

# ГОУ ВПО «ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Химический факультет  
Кафедра биохимии и органической химии



УТВЕРЖДАЮ:

проректор по научно-методической  
и учебной работе

Е.И. Скафа

2020 г.

04

## РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

«СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ: КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ»

Направление подготовки: 04.04.01 Химия

Магистерская программа: Химия

Образовательная  
программа:

академическая магистратура

Квалификация:

магистр

Форма обучения:

очная, очно-заочная, заочная

Донецк 2020

**УТВЕРЖДАЮ:**

Декан химического факультета

  
А.В. Белый

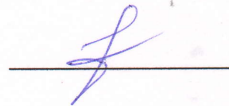
«16» апреля 2020 г.

МП

Программа составлена на основании Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования (ФГОС ВО) направления подготовки 04.04.01 Химия, утвержденного приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 13 июля 2017 г. № 655; Порядка организации учебного процесса в образовательных организациях высшего профессионального образования Донецкой Народной Республики, утвержденного приказом Министерства образования и науки ДНР № 1171 от «10» ноября 2017 г.; учебного плана и основной образовательной программы академическая магистратура направления подготовки 04.04.01 Химия, разработанных в ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет».

Разработчик:

д.х.н., проф. кафедры биохимии  
и органической химии

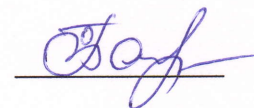


Тюрина Т.Г.

Программа учебной дисциплины утверждена на заседании кафедры биохимии и органической химии

Протокол № 10 от «13» апреля 2020 г.

И.о. зав. кафедрой

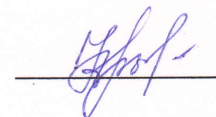


Баранова О.В.

Программа учебной дисциплины одобрена учебно-методической комиссией химического факультета

Протокол № 3 от «15» апреля 2020 г.

Председатель учебно-методической  
комиссии факультета



Яблочкова Н.В.

## 1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ И МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ

Учебная дисциплина «Сложные реакции в органической химии: кинетика и катализ» относится к вариативной части профессионального цикла. Для изучения данной учебной дисциплины необходимы знания, умения и навыки, формируемые предшествующими и сопутствующими дисциплинами - «Кинетика органических реакций», «Статистическая обработка эксперимента в химии», «Органическая химия», «Физические методы исследования веществ»; «Кинетические методы исследования», «Механизмы ферментативного катализа», «Современные методы анализа природных и промышленных объектов». Данная дисциплина активизирует фундаментальные знания студентов-химиков по физике (термодинамика, оптика) и математике (дифференциальные и интегральные уравнения). Навыки кинетического анализа сложных процессов и основ катализа необходимы студентам при выполнении выпускной квалификационной работы и самостоятельных научных исследований.

## 2. СТРУКТУРА ДИСЦИПЛИНЫ

<i>Характеристика учебной дисциплины</i>		
Направление подготовки	04.04.01 Химия	
Магистерская программа		
Образовательная программа	академическая магистратура	
Квалификация	магистр	
Количество содержательных модулей	2 содержательных модуля (8 тем)	
Дисциплина базовой / вариативной части образовательной программы	дисциплина вариативной части	
Формы контроля (МК, экзамен, зачет)		
Показатели	очная форма обучения	заочная форма обучения
Количество зачетных единиц (кредитов)	3	3
Год подготовки	1	1
Семестр	2	2
Количество часов	108	108
- лекционных	14	2
- практических, семинарских		
- лабораторных	28	6
- самостоятельной работы	66	100
в т.ч. индивидуальное задание		
Недельное количество часов,	7,7	
в т.ч. аудиторных	3	

## 3. ОПИСАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

### Цели и задачи

**Цель** - дать студентам углубленные представления о теоретических основах кинетики и катализа сложных химических процессов, методологии формально-кинетического исследования реакций сложных типов, практических приемах проведения кинетических исследований каталитических процессов и обработки полученных кинетических данных.

**Основными задачами изучения дисциплины являются:**

- освоение студентами подходов формальной кинетики сложных процессов, изучение устоявшихся теоретических методов расчета констант скоростей элементарных реакций, протекающих одновременно или последовательно, и их применение в ходе выполнения магистерской диссертационной работы;
- анализ полученных студентом кинетических результатов, подготовка отчета и возможных публикаций в отечественных и зарубежных изданиях;
- **усвоение навыков систематического подхода к решению кинетических задач фундаментального и прикладного характера;**
- подготовка к преподаванию в общеобразовательных учреждениях, образовательных учреждениях среднего профессионального и высшего профессионального образования;
- участие в руководстве научной работой школьников и студентов младших курсов;

**Требования к результатам освоения дисциплины.** Процесс изучения дисциплины «Сложные реакции в органической химии: кинетика и катализ» направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО РФ направления подготовки 04.04.01 Химия и основной образовательной программы высшего профессионального образования направления подготовки 04.04.01 Химия (магистерская программа: Химия):

**а) универсальных (УК):**

- способность осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий (УК-1);
- способность применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранных языках, для академического и профессионального взаимодействия (УК-4);
- способность определять и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки (УК-6).

**б) общепрофессиональных (ОПК):**

- способность выполнять комплексные экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в избранной области химии или смежных наук с использованием современных приборов, программного обеспечения и баз данных профессионального назначения (ОПК-1);
- способность анализировать, интерпретировать и обобщать результаты экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук (ОПК-2);
- способность использовать вычислительные методы и адаптировать существующие программные продукты для решения задач профессиональной деятельности (ОПК-3);
- способность готовить публикации, участвовать в профессиональных дискуссиях, представлять результаты профессиональной деятельности в виде научных и научно-популярных докладов (ОПК-4).

**в) профессиональных (ПК):;**

научно-исследовательская деятельность:

- способность проводить научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные результаты (ПК-1);
- владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии (ПК-2);
- готовность использовать современную аппаратуру при проведении научных исследований (ПК-3);
- способность участвовать в научных дискуссиях и представлять полученные в исследованиях результаты в виде отчетов и научных публикаций (стендовые доклады, рефераты и статьи в периодической научной печати) (ПК-4);

научно-педагогическая деятельность:

- – владение методами отбора материала, преподавания и основами управления процессом обучения в образовательных организациях высшего образования (ПК-7).

**В результате изучения учебной дисциплины студент должен:****знать:**

- теорию кинетики сложных реакций, классические примеры соответствующих реакций;
- кинетические уравнения, описывающие конкретные типы сложных реакций;
- экспериментальное определение порядка и константы скорости элементарной стадии в составе сложной реакции на основе измерения физических свойств системы.

**уметь:**

- обсуждать литературные и экспериментальные данные с применением теоретических знаний о кинетике сложных реакций и каталитических процессов;
- анализировать влияние различных факторов на химический процесс;
- применять полученные знания в решении задач химической кинетики, включая планирование и организацию эксперимента в рамках научно-исследовательской магистерской работы;
- проводить математическую обработку полученных кинетических данных, обобщать, анализировать и представлять полученные результаты.

**владеть:**

- расчетными методами решения практических проблем кинетических исследований сложных химических реакций;
- навыками поиска данных в открытых источниках и применения их при решении практических химических задач в области кинетики и катализа
- навыками выполнения кинетического эксперимента и математической обработки полученных результатов.

#### 4. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ И ФОРМЫ ОРГАНИЗАЦИИ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА

Порядковый номер и тема	Краткое содержание темы
<b><i>Содержательный модуль 1</i></b>	
<b><i>Тема 1. Основные понятия, принципы и методы кинетики сложных реакций</i></b>	Классификация сложных реакций. Представление о сложных реакциях. Основные принципы кинетики сложных реакций: принцип независимости отдельных потоков сложных реакций, лимитирующая стадия. Приближенные методы химической кинетики: квазистационарных концентраций, квазиравновесных приближений.
<b><i>Тема 2. Основные типы сложных реакций</i></b>	Обратимые реакции первого, смешанного и второго порядка. Кинетическая схема. Дифференциальное и интегральное уравнения. Константа равновесия. Параллельные реакции первого порядка. Параллельные реакции второго порядка. Кинетическая схема. Дифференциальное и интегральное уравнения. Последовательные реакции первого порядка. Кинетическая схема. Дифференциальное и интегральное уравнения. Определение концентрации и времени максимального накопления промежуточного продукта. Переходное и вековое равновесие. Кинетическая схема <b><i>n</i></b>

	последовательных реакций 1-го порядка. Кинетика сопряженных реакций. Понятие об акторе, индукторе и акцепторе. Кинетическая схема. Коэффициент индукции. Различие сопряженных и каталитических реакций.
<b>Тема 3. Фотохимические реакции</b>	Кинетика фотохимических реакций. Кинетическая схема. Законы фотохимии. Дифференциальное уравнение. Квантовый выход реакции. Принцип фотохимической эквивалентности. Первичные и вторичные фотохимические процессы. Кинетика флуоресценции. Кинетическая схема Штерна-Фольмера.
<b>Тема 4. Цепные реакции</b>	Кинетика цепных неразветвленных реакций. Основные стадии цепных неразветвленных реакций (примеры). Линейный и квадратичный обрыв. Кинетическая схема. Зависимость скорости процесса от концентрации инициатора. Звено, средняя длина цепи.
<b>Содержательный модуль 2</b>	
<b>Тема 5. Основные понятия и особенности кинетики каталитических реакций</b>	Общие представления о катализаторах. Классификация механизмов катализа. Ингибирование. Катализаторы и обратимые реакции. Специфичность и селективность катализаторов, число оборотов. Особенности энергетического профиля каталитических реакций. Общая кинетическая схема каталитической реакции. Промежуточные продукты Аррениуса и Вант-Гоффа. Кинетика автокаталитических реакций. Кинетическая схема. Дифференциальное и интегральное уравнения.
<b>Тема 6. Кислотно – основной катализ</b>	Кинетика реакций специфического и общего кислотного и основного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии процессов. Кинетические уравнения. Экспериментальное определение общего и специфического катализа. Уравнения Бренстеда и соотношения линейности. Первичный и вторичный кинетический изотопный эффект. Солевые эффекты в катализе. Общие представления о нуклеофильном и электрофильном катализе. Кинетическое уравнение скорости. Факторы, определяющие эффективность катализа и отличающие нуклеофильный и основной катализ. Общие представления о бифункциональном катализе. Типы бифункциональных катализаторов. Термодинамические особенности реакций бифункционального катализа.
<b>Тема 7. Ферментативный катализ</b>	Общие представления о ферментативном катализе. Механизм ферментативного катализа. Кинетическое уравнение скорости. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Константа Михаэлиса. Способы определения констант в уравнении Михаэлиса-Ментен. Конкурентное, неконкурентное и смешанное ингибирование ферментативных реакций.
<b>Тема 8. Гетерогенный катализ</b>	Представление о гетерогенном катализе, стадии гетерогенной каталитической реакции. Роль адсорбции в гетерогенно-каталитических реакциях, изотермы адсорбции Ленгмюра. Моно- и полимолекулярная адсорбция. Кинетика гетерогенных каталитических реакций в условиях адсорбционного равновесия.



## Тематический план

Содержательный модуль 1												
Названия содержательных модулей и тем	Количество часов											
	Очная форма обучения						Заочная форма обучения					
	всего	в т.ч.					всего	в т.ч.				
		лекции	практические	лабораторные	самостоятельная работа	индивидуальная работа		лекции	практические	лабораторные	самостоятельная работа	индивидуальная работа
Тема 1. Основные понятия, принципы и методы кинетики сложных реакций	7	1			2	4	5				5	
Тема 2. Основные типы сложных реакций	32	4		10	8	10	29	1		3	25	
Тема 3. Фотохимические реакции	9	1		2	4	2	10				10	
Тема 4. Цепные реакции	9	1		2	4	2	10				10	
Итого по содержательному модулю 1	57	7		14	18	18	54	1		3	50	
Тема 5. Основные понятия и особенности кинетики каталитических реакций	5	1			4		5				5	
Тема 6. Кислотно – основной катализ	20	2		8	6	4	29	1		3	25	
Тема 7. Ферментативный катализ	12	2		2	6	2	10				10	
Тема 8. Гетерогенный катализ	14	2		4	6	2	10				10	
Итого по содержательному модулю 2	51	7		14	22	8	54	1		3	50	

## 5. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЛЕКЦИОННЫХ, ПРАКТИЧЕСКИХ И ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ

### Темы лекционных занятий

№ п/п	Название темы	Количество часов
1	Основные принципы кинетики сложных реакций и приближенные методы ее описания	1
2	Кинетика обратимых реакций	1
3	Кинетика параллельных реакций	1

4	Кинетика последовательных реакций	1
5	Кинетика сопряженных реакций	1
6	Кинетика фотохимических реакций	1
7	Кинетика цепных реакций	1
8	Классификация каталитических реакций, основные понятия в катализе Общие принципы описания кинетики, автокаталитические реакции	1
9	Типы реакций кислотно–основного, нуклеофильного, электрофильного и бифункционального катализа, их кинетическое описание.	1
10	Кинетическая схема ферментативных реакций, схемы и кинетические уравнения для основных типов ингибирования	2
11	Представление о гетерогенном катализе, Основные принципы описания адсорбции и кинетики гетерогенно-каталитических реакций	2
	<b>ВСЕГО</b>	<b>14</b>

### Темы лабораторных занятий

<i>№ п/п</i>	<i>Название темы</i>	<i>Количество часов</i>
1	Изучение скорости инверсии тростникового сахара.	4
2	Кинетика реакции <i>m</i> -хлоранилина с пикрилхлоридом в толуоле.	4
3	Автокаталитическое разложение щавелевой кислоты.	2
4	Гидролиз кристаллического фиолетового.	6
5	Изучение кинетики ацидолиза эпихлоргидрина в присутствии органических оснований (внедрена в учебный процесс по результатам НИР 17-1ВВ/29 «Оксидантные и антиоксидантные химические системы природного происхождения»).	10
6	Определение количества кислотных центров на поверхности $Al_2O_3$ ( $ZnO$ ) по адсорбции индикаторов	2
	<b>ВСЕГО</b>	<b>28</b>

## 6. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

### Организация самостоятельной работы студентов

<i>№ п/п</i>	<i>Название темы</i>	<i>Количество часов</i>
1	Основные понятия, принципы и методы кинетики сложных реакций	6
2	Основные типы сложных реакций	18
3	Фотохимические реакции	6
4	Цепные реакции	6
5	Основные понятия и особенности кинетики каталитических реакций	4
6	Кислотно – основной катализ	10
7	Ферментативный катализ	8
8	Гетерогенный катализ	8
	<b>ВСЕГО</b>	<b>66</b>



## 7. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

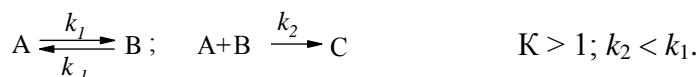
### Индивидуальная работа 1

#### КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

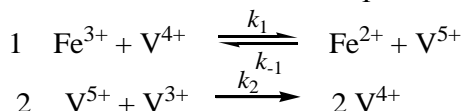
**Цель:** овладение методами расчета констант скорости элементарных реакций и изменения количества исходных веществ и продуктов в ходе сложных и каталитических реакций различных типов.

#### ВАРИАНТ №1

1. Изобразите графически зависимость концентрации реагентов и продуктов реакции от времени:



2. При изучении реакции  $Fe^{3+} + V^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + V^{4+}$  предложен следующий механизм:



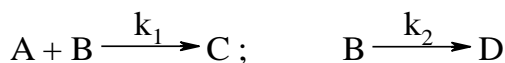
Получите выражение для  $[V^{5+}]$ . Изменится ли это выражение, если равновесие (1) устанавливается намного быстрее, чем протекает стадия (2). Выведите кинетическое уравнение скорости этой реакции. Каков порядок реакции?

3. Для обратимой реакции



начальные концентрации веществ А и В:  $[A]_0 = 1,33 \cdot 10^4$  Па и  $[B]_0 = 0$ . Через 10 мин после начала реакции  $[A] = 5,3 \cdot 10^3$  Па и  $[B] = 8,0 \cdot 10^3$  Па. Определите  $[A]$  через 20 и 40 мин после начала реакции, если  $k_1/k_{-1} = 3$ .

4. В системе идут две параллельные реакции по уравнениям:

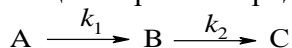


Исходные концентрации веществ А и В равны  $[A]_0 = [B]_0 = 1,33 \cdot 10^4$  Па. Давление зависит от времени:

Время, с	0	20	40	60	90	120
$\Delta p$ , Па	0	213	427	640	960	1226

В момент времени, когда  $\Delta p = 5,2 \cdot 10^3$  Па, реакция была приостановлена. При этом  $[B] = 3,7 \cdot 10^3$  Па. Определите  $k_1$  и  $k_2$ .

5. Последовательная реакция первого порядка протекает по схеме



Используя данные начальной концентрации исходного вещества  $[A]_0 = 2,5$  моль/л и констант  $k_1 = 0,2 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,16 \text{ мин}^{-1}$ , вычислите:

- коэффициенты максимума кривой  $[B] = f(t)$  (максимальную концентрацию промежуточного продукта В и время ее достижения);
- координаты точки перегиба кривой  $[C] = f(t)$ , соответствующей  $t_{\max}$ ;
- время ( $t_1$ ) достижения концентрации исходного вещества  $[A]_1 = 0,5$  моль/л;
- концентрации  $[B]_1$  и  $[C]_1$  в момент времени  $t_1$ ;
- время ( $t_2$ ), за которое концентрация промежуточного вещества  $[B]_2$  станет равной 0,2 моль/л;
- концентрации  $[B]_2$  и  $[C]_2$  в момент времени  $t_2$ ;
- точку пересечения кривых  $[A] = f(t)$  и  $[B] = f(t)$ ; концентрацию  $[C]$  в этот момент;
- на основании полученных данных постройте график  $[B]$  ( $[A]$ ,  $[C]$ ) =  $f(t)$ .

## Индивидуальная работа 2

**КИНЕТИКА ИНИЦИИРОВАННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

**Цель:** овладение методами расчета констант скорости инициированных и каталитических реакций различных типов.

**ВАРИАНТ №1**

1. При облучении паров HI УФ-светом с длиной волны 207 нм образуются  $H_2$  и  $I_2$ . При энергии излучения 1 Дж распадается 0,00044 г HI. Определите квантовый выход.
2. Диэтиловый эфир в определенных условиях разлагается по цепному неразветвленному механизму. Зарождение цепи происходит в результате гомогенного разрыва связи C–O. Предполагая, что реакция продолжения цепи идет через две элементарные стадии, а гибель цепи происходит вследствие диспропорционирования двух этильных радикалов, запишите:
  - 1) схему предполагаемого механизма цепной реакции; 2) стехиометрическое уравнение цепной реакции с использованием значения длины цепи  $\nu = 45$ ; 3) кинетическое уравнение для изучаемой реакции на основании предложенного механизма.
3. Для реакции разложения нитроамида некоторыми основными ионами, ускоримой в присутствии анионов органических кислот, при комнатной температуре были определены константы скорости  $k$ . Известные константы диссоциации соответствующих кислот  $K_a$  приведены в таблице:

Ион	$K_a$	$k$	Ион	$K_a$	$k$
Формиат	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,082	Пропионат	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,649
Ацетат	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,504	Фенилацетат	$5,3 \cdot 10^{-5}$	0,232
Триметилацетат	$9,4 \cdot 10^{-6}$	0,822	Бензоат	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,189
Монохлорацетат	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,016	o-Нитробензоат	$7,3 \cdot 10^{-3}$	0,0042
Дихлорацетат	$5 \cdot 10^{-2}$	0,0007	Гидроксил	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^6$

Определите параметры уравнения Бренстеда:  $\lg k = \alpha \lg K_a + C$  (не учитывая гидроксил). Затем рассчитайте константу скорости для гидроксила и объясните отклонение от опыта рассчитанной по уравнению величины.

4. Кинетика реакции этоксиуксусной кислоты ( $a = 0,187$  моль/л) с эпихлоргидрином ( $s = 12,4$  моль/л) в присутствии нуклеофильного катализатора N,N-диметиланилина ( $m$ , моль/л) описывается следующими данными

$m = 0,0025$ моль/л		$m = 0,00375$ моль/л		$m = 0,005$ моль/л	
t, с	Расход, к-ты %	t, с	Расход, к-ты %	t, с	Расход, к-ты %
3600	9,09	4800	14,97	3600	14,97
9000	21,39	9600	31,55	7200	28,34
12600	32,62	14400	44,92	10800	43,32
18000	47,06	19200	61,50	14400	58,29
25200	66,84	24000	78,61	18000	72,73
28500	73,26	27000	86,63	21600	87,70

Рассчитайте наблюдаемые, каталитическую и некаталитическую константы скорости.

5. При добавлении конкурентного ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса–Ментен ( $K_M = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>), скорость реакции уменьшилась на 60 %. Концентрация субстрата равна  $3,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, концентрация ингибитора –  $3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. При какой концентрации субстрата скорость реакции составит 30 % от исходной, при той же концентрации ингибитора?

**8. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ**

1. Закон действующих масс. Принцип независимости протекания реакций. Лимитирующая стадия.

(образец варианта и критерии оценивания)

Факультет химический

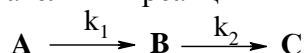
Направление подготовки:	<u>04.04.01 «Химия»</u>
Профиль:	_____
Программа подготовки:	<u>академическая магистратура</u>
Семестр	<u>2</u>
Учебная дисциплина	<u>«Сложные реакции в органической химии: кинетика и катализ»</u>

**ВАРИАНТ №1**

**1.** В соответствии с принципом независимости химической кинетики:

- а) скорость любой сложной химической реакции определяется скоростью самой медленной ее стадии;
- б) скорость любой химической реакции определяется концентрацией исходных веществ и не зависит от концентрации промежуточных продуктов;
- в) каждая из реакций, протекающих в системе, подчиняется основному закону и протекает независимо от других реакций;
- г) независимо от количества реакций в сложном равновесном процессе, равновесие соблюдается в каждой из его элементарных стадий.

**2.** В последовательных реакциях типа



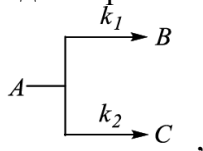
квазистационарная концентрация промежуточного продукта В будет достигнута, если:

- а) значение  $k_1$  мало;                      б) значение  $k_2$  мало;  
в) значение  $(k_2 - k_1)$  мало;              г)  $k_2 \gg k_1$ ;                      д)  $k_1 \gg k_2$ .

3. Выберите правильный вид интегрального кинетического уравнения для обратимой реакции первого порядка типа  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$

- а)  $(k_1 + k_{-1}) = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0 - [A]}{[A]}$ ;      б)  $(k_1 + k_{-1}) = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{[A]_0 - x_\infty}$ ;  
 в)  $x = x_\infty \{1 - \exp[-(k_1 + k_{-1}) \cdot t]\}$ ;      г)  $(k_1 + k_{-1}) = \frac{1}{t} \ln \frac{x - x_\infty}{x_\infty}$ .

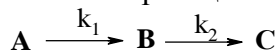
4. Интегральное кинетическое уравнение для параллельных реакций типа



при условии отсутствия продуктов в начальный момент времени, имеет следующий вид:

- а)  $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[B] + [C]}$ ;      б)  $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]}{[B] + [C]}$ ;  
 в)  $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0 - [A]}{[A]}$ ;      г)  $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - ([B] + [C])}$ .

5. В последовательных реакциях типа



скорость образования продукта реакции ( $d[C]/dt$ ) с течением времени:

- а) возрастает;      б) убывает;  
 в) проходит через максимум;      г) проходит через минимум.

Утверждено на заседании кафедры биоорганической и органической химии  
 \_\_\_\_\_, протокол № \_\_\_\_ от «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_\_\_ г.

И.о. заведующего кафедрой  
 Преподаватель

О.В.Баранова  
 Т.Г.Тюрина

## ГОУ ВПО «ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет химический

Направление подготовки: 04.04.01 «Химия»

Профиль: \_\_\_\_\_

Программа подготовки: академическая магистратура

Семестр 2

Учебная дисциплина «Сложные реакции в органической химии: кинетика и катализ»

### МОДУЛЬНАЯ КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА 2

#### ВАРИАНТ №1

1. С чем связано явление флуоресценции?

- а) с протеканием в системе безизлучательного перехода;  
 б) с протеканием в системе излучательного перехода без изменения мультиплетности;  
 в) с протеканием в системе излучательного перехода с изменением мультиплетности;  
 г) с процессом перехода молекул в возбужденное состояние при поглощении света веществом.

2. При некоторых условиях реакция разложения ацетальдегида может протекать по следующему цепному механизму:

- а)  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CHO}\cdot$ ;      б)  $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot$ ;  
 в)  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CO}$ ;      г)  $2 \text{CH}_3\text{CO}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ .

Выделите звено цепи :

- а) реакции (а) – (г);                      б) реакции (а) – (в);  
 в) реакции (б) – (г);                      г) реакции (б) – (в).

3. Предложите механизм каталитической реакции, если известно, что для таких катализаторов, как  $\text{H}^+$ , хлоруксусная, муравьиная, уксусная кислоты, хлорид аммония, вода, выполняется единая зависимость  $\lg k$  от  $\text{pK}_a$  катализатора.

- а) специфический кислотный;                      б) общий кислотный;  
 в) электрофильный;                      г) нуклеофильный.

4. В случае специфического основного катализа  $k_2$  и  $K_{\text{SH}}$  можно определить по зависимости :

- а)  $\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_b} \times \frac{1}{h_0}$  ;                      б)  $\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_{\text{SH}}} \times \frac{1}{[\text{H}^+]}$  ;  
 в)  $\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_{\text{SH}}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]$  ;                      г)  $k_{\text{эф}} = k_2 K_{\text{SH}} / [\text{H}_3\text{O}^+]$  .

5. Какой физический смысл имеет константа Михаэлиса  $K_M$  ?

- а)  $K_M$  численно равна концентрации фермента, обеспечивающей максимальную скорость ферментативной реакции;  
 б)  $K_M$  численно равна концентрации субстрата, обеспечивающей максимальную скорость ферментативной реакции;  
 в)  $K_M$  численно равна концентрации фермента, при которой скорость реакции равна половине максимальной;  
 г)  $K_M$  численно равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции равна половине максимальной.

Утверждено на заседании кафедры биоорганической и органической химии  
 протокол № \_\_\_\_ от « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

И.о. заведующего кафедрой  
 Преподаватель

О.В.Баранова  
 Т.Г.Тюрина

#### Критерии оценивания модульного контроля

Номер задания	Количество баллов
1	2
2	2
3	2
4	2
5	2
<b>Всего</b>	<b>10</b>

#### 10. ОБРАЗЕЦ ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА

(теоретические вопросы к экзамену, образец билета и критерии оценивания)

##### Теоретические вопросы к экзамену

1. Принципы изучения сложных реакций (принцип независимости отдельных стадий сложных реакций, детального равновесия, лимитирующая стадия).
2. Приближенные методы химической кинетики: метод квазистационарных концентраций, квазиравновесных приближений.
3. Обратимые реакции первого порядка. Кинетическая схема. Дифференциальное и интегральное уравнения. Константа равновесия.

4. Параллельные реакции первого порядка. Кинетическая схема. Дифференциальное и интегральное уравнения.
5. Последовательные реакции первого порядка. Дифференциальное и интегральное уравнение.
6. Промежуточный продукт в последовательной реакции. Определение его концентрации и максимального времени накопления.
7. Последовательные реакции первого порядка. Переходное и вековое равновесие.
8. Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии.
9. Квантовый выход фотохимической реакции. Принцип фотохимической эквивалентности.
10. Первичные и вторичные фотохимические процессы.
11. Флуоресценция. Процессы, вызванные фотовозбуждением и дезактивацией молекулы.
12. Кинетика фл. Кинетическая схема Штерна-Фольмера.
13. Цепные реакции, схема и основные стадии. Линейный и квадратичный обрыв.
14. Скорость цепных реакций, зависимость от концентрации инициатора.
15. Звено, средняя длина цепи.
16. Общие представления о катализаторах и ингибиторах.
17. Энергетические диаграммы каталитических реакций.
18. Автокаталитические реакции.
19. Общая кинетическая схема каталитической реакции. Дифференциальное и интегральное уравнения.
20. Промежуточные продукты Аррениуса и Вант-Гоффа.
21. Типы механизмов гомогенного катализа.
22. Специфический кислотный и основной катализ. Кинетические уравнения.
23. Общий кислотный и основной катализ. Кинетические уравнения.
24. Одновременный катализ реакции кислотами и основаниями, зависимость кажущейся константы скорости от pH.
25. Корреляционные соотношения Бренстеда-Поляни (соотношения линейности), уравнение Бренстеда.
26. Солевые эффекты в катализе.
27. Общие представления и требования для осуществления нуклеофильного (электрофильного) катализа. Кинетическое уравнение скорости.
28. Факторы, определяющие эффективность катализа и отличающие нуклеофильный и основной катализ.
29. Общие представления о бифункциональном катализе. Циклическое переходное состояние.
30. Термодинамические особенности реакций бифункционального катализа.
31. Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Константа Михаэлиса.
32. Способы определения констант в уравнении Михаэлиса-Ментен.
33. Типы ингибирования ферментативных реакций, схемы и основные кинетические уравнения для них.
34. Общие представления о гетерогенном катализе. Стадии гетерогенной каталитической реакции.
35. Физическая адсорбция и хемосорбция. Роль диффузии и адсорбции в гетерогенно-каталитических реакциях.
36. Изотерма адсорбции Ленгмюра.
37. Уравнения, описывающие моно- и полимолекулярную адсорбцию.
38. Кинетика гетерогенных каталитических реакций в условиях адсорбционного равновесия (моно- и бимолекулярные реакции).

## ГОУ ВПО «ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

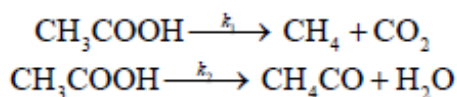
Факультет химическийНаправление подготовки: 04.04.01 «Химия»

Профиль: \_\_\_\_\_

Программа подготовки: академическая магистратураСеместр 2Учебная дисциплина «Сложные реакции в органической химии: кинетика и катализ»

## БИЛЕТ №1

- Последовательные реакции первого порядка – дифференциальное и интегральное уравнение. Определение концентрации и максимального времени накопления промежуточного продукта.
- Общий кислотно-основной катализ. Кинетические уравнения.
- Уксусная кислота при температуре 700 °С разлагается одновременно по двум направлениям:



Период полураспада уксусной кислоты не зависит от начальной концентрации и равен 0,087 с. Отношение числа молей образовавшихся метана и кетена в любой момент времени равно 0,8. Рассчитать значение суммарной константы скорости и значения констант скоростей каждой из реакций.

- При пропускании света с длиной волны  $\lambda = 436$  нм в течение 900 с через раствор четыреххлористого углерода, содержащего бром и коричную кислоту, установлено, что величина поглощенной энергии равна  $1,92 \cdot 10^{-3}$  Дж·с<sup>-1</sup>, а количество брома уменьшилось на  $3,83 \cdot 10^{19}$  молекул. Рассчитайте квантовый выход процесса.
- Гидролиз ацетилхолина ферментом холинэстеразой осуществляется по механизму:



При  $[S] = 2,5 \cdot 10^{-4}$  М,  $[E]_0 = 10^{-7}$  М скорость реакции была равна  $1,4 \cdot 10^{-2}$  М·с<sup>-1</sup>. Спектральными методами установлено, что в этих условиях 20% фермента находится в форме комплекса с ацетилхолином. Определите величину  $k_2$  и константу Михаэлиса  $K_M$

Утверждено на заседании кафедры биоорганической и органической химии  
протокол № \_\_\_\_ от «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_\_\_ г.

И.о. заведующего кафедрой  
Преподаватель

О.В.Баранова  
Т.Г.Тюрина

## Критерии оценивания экзамена

Номер задания	Количество баллов
1	20
2	20
3	20
4	20
5	20
<b>Всего</b>	<b>100 баллов</b>



## 11. ОБРАЗЕЦ ТЕСТОВОГО ЗАДАНИЯ (при наличии)

## 12. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ

По курсу предполагается проведение двух промежуточных аттестаций в виде модульного контроля, выполнение индивидуальной работы (двух индивидуальных заданий) и экзамена. Экзамен сдают студенты с целью повышения рейтинга.

### *Распределение баллов, которые могут получить студенты в процессе изучения дисциплины*

Организационно-учебная работа студента	СРС		Всего
	Индивидуальная работа	Модульный контроль	
Мах <u>30</u> баллов	маx <u>50</u> баллов	маx <u>20</u> баллов	100 баллов
По 5 баллов за выполнение и сдачу лабораторных работ	выполнение индивидуального домашнего задания: по 5 баллов за решение 1 задачи в каждом из 2-х заданий	10 баллов по каждому модульному контролю	

### *Шкала соответствия баллов национальной шкале*

Оценка по шкале ECTS	Оценка по 100-балльной шкале	Оценка по государственной шкале (экзамен, дифференцированный зачет)	Оценка по государственной шкале (зачет)
<b>A</b>	90-100	5 (отлично)	зачтено
<b>B</b>	80-89	4 (хорошо)	зачтено
<b>C</b>	75-79	4 (хорошо)	зачтено
<b>D</b>	70-74	3 (удовлетворительно)	зачтено
<b>E</b>	60-69	3 (удовлетворительно)	зачтено
<b>FX</b>	35-59	2 (неудовлетворительно) с возможностью повторной сдачи	не зачтено
<b>F</b>	0-34	2 (неудовлетворительно) с возможностью повторной сдачи при условии обязательного набора дополнительных баллов	не зачтено

## 13. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА

Лекционные занятия проводятся в аудитории, оснащенной мультимедийной техникой и доской. Лабораторные занятия проводятся в учебной лаборатории, оснащенной специальным оборудованием, и в компьютерном классе, оборудованном компьютерами с лицензионным программным обеспечением, доступом к сети Интернет, столами, доской.

- Персональный компьютер
- Мультимедийный проектор
- Спектрофотометр КФК-3
- рН-метр 150-МИ

- Установка для аргентометрического титрования
- Водоструйный и масляный насосы
- Технохимические весы
- Аналитические весы
- Дистиллятор
- Поляриметр
- Ультратермостат
- Комплект специальной химической посуды

#### 14. РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

№ п/п	Наименование	Кол-во экземпляров в библиотеке ДонНУ	Наличие электронной версии в ЭБС
<i>Основная литература</i>			
1.	Бахтин С.Г., Тюрина Т.Г., Синельникова М.А. Катализ в органической химии. Кинетика каталитических реакций. Учебное пособие. Донецк: ДонНУ, 2016. – 119 с.	1	+
2.	Тюрина Т.Г., Синельникова М.А., Бахтин С.Г. Кинетика каталитических реакций. Сборник задач для самостоятельной работы. Учебное пособие. Донецк: ДонНУ, 2020. – 102 с.	Электронный ресурс	
3.	Кинетика органических реакций. Кинетика сложных реакций.: лабораторный практикум / сост.: Е.Н. Швед, М.А. Синельникова, Ю.Н. Беспалько. – Донецк: ДонНУ, 2011. – 70 с.	6	+
4.	Черепанов, В. А. Химическая кинетика : [учеб. пособие] / В. А. Черепанов, Т. В. Аксенова ; М-во образования и науки РФ, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : изд-во Урал. ун-та, 2016. — 132 с.		+
5.	Кинетика и катализ химических процессов [Электронный ресурс]: учебно-методическое пособие / М.В. Богданов, А.С. Почтовалова, А.В. Малков, Д.С. Косяков, Н.Л. Иванченко; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Архангельск: САФУ, 2018. – 107 с		+
<i>Дополнительная литература</i>			
6.	Практикум по химической кинетике и катализу: для студентов спец. «Химия» / сост.: Н.И. Белая, А.В. Белый, Л.М. Пронько, Т.Б. Полишук. – Донецк: ДонНУ, 2013. – 128 с.	17	
7.	Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. Под ред. акад. РАН В.В. Лунина. Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / В.М. Байрамов М.: Изд. центр "Академия", 2003. 256 с.	1	
8.	Семюхин И. А., Страхов Б. В., Осипов А. И. Кинетика химических реакций: Учеб. пособие. — М.: Изд-во МГУ, 1995. – 351 с	11	
9.	Панченков, Г. М. Химическая кинетика и катализ : [Учеб. пособие для студентов хим. и хим.-технол. спец. вузов] / Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. - 3-е изд. - М. : Химия, 1985. - 592 с.	6	
10.	Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Основной и нуклеофильный катализ. К.: Наукова думка, 1984. – 264 с.	1	
11.	Еремин, Е. Н. Основы химической кинетики : [Учеб.	4	

	пособие для хим. фак. ун-тов] / Е. Н. Еремин. - 2-е изд. - М. : Высш. шк., 1976. - 374 с.		
--	---	--	--

## 15. ИНФОРМАЦИОННЫЕ РЕСУРСЫ

(с указанием названия и полного электронного адреса)

- <https://elibrary.ru/> (Научная электронная библиотека).
- [rushim.ru/books/books.htm](http://rushim.ru/books/books.htm) (Электронная библиотека по химии и технике).
- [library.donnu.ru](http://library.donnu.ru) (Научная библиотека ДонНУ).
- <http://mondnr.ru/> – Министерство образования и науки Донецкой Народной Республики
- <http://resobrnadzor.ru/> – Республиканская служба по контролю и надзору в сфере образования и науки

## 16. ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

1. *Windows 7 PRO* (корпоративная лицензия ДОННУ № 46484614)
2. *Microsoft Office* (корпоративная лицензия ДОННУ № 46472919)
3. *Microsoft Visual Studio* (лицензия программы *DreamSpark* для высших учебных заведений)
4. Лицензии *GPL, Apache, BSD* для свободного программного обеспечения:- *Антивирус Касперского*;- *Adobe Acrobat Reader*;- *xPDF*.

Рабочая программа рассмотрена и переутверждена на заседании кафедры биоорганической и органической химии с изменениями (без изменений) на 20\_\_\_\_ год.

Протокол № \_\_\_\_ от “\_\_” \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Заведующий. кафедрой \_\_\_\_\_