

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения
Российской академии наук (НИОХ СО РАН)**

УТВЕРЖДАЮ

Врио директора НИОХ СО РАН,
д.ф.-м.н., проф.

_____ Е.Г. Багрянская

«_____» _____ 201__ г.

Кинетика жидкофазных реакций

Направление подготовки 04.06.01 «Химические науки»

Учебно-методический комплекс

Учебно-методический комплекс предназначен для аспирантов Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, направление подготовки 04.06.01 «Химические науки». В состав пособия включены: программа курса лекций, структура курса. Кроме того, приведены примеры вариантов вопросов и задач, предлагаемых на экзамене за прошлые годы.

Составитель: к.х.н. Матвеева А.Г.

Аннотация

Дисциплина «Кинетика жидкофазных реакций» относится к вариативной части (профильные дисциплины) высшего профессионального образования (аспирантура) по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь). Данная дисциплина реализуется в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).

Содержание дисциплины охватывает круг вопросов, связанных со спецификой протекания химических реакций в условиях взаимодействия с растворителем, и таким образом дополняет и расширяет представления, полученные в базовом курсе химической кинетики. Усвоение содержания курса предполагает знание квантовой механики, статистической физики и химической кинетики.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника, освоившего программу аспирантуры, универсальных компетенций УК-1, УК-2, УК-3, УК-4, УК-5, общепрофессиональных компетенций ОПК-1, ОПК-2, ОПК-3.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, коллоквиумы, домашние задания, самостоятельная работа аспиранта, консультации, сдача экзамена.

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля: промежуточный контроль в форме коллоквиума, включающего сдачу домашнего задания, дополнительных задач и теоретических вопросов, а также промежуточная аттестация в форме экзамена.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетные единицы, 72 академических часа. Программой дисциплины предусмотрены 30 лекционных часов, 6 часов прохождения промежуточного контроля в течение семестра, 28 часов самостоятельной работы аспирантов, а также 8 часов для проведения экзамена и консультаций.

1. Цели освоения дисциплины

Курс ставит своей основной целью расширение знаний аспирантов о кинетических особенностях различных типов диффузионно-контролируемых и кинетически-контролируемых реакций в жидкой фазе, предполагает изучение некоторых связанных вопросов, таких как теория сольватации и структура жидкости. Помимо непосредственного ознакомления с основным материалом, курс ставит целью научить аспирантов самостоятельно строить простейшие модели протекания химических процессов, ориентироваться в специальной литературе, том числе с применением аппарата высшей математики и специальной справочной информации, создать у аспирантов представление о путях развития современной науки в этой области.

Курс содержит шесть разделов:

- Введение: диффузионно и кинетически-контролируемые реакции. Структура жидкости
- Межмолекулярные взаимодействия. Сольватация
- Диффузионно-контролируемые реакции
- Кинетически-контролируемые реакции
- Влияние давления на кинетику жидкофазных реакций
- Элементы квантовой теории химических реакций. Перенос электрона

Курс содержит не только информационно-познавательный лекционный, но учебно-тренинговый материал: задачи, упражнения, контрольные вопросы. Аспирантам предлагается самостоятельное изучение рекомендуемой литературы с последующим обсуждением различных вопросов.

2. Место дисциплины в структуре образовательной программы

Дисциплина «Кинетика жидкофазных реакций» относится к вариативной части блока 1 структуры программы аспирантуры по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь).

Дисциплина «Кинетика жидкофазных реакций» опирается на следующие дисциплины:

- Физика (квантовая механика, статистическая физика)
- Химическая термодинамика (свободная энергия системы частиц);
- Математический анализ (решение дифференциальных уравнений)
- Строение вещества (строение молекул и атомов)
- Химическая кинетика (закон действующих масс, формальная кинетика)

Результаты освоения дисциплины «Кинетика жидкофазных реакций» используются в следующих дисциплинах:

- Научно-исследовательская практика.
- Итоговая государственная аттестация.

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины

Универсальные компетенции:

- способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерирование новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1);
- способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки (УК-2);
- готовность участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3);
- готовность использовать современные методы и технологии научной коммуникации на государственном и иностранном языках (УК-4);
- способность планировать и решать задачи собственного профессионального и личного развития (УК-5).

Общепрофессиональные компетенции:

- способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);
- готовность организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук (ОПК-2);
- готовность к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3).

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

- иметь представление об описании кинетики диффузионно-контролируемых реакций (ДКР) в рамках уравнения Смолуховского; об описании кинетически-контролируемых реакций (ККР) в жидкости в рамках теории активированного комплекса; о влиянии растворителя на кинетику ДКР и ККР; о современных теориях переноса электрона.
- знать основные типы ДКР и их кинетические особенности; основные типы парных взаимодействий в растворах и характерные энергии этих взаимодействий; факторы, влияющие на энергию сольватации, и характерные величины энергии сольватации; факторы,

- уметь решать задачи оценочного типа, возникающие в ходе научной работы в области физической химии и химической кинетики.

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетные единицы, 72 часа.

Раздел дисциплины	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу аспирантов и трудоемкость (в часах)				Контроль
	Лекция	Самост. работа	Контр. работа	Экзамен	
Раздел I. Введение в кинетику жидкофазных реакций. Структура жидкости	3	1			
Тема 1. Диффузионный и кинетический контроль в кинетике жидкофазных реакций.	2				
Тема 2. Представление о структуре жидкости	1	1			
Раздел II. Межмолекулярные взаимодействия и сольватация	5	2	2		Коллоквиум
Тема 3. Парные электростатические взаимодействия	3	1			
Тема 4. Сольватация	2	1			
Раздел III. Диффузионно-контролируемые реакции (ДКР)	14	4			
Тема 5. ДКР в рамках теории Смолуховского	3	1			
Тема 6. ДКР. Учет взаимодействия реагентов	2	1			
Тема 7. Геминальная рекомбинация	3	1			
Тема 8. Учет анизотропии реагентов	2				
Тема 9. ДКР с дальним действием	4	1			
Раздел IV. Кинетически-контролируемые реакции	4	0	2		Коллоквиум
Тема 10. Кинетически-контролируемые реакции в рамках теории активированного комплекса	4	0			
Раздел V. Влияние давления на кинетику жидкофазных реакций	2	1			
Тема 11. Влияние давления на скорость диффузионно-контролируемых и кинетически-контролируемых реакций	2	1			
Раздел VI. Элементы квантовой теории химических реакций. Перенос электрона	2	2	2		Коллоквиум
Тема 12. Элементы квантовой теории химических реакций	1	1			
Тема 13. Перенос электрона	1	1			
				2	Консультация
		18		6	Экзамен
ИТОГО	30	28	6	8	

Программа курса лекций

I. Введение

1. Роль диффузии в кинетике жидкофазных реакций. Диффузионный и кинетический контроль. Формула Дебая-Смолуховского. Уравнение Стокса-Эйнштейна. Численная оценка k_D .
2. Модель диффузионных пар. Клетка. Частота столкновений в жидкости.
3. Представление о структуре жидкости. Модель трансляционной диффузии Френкеля.

II. Межмолекулярные взаимодействия. Сольватация.

1. Парные электростатические взаимодействия: ион-ион, ион-диполь, диполь-диполь (ориентационное взаимодействие). Индукционное взаимодействие. Дисперсионное взаимодействие.
2. Континуальные модели взаимодействия растворенной молекулы с растворителем. Сольватация иона. Формула Борна. Диэлектрическое насыщение. Свободная энергия иона в среде электролита. Теория Дебая-Хюккеля. Сольватация дипольной молекулы. Формула Кирквуда и поправки к ней.

III. Диффузионно-контролируемые реакции.

1. Уравнение Смолуховского. Граничное условие первого рода. Зависимость $k_D(t)$.
2. Граничное условие третьего рода. Сложение кинетических сопротивлений.
3. Учет взаимодействия реагентов в уравнении Смолуховского. Случай кулоновского взаимодействия. Радиус Онзагера.
4. Учет неравномерности начального распределения реагентов. Геминальная рекомбинация.
5. Учет анизотропии реагентов. Приближение реакционной зоны.
6. Диффузионно-контролируемые реакции с дальнодействием. Перенос энергии. Тушение люминесценции. Диполь-дипольный и обменный механизмы тушения. Кинетика тушения в жесткой матрице и в жидком растворе.

IV. Кинетически-контролируемые реакции.

1. Теория активированного комплекса.
2. Влияние свойств среды на константу скорости бимолекулярной реакции. Реакции ионов: $\Delta G_{\text{solv}}^\ddagger$, влияние ионной силы раствора. Реакции дипольных молекул.
3. Характерные времена релаксационных процессов в растворителях.
4. Полуэмпирические корреляционные соотношения. Z-шкала Косовера, E_T-шкала.

V. Влияние давления на скорость химической реакции в жидкости.

1. Случай диффузионно-контролируемой реакции.
2. Случай кинетически-контролируемой реакции. Объем активации.
3. Сверхкритические флюиды. Давление как параметр контроля скорости реакции в сверхкритическом растворителе.

VI. Элементы квантовой теории химических реакций.

1. Адиабатические и неадиабатические реакции. Вероятность реакции. Параметр Ландау-Зинера.
2. Туннельные реакции.
3. Усреднение вероятности реакции по ансамблю частиц. Классические и квантовые степени свободы. Переход от вероятности реакции к константе скорости.
4. Перенос электрона. Теория Маркуса. Соотношение Рема-Велера. Возможность более строгих подходов к расчету констант скорости.

5. Образовательные технологии

Учебный курс «Кинетика реакций в жидкой фазе» читается в виде лекций с элементами семинара – аспиранты привлекаются к решению возникающих по ходу из-

ложения лекционного материала задач-оценок. В целом занятия проводятся в интерактивной форме - обсуждаются способы решения поставленных задач, оптимальность предложенных решений. Выбранная форма проведения промежуточного контроля – коллоквиум – является в данном курсе существенным элементом образовательной технологии, так как предполагает контроль преподавателем самостоятельной работы аспирантов в течение семестра (обеспечение обратной связи). Коллоквиум проводится в формате «круглого стола» с обсуждением домашних заданий, и предполагает не только умение аспиранта найти решение задачи, но и способность доходчиво донести его до всей аудитории. Умение ответить на вопросы сокурсников и преподавателя развивает навыки, которые будут необходимы в дальнейшей профессиональной деятельности аспиранта.

Окончательная оценка работы аспиранта в течение семестра происходит на экзамене. Экзамен проводится в конце семестра в экзаменационную сессию.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов. Оценочные средства для проведения аттестации по итогам освоения дисциплины.

Самостоятельная работа аспирантов поддерживается следующим учебными материалами, которые доступны аспирантам через закрытую образовательную группу в социальной сети «VK», а также имеются в наличии в библиотеке ИХКГ СО РАН:

1. С.Г. Энтелис, Р.П. Тигер. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973, 416 с.
2. Н.П. Грицан. Кинетика реакций в жидкости. Ч. 1, 2. Изд-во Новосиб. ун-та, Новосибирск, 1999, 168 с.
3. Н.Н. Туницкий, В.А. Каминский, С.Ф. Тимашев. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972, 198 с.
4. А.А. Овчинников, С.Ф. Тимашев, А.А. Белый. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986, 228 с.
5. Brownian aggregation rate of colloid particles with several active sites. [V. M. Nekrasov](#), [A.A. Polishchitsin](#), [M.A. Yurkin](#), [G.E. Yakovleva](#), [V.P. Maltsev](#), [A.V. Chernyshev](#) // J. Chem. Phys. 141, 064309 (2014)

Перечень контрольных вопросов и задач для самостоятельной работы

1. Диффузионный и кинетический контроль.
2. Константа скорость ДКР. Элементарный вывод формулы Дебая-Смолуховского.
3. Оценить величину константы скорости диффузионно-контролируемой реакции в воде при нормальных условиях.
4. Вязкость. Уравнение Стокса-Эйнштейна.
5. Модель диффузионных пар. Клетка.
6. Оценить характерную энергию парных взаимодействий в жидкости для случаев ион-ион, ион-диполь, диполь-диполь.
7. Свободная энергия сольватации иона. Вывод формулы Борна.
8. Свободная энергия иона в среде электролита в рамках первого приближения теории Дебая-Хюккеля.
9. Свободная энергия сольватации диполя. Формула Кирквуда.
10. Уравнение Смолуховского. Зависимость константы скорости ДКР от времени.
11. Радиус Онзагера. Константа ДКР для реакций ионов.
12. Вероятность и кинетика геминальной рекомбинации.
13. Диполь-дипольный и обменный механизмы тушения. Кинетические кривые тушения в жесткой матрице и в жидкости.
14. Основное уравнение теории активированного комплекса.

15. Влияние давления на скорость диффузионно-контролируемой и кинетически-контролируемой реакции. Объем активации.
16. Адиабатические и неадиабатические реакции. Параметр Ландау-Зинера.
17. Перенос электрона. Теория Маркуса. Нормальная и инвертированная области

Перечень теоретических вопросов и задач к экзамену по всему курсу

1. Диффузионный и кинетический контроль в кинетике жидкофазных реакций. Формула Дебая-Смолуховского (элементарный вывод).
2. Вязкость. Коэффициент диффузии. Формула Стокса-Эйнштейна.
3. Модель диффузионных пар. Вывод закона кинетических сопротивлений в рамках модели.
4. Структура жидкости. Теория Френкеля.
5. Парные электростатические взаимодействия: ион-ион, ион-диполь.
6. Парные электростатические взаимодействия: диполь-диполь (ориентационное взаимодействие).
7. Сольватация иона. Формула Борна.
8. Сольватация диполя. Формула Кирквуда.
9. Кинетика диффузионно-контролируемых реакций. Уравнение Смолуховского. Граничное условие первого рода. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции от времени.
10. Кинетика диффузионно-контролируемых реакций. Уравнение Смолуховского. Граничное условие третьего рода. Вывод закона кинетических сопротивлений.
11. Уравнение Смолуховского для случая частиц с кулоновским взаимодействием. Диффузионная константа скорости. Радиус Онзагера.
12. Геминальная рекомбинация. Вероятность геминальной рекомбинации для случая нейтральных частиц.
13. Кинетика геминальной рекомбинации.
14. Изучение кинетики тушения люминесценции стационарными методами. Уравнение Штерна—Фольмера.
15. Тушение люминесценции по диполь-дипольному механизму.
16. Тушение люминесценции по обменному механизму.
17. Теория переходного состояния. Основное уравнение теории.
18. Влияние свойств среды на константу скорости бимолекулярной реакции. Реакции ионов: $\Delta G_{\text{solv}}^{\ddagger}$, влияние ионной силы раствора.
19. Влияние свойств среды на константу скорости бимолекулярной реакции дипольных молекул.
20. Зависимость константы скорости реакции от давления в случаях диффузионного и кинетического контроля.
21. Сверхкритическая жидкость. Давление как параметр контроля скорости реакции в сверхкритическом растворителе.
22. Адиабатические и неадиабатические реакции. Параметр Ландау-Зинера.
23. Туннельные реакции.
20. Перенос электрона. Энергия реорганизации. Теория Маркуса.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины. Рекомендованная литература к теоретическому курсу.

Список основной литературы

1. С.Г. Энтелис, Р.П. Тигер. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973, 416 с.
2. Н.П. Грицан. Кинетика реакций в жидкости. Ч. 1, 2. Изд-во Новосиб. ун-та, Новосибирск, 1999, 168 с.

3. Н.Н. Туницкий, В.А. Каминский, С.Ф. Тимашев. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972, 198 с.
4. А.А. Овчинников, С.Ф. Тимашев, А.А. Белый. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986, 228 с.
5. Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983, 528 с.
6. Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000, 566 с.
5. Brownian aggregation rate of colloid particles with several active sites. [V. M. Nekrasov](#), [A.A. Polshchitsin](#), [M.A. Yurkin](#), [G.E. Yakovleva](#), [V.P. Maltsev](#), [A.V. Chernyshev](#) // J. Chem. Phys. 141, 064309 (2014)

Список дополнительной литературы

1. R.A. Marcus. Electron transfer reactions in chemistry: theory and experiment (Nobel Lecture). Ang. Chem., Int. Ed., 1993, V. 32, № 8, P. 1111-1121.
2. А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978, 296 с.
3. J.T. Hynes. The Theory of Reactions in Solutions. In: M. Baer (Ed.). Theory of Chemical Reactions, Vol. 4. CRC Press, inc. Boca Raton, Florida, 1985. Pp. 171-234.
4. J.D. Symon (Ed.). Ultrafast Dynamics in Chemical Kinetics. Kluwer Academics Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1994, P. 385.
5. Д.А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987, 491 с.
6. К.И. Замараев, Р.Ф. Хайрутдинов, В.Г. Жданов. Туннелирование электрона в химии. Новосибирск, Наука, 1985, 317 с.
7. М. Капителли (Ред.). Неравновесная колебательная кинетика. М.: Мир: 1989, 391 с.

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

Аудитории, оборудованные всем необходимым для чтения лекций: доска, экран, компьютер, мультимедийный проектор.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО, принятым в ФГБУН Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), с учётом рекомендаций ОПОП ВО по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь).

Автор: к.х.н. А.Г. Матвеева

Программа одобрена на заседании Ученого совета "19" сентября 2014 г.