты, позволяющие изучить кинетику распада ROOH и вычислить характеристики этого распада. Кумол RH окисляли при 373 К в присутствии, сначала $[\text{ROOH}]_0 = 0,1$ моль/л и разных концентраций дикумилпероксида $[\text{ROOR}]$, а затем

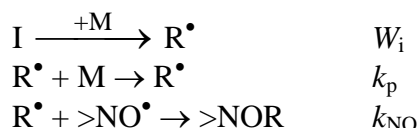
проводили опыты по окислению RH с разными концентрациями $[ROOH]_0$, измеряя начальную скорость поглощения кислорода v . Результаты опытов по совместному иницированию окисления $[ROOR] + [ROOH]$ приведены ниже:

$[ROOH]_0 = 0,1$ моль/л				
$[ROOR]$, моль/л	0,02	0,04	0,08	0,10
$v \cdot 10^5$ моль/(л·с)	2,73	3,27	4,17	4,54
$[ROOR]_0 = 0$				
$[ROOH]$, моль/л	0,10	0,50	1,0	2,0
$v \cdot 10^5$ моль/(л·с)	2,06	4,77	6,88	9,48

Использовать эти результаты для оценки того, как v_i зависит от $[ROOH]$ и какова константа скорости ее распада на радикалы. Константа скорости распада ROOR на радикалы $k_i = 4,3 \cdot 10^{14} \exp(-144300/RT) \text{ с}^{-1}$.

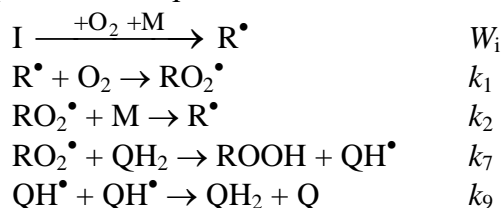
Задания по теме № 4 «Ингибирование цепных реакций»

1. Полимеризация стирола (M), ингибированная стабильными нитроксильными радикалами ($>NO^\bullet$) в режиме только линейного обрыва цепей описывается упрощенной схемой:



Выведите кинетическое уравнение для скорости процесса ингибированного окисления. Определите порядки реакции по стиролу, нитроксильному радикалу и инициатору.

2. Механизм окисления стирола (M), ингибированного гидрохиноном (QH_2) при отсутствии квадратичного обрыва цепей описывается упрощенной схемой:



Выведите кинетическое уравнение для скорости процесса ингибированного окисления. Определите порядки реакции по стиролу, гидрохинону, кислороду и инициатору.

3. Кумол RH окисляется в режиме автоокисления и в него вводится пара-крезол InH, который тормозит окисление, реагируя с RO_2^\bullet . Зарождение цепей происходит по реакции RH с O_2 с $k_{i0} = 9,5 \cdot 10^6 \cdot \exp(-113000/RT) \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, растворимость O_2 в кумоле $\gamma = 3,0 \cdot 10^{-8} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{Па})$, парциальное давление O_2 составляет 10^5 Па . Константы скорости: $k_2(RH + RO_2^\bullet) = 1,0 \cdot 10^7 \cdot \exp(-41600/RT) \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $k_7(RO_2^\bullet + InH) = 3,2 \cdot 10^7 \cdot \exp(-21700/RT) \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ и $\beta = k_i/k_d = 0,1$. Оценить период индукции τ , вызванный введением пара-крезола в концентрации $[InH] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{л}$ при окислении кумола при 373 К.

4. Метод сопряженного окисления спирта HR_iOH с углеводородом RH в присутствии ингибитора Q, селективно реагирующего с пероксидными радикалами $Ri(OH)OO^\bullet$, позволяет вычислять по измеряемой экспериментально скорости окисления v отношение констант скорости реакций RO_2^\bullet с HR_iOH (k_{2i}) и RO_2^\bullet с RH (k_2). Хинон Q вводится в такой концентрации, что образующиеся из спирта пероксильные радикалы тотчас реагируют с хиноном. Оценить k_{2i} для спиртов HR_iH на основании опытов по окислению смесей RH(циклогексен) + HR_iH в присутствии п-бензохинона с инициатором $[AIBN] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{л}$ ($k_i = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 333 К), $p(O_2) = 10^5 \text{ Па}$, $[RH] = 8,55 \text{ моль}/\text{л}$. Константа скорости $k_2 = 8,25 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Спирт	EtOH	BuOH	Me ₂ CHOH	цикло-C ₆ H ₁₁ OH	PhCH ₂ OH
[HRiOH], моль/л	0,51	0,33	0,39	0,47	0,29
$\nu \cdot 10^6$ л/(моль·с)	1,29	3,02	1,53	1,02	0,81

Примеры контрольных работ

Контрольная работа № 1

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

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

Определите параметр α в уравнении Поляни-Семенова.

2. Вычислите в рамках параболической модели параметр br_e для серии реакций Me₃CO[•] + RH → Me₃COH + R[•], где RH — алкилароматический углеводород. Необходимые для расчета параметры имеют следующие значения: $\alpha = 0,796$; $0,5h\nu_i L = 17,4$ кДж/моль; $0,5h\nu_j L = 21,7$ кДж/моль; предэкспоненциальный фактор $A_{C-H} = 1 \cdot 10^8$ л/(моль·с), $D_{O-H} = 439,7$ кДж/моль. Величины D_{R-H} и k (333 К) имеют следующие значения:

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

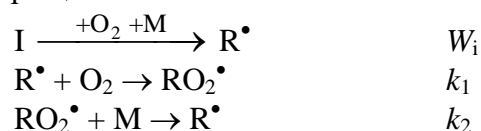
3. В реакционном сосуде, содержащем эквимольярную смесь водорода с хлором, фотохимически генерируются атомы хлора со скоростью $W_i = 10^{-10}$ моль/(л·с). Условия протекания реакции: $T = 298$ К, $p = 1$ атм. Обрыв цепей происходит в объеме в результате рекомбинации атомов хлора в тройных столкновениях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

4. Для стехиометрической смеси 2H₂ + O₂ давление на втором пределе воспламенения равно: $p_2 = 1,14 \cdot 10^5$ Па. Смесь разбавили азотом в 2 раза. Константа скорости k тройного столкновения H[•] + O₂ + M → HO₂[•] + M зависит от сталкивающейся с H[•] и O₂ молекулы M: $k(N_2)/k(H_2) = 0,43$ и $k(O_2)/k(H_2) = 0,35$. Как изменится от разбавления величина p_2 ?

Контрольная работа № 2

1. В процессе автоокисления углеводорода скорость его окисления возрастает, а длина цепи уменьшается. Если образующийся ROOH распадается только на свободные радикалы, то наступает такой режим, когда длина цепи $\nu = 1$, а $[ROOH] = [ROOH]_{\max}$. Исследуйте зависимость $[ROOH]_{\max}$ от $[RH]$. Вычислите величину $[ROOH]_{\max}$ для окисления тетралина при $[RH]_0 = 1,0$ моль/л. Температура окисления 400 К, $k_p = 6 \cdot 10^6 \cdot \exp(-34700/RT)$, $2k_t = 8,7 \cdot 10^9 \cdot \exp(-18000/RT)$ л/(моль·с), $k_i = 1 \cdot 10^{13} \exp(-12000/RT)$ с⁻¹.

2. Механизм окисления стирола (M), ингибированного стабильными нитроксильными радикалами (>NO[•]) в режиме только линейного обрыва цепей описывается упрощенной схемой:





Выведите кинетическое уравнение для скорости процесса ингибированного окисления. Определите порядки реакции по стиrolу, нитроксильному радикалу, кислороду и инициатору.

3. Стирол окисляется молекулярным кислородом ($p(O_2) = 1$ атм) при 333 К с инициатором (АИБН). Скорость его окисления $W_0 = 1,22 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), скорость иницирования $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с). В стирол вводится ингибитор пара-метоксифенол, обрывающий цепи по реакции с RO_2^{\bullet} , в концентрации $[InH] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Скорость ингибированного окисления при этом составила $W = 3,84 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с), а измеренный период индукции оказался равен 21,7 мин. Вычислить на основании этих данных величину константы скорости k_7 ($RO_2^{\bullet} + InH$) и стехиометрического коэффициента ингибирования f . Константа скорости продолжения цепи при 333 К $k_2 = 147$ л/(моль·с).

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.

	<p>- <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.</p> <p>- <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.</p>
--	--

Фонды оценочных средств по дисциплине предусматривают проверку индикаторов достижения компетенций.

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

Список вопросов к зачету

1. Пространственная структура радикалов. Энергии диссоциации связей и энтальпии образования радикалов. Магнитные свойства свободных радикалов.
2. Инициаторы свободно-радикальных реакций.
3. Бимолекулярные реакции генерирования радикалов. Окислительно-восстановительные реакции генерирования радикалов.
4. Изомеризация свободных радикалов. Распад свободных радикалов.
5. Реакции радикального отрыва.
6. Реакции радикального замещения.
7. Линейные корреляции в радикальной химии.
8. Модель пересекающихся парабол бимолекулярной радикальной реакции.
9. Триpletное отталкивание в бимолекулярной радикальной реакции. Влияние соседних π -электронов в бимолекулярной радикальной реакции.
10. Стерический, полярный факторы и мультидипольное взаимодействие в бимолекулярной радикальной реакции.
11. Энтальпия и энтропия реакций радикального присоединения. Параболическая модель реакции радикального присоединения.
12. Вклад энтальпии реакции присоединения в ее энергию активации. Триpletное отталкивание в реакции присоединения. Взаимодействие полярных групп в реакции присоединения.
13. Теоретические модели реакций переноса электрона. Реакции ионов с молекулами, атомами и радикалами. Реакции анион-радикалов.
14. Условия реализации цепной реакции. Стадии цепной неразветвленной реакции. Кинетические закономерности цепной неразветвленной реакции.
15. Механизм и кинетика радикальной полимеризации. Передача цепи.
16. Специфика протекания радикальных реакций в полимере. Кинетика окисления полимеров. Диффузионный режим окисления полимеров. Окислительная деструкция полимеров.
17. Теория цепной разветвленной реакции. Горение водорода.
18. Ингибирование цепной разветвленной реакции.
19. Примеры реакций с энергетическим разветвлением цепей. Реакция водорода со фтором.
20. Первичные молекулярные продукты окисления. Доказательства цепного механизма реакций окисления. Цепная схема окисления углеводов.
21. Зависимость скорости окисления от концентрации кислорода. Установление стационарной концентрации радикалов в процессе окисления.

22. Типы реакторов для проведения жидкофазного окисления. Кинетический и диффузионный режимы окисления. Газометрические и хемилюминесцентные методы изучения реакций окисления.
23. Методы исследования кинетики накопления продуктов окисления. Кинетические методы изучения макроскопического механизма реакций окисления.
24. Методы измерения скоростей образования свободных радикалов и изучения элементарных реакций пероксидных радикалов при жидкофазном окислении.
25. Методы идентификации радикалов, образующихся в жидкофазном окислении.
26. Зарождение цепей в окисляющихся углеводородах. Вырожденное разветвление цепей в окисляющихся углеводородах. Взаимодействие алкильных радикалов с кислородом.
27. Взаимодействие пероксидных радикалов с субстратом окисления. Обрыв цепей в жидкофазном окислении.
28. Применение метода стационарных концентраций к процессу окисления органических соединений. Кинетические закономерности неразветвленной цепной реакции жидкофазного окисления.
29. Накопление гидропероксидов при окислении органических соединений. Вырожденное разветвление цепей на промежуточном продукте окисления.
30. Модели вырожденно-разветвленной реакции с одним и несколькими промежуточными продуктами.
31. Распад гидропероксидов и образование вторичных продуктов реакции. Последовательные превращения промежуточных продуктов окисления.
32. Роль вырожденных разветвлений в сопряженном окислении. Различная активность свободных радикалов в сопряженном окислении. Роль реакций перекрестного обрыва цепей в сопряженном окислении.
33. Факторы, определяющие реакционную способность радикалов и молекул в элементарных реакциях окисления. Реакционная способность пероксидных радикалов в реакциях радикального отрыва.
34. Реакционная способность пероксидных радикалов в реакциях радикального присоединения. Реакционная способность двойной связи в реакциях радиального присоединения.
35. Полярный эффект в реакциях радикального присоединения. Эффект мультидипольного взаимодействия в реакциях окисления винильных соединений.
36. Принципы, лежащие в основе ингибирования цепных реакций. Кинетические характеристики ингибиторов цепных реакций.
37. Ингибирование газофазных неразветвленно-цепных процессов. Ингибирование процесса хлорирования водорода.
38. Ингибирование процесса хлорирования органических соединений и оксида углерода. Ингибирование реакций распада.
39. Кинетика ингибированной полимеризации. Ингибиторы радикальной полимеризации. Самоингибирование радикальной полимеризации. Ингибирование полимеризации на глубоких стадиях.
40. Кинетическая классификация ингибиторов окисления. Емкость, сила и эффективность ингибиторов окисления.
41. Базовые механизмы ингибированного окисления углеводородов.
42. Влияние среды на активность ингибиторов.
43. Фенолы как ингибиторы окисления. Прочность O—H-связей фенолов. Реакции фенолов с перекисными радикалами.
44. Побочные реакции фенолов. Реакции феноксильных радикалов.
45. Ароматические амины как ингибиторы окисления. Энергии диссоциации N—H-связей ароматических аминов. Реакция ароматических аминов с перекисными радикалами.
46. Реакции аминильных радикалов.
47. Каталитический и многократный обрыв цепей окисления. Восстановительная

активность оксипероксильных радикалов. Многократный обрыв цепей окисления.

Правила выставления оценки на зачете:

Устный ответ студента на зачете оценивается по 2-х балльной системе.

Отметка «зачтено» ставится, если:

- знания отличаются глубиной и содержательностью, дается полный исчерпывающий ответ, как на основные вопросы к зачету, так и на дополнительные;
- студент свободно владеет научной терминологией;
- ответ студента структурирован, содержит анализ существующих теорий, научных школ, направлений и их авторов;
- ответ студента логично и доказательно раскрывает проблему, предложенную для решения;
- ответ студента характеризуется глубиной, полнотой и не содержит фактических ошибок;
- ответ студента иллюстрируется примерами, в том числе из собственной научно-исследовательской деятельности;
- студент демонстрирует умение аргументировано вести диалог и научную дискуссию;
- студент демонстрирует навыки поиска и обработки научной информации и экспериментальных данных.

Отметка «незачтено» ставится, если:

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

Приложение №2 к рабочей программе дисциплины «Кинетика и механизм гомолитических жидкофазных реакций»

Методические указания для студентов по освоению дисциплины

Основной формой изложения учебного материала по дисциплине «Кинетика и механизм гомолитических жидкофазных реакций» являются лекции с применением презентаций. Это связано с тем, что изучаемый курс содержит большое количество теоретической информации, рисунков и схем. Лекционный курс предоставляется студенту в электронном виде. Вместе с тем необходимо учитывать, что в ходе лекции многие примеры разбираются и иллюстрируются преподавателем на доске. Без конспектирования данных записей невозможно освоить курс в полном объеме.

Полученные на лекциях теоретические знания закрепляются и применяются на практике на практических занятиях. При решении задач происходит закрепление лекционного материала путем применения его к конкретным задачам дисциплины. Основная цель решения задач – помочь усвоить способы обработки результатов эксперимента. 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, практических 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. Проводятся консультации (при необходимости) по разбору заданий для самостоятельной работы, которые вызвали затруднения. В конце семестра студенты сдают зачет, который выставляется по результатам устного собеседования со студентом 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 в процессе изучения дисциплины рекомендуется использовать широкий спектр интернет-ресурсов:

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

2. Учебные материалы по физической химии электронной библиотеки химического факультета МГУ (<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/phys.html>). Данный сайт содержит учебные пособия и методические указания, из которых наиболее полезными в рамках данного курса являются:

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>)

Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ

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

3. Сайты издательств научных журналов и базы данных:

eLibrary.ru — Электронная научная библиотека (<http://elibrary.ru/>)

Портал издательства RSC Publishing (<http://pubs.rsc.org/>)

Портал издательства ACS Publications (<http://pubs.acs.org/>)

Портал Wiley Online Library (<http://onlinelibrary.wiley.com/>)

Портал Sciencedirect (<http://www.sciencedirect.com/>)

Портал издательства Annual Reviews (<http://www.annualreviews.org/>)

Портал SpringerLink (<http://springerlink.com/chemistry-and-materials-science/journals/>)

Портал издательства Taylor & Francis Group (<http://www.informaworld.com/>)

Портал издательства Science (<http://www.sciencemag.org/journals/>)

Портал издательства Nature (<http://www.nature.com/nature/index.html>)

База данных ВИНИТИ РАН

(http://www2.viniti.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=23&Itemid=100)

База данных NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

База данных ChemSpider (<http://chemspider.com>)

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

Целью создания информационной системы "Единое окно доступа к образовательным ресурсам" (ИС "Единое окно ") является обеспечение свободного доступа к интегральному каталогу образовательных интернет-ресурсов и к электронной библиотеке учебно-методических материалов для общего и профессионального образования.

Полезными для самостоятельной работы являются следующие издания, представленные в библиотеке этого сайта:

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

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

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

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

Для самостоятельного подбора литературы в библиотеке ЯрГУ рекомендуется использовать:

1. Личный кабинет (http://lib.uni-yar.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.uniya.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.uniya.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.