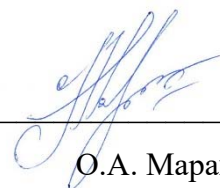


МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова»

Институт фундаментальной и прикладной химии

УТВЕРЖДАЮ
Декан факультета
биологии и экологии



О.А. Маракаев
«19» мая 2023 г.

Рабочая программа дисциплины

«Ингибирование цепных реакций»

программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре
по научной специальности 1.4.4 Физическая химия

Форма обучения очная

Программа одобрена на заседании института
фундаментальной и прикладной химии
протокол № 7 от «17» апреля 2023 года

Ярославль

1. Цели освоения дисциплины

Целями освоения дисциплины «Ингибирование цепных реакций» являются формирование у обучающихся представлений об общих принципах ингибирования, закономерностях и механизмах действия ингибиторов, применении ингибиторов в химической технологии.

2. Место дисциплины в структуре программы аспирантуры

Данная дисциплина является дисциплиной по выбору.

3. Планируемые результаты освоения дисциплины:

В результате освоения дисциплины аспирант должен:

Знать:

- типы ингибиторов и механизмы их действия в каждом конкретном химическом процессе;
- характеристики эффективности действия ингибиторов.

Уметь:

- выбрать соответствующий класс или индивидуальный ингибитор для торможения цепного процесса;
- определять параметры эффективности действия ингибиторов.

Владеть:

- методами обработки экспериментальных результатов при изучении процессов в присутствии ингибиторов разных классов.

4. Объем, структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетные единицы, 108 акад. часов.

№ п/п	Темы (разделы) дисциплины, их содержание	Семестр	Виды учебных занятий и их трудоемкость (в академических часах)					Формы текущего контроля успеваемости Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
			лекции	практические	лабораторные	консультации	самостоятельная работа	
1.	Основные положения теории цепных реакций	2	2				30	Собеседование
2.	Механизмы ингибирования цепных процессов	2	2			1	30	Собеседование
3.	Ингибированное окисление органических соединений	2	2			1	30	Собеседование, контрольная работа
							10	Зачет
	Всего		6			2	100	

Содержание разделов дисциплины

1. Основные положения теории цепных реакций

Сравнение молекулярных и радикальных реакций. Условия реализации цепной реакции. Принцип неуничтожимости свободной валентности. Принцип цикличности радикальных стадий. Условие приоритетности реакций продолжения цепи. Генерирование свободных радикалов.

Стадии цепной неразветвленной реакции. Длина цепи. Лимитирующая стадия продолжения цепи. Кинетические закономерности цепной неразветвленной реакции. Квазистационарный режим. Особенности протекания цепных реакций в газовой и жидкой фазах.

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

2. Механизмы ингибирования цепных процессов

Ингибирование газофазных неразветвленно-цепных процессов. Кинетические особенности неразветвленно-цепных процессов в присутствии ингибиторов. Ингибирование процессов хлорирования водорода, органических соединений и оксида углерода. Ингибирование реакций распада.

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

3. Ингибированное окисление органических соединений

Цепной механизм окисления органических соединений. Кинетические закономерности цепного окисления.

Кинетическая классификация ингибиторов окисления. Емкость, сила и эффективность ингибиторов окисления. Базовые механизмы ингибированного окисления углеводородов.

Фенолы как ингибиторы окисления. Реакции феноксильных радикалов. Ароматические амины как ингибиторы окисления. Реакции аминильных радикалов. Влияние среды на активность ингибиторов.

Каталитический и многократный обрыв цепей окисления. Восстановительная активность оксипероксильных радикалов. Многократный обрыв цепей на нитроксильных радикалах и ароматических аминах. Многократный обрыв цепей в окисляющихся углеводородах и полимерах.

Ингибирование вырождено-разветвленных реакций окисления. Синергизм действия ингибиторов окисления.

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. 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 литературы.

Академическая лекция с элементами лекции-беседы – последовательное изложение материала, осуществляемое преимущественно в виде монолога преподавателя. Элементы лекции-беседы обеспечивают контакт преподавателя с аудиторией, что позволяет привлекать внимание аспирантов к наиболее важным темам дисциплины,

активно вовлекать их в учебный процесс, контролировать темп изложения учебного материала в зависимости от уровня его восприятия.

Проблемная лекция – изложение материала, предполагающее постановку проблемных и дискуссионных вопросов, освещение различных научных подходов, связанные с различными моделями интерпретации изучаемого материала. Проблемная лекция начинается с вопросов, с постановки проблемы, которую в ходе изложения материала необходимо решить. В лекции сочетаются проблемные и информационные начала. При этом процесс познания аспирантом в сотрудничестве и диалоге с преподавателем приближается к поисковой, исследовательской деятельности.

Консультации – вид учебных занятий, являющийся одной из форм контроля самостоятельной работы аспирантов. На консультациях по просьбе аспирантов рассматриваются наиболее сложные разделы дисциплины, преподаватель отвечает на вопросы аспирантов, которые возникают у них в процессе самостоятельной работы.

В процессе обучения используются следующие технологии электронного обучения и дистанционные образовательные технологии:

Электронный учебный курс «Ингибирование цепных реакций» в LMS Электронный университет Moodle ЯрГУ, в котором:

- представлены задания для самостоятельной работы аспирантов по темам дисциплины;
- представлен список литературы, рекомендуемой для освоения дисциплины;
- представлена информация о форме и времени проведения консультаций по дисциплине в случае их проведения в дистанционном формате в режиме онлайн.

6. Перечень основной и дополнительной литературы, ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» (при необходимости), рекомендуемых для освоения дисциплины

а) основная литература

1. Плисс Е.М., Денисов Е.Т. Кинетика гомолитических жидкофазных реакций: учеб. пособие. – Ярославль: ЯрГУ, 2015. – 310 с.
<http://www.lib.uniyar.ac.ru/edocs/iuni/20150304.pdf>
2. Черепанов В.А., Аксенова Т.В. Химическая кинетика : учебное пособие для вузов. – Москва: Издательство Юрайт, 2021. – 130 с. <https://urait.ru/bcode/473812>

б) дополнительная литература

1. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики: учебник для вузов. 4-е изд. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=1823819&cat_cd=YARSU

в) ресурсы сети «Интернет»

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

7. Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине

Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине включает в свой состав следующие помещения:

- учебные аудитории для проведения лекций;
- учебные аудитории для проведения групповых и индивидуальных консультаций;
- учебные аудитории для проведения промежуточной аттестации;
- помещения для самостоятельной работы.

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

Авторы:

Профессор, директор ИФиПХ, д.х.н.



Плисс Е.М.

Доцент ИФиПХ, к.х.н.



Тихонов И.В.

Приложение № 1 к рабочей программе дисциплины «Ингибирование цепных реакций»

Оценочные средства для проведения текущей и/или промежуточной аттестации аспирантов по дисциплине

1. Контрольные задания и (или) иные материалы, используемые в процессе текущего контроля успеваемости

Текущий контроль осуществляется путем собеседования (в соответствии с перечнем вопросов к зачету) и проведения контрольной работы.

Пример варианта контрольной работы

1. Стирол окисляется молекулярным кислородом ($p(\text{O}_2) = 1$ атм) при 333 К с инициатором (АИБН). Скорость его окисления $W_0 = 1,22 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), скорость инициирования $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с). В стирол вводится ингибитор пара-метоксифенол, обрывающий цепи по реакции с RO_2^\bullet , в концентрации $[\text{InH}] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ 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 ($\text{RO}_2^\bullet + \text{InH}$) и стехиометрического коэффициента ингибирования f . Константа скорости продолжения цепи при 333 К $k_2 = 147$ л/(моль·с).

2. 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 $k_{i0} = 9,5 \cdot 10^6 \cdot \exp(-113000/RT)$ л/(моль·с), растворимость O_2 в кумоле $\gamma = 3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·Па), парциальное давление O_2 составляет 10^5 Па. Константы скорости: $k_2(\text{RH} + \text{RO}_2^\bullet) = 1,0 \cdot 10^7 \cdot \exp(-41600/RT)$ л/(моль·с), $k_7(\text{RO}_2^\bullet + \text{InH}) = 3,2 \cdot 10^7 \cdot \exp(-21700/RT)$ л/(моль·с) и $\beta = k_i/k_d = 0,1$. Оценить период индукции τ , вызванный введением пара-крезола в концентрации $[\text{InH}] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л при окислении кумола при 373 К.

Правила выставления оценки по результатам собеседования

- *Отлично* выставляется, если продемонстрированы знание вопроса и самостоятельность мышления, ответ соответствует требованиям правильности, полноты и аргументированности.
- *Хорошо* выставляется при неполном, недостаточно четком и убедительном, но в целом правильном ответе.
- *Удовлетворительно* выставляется, если обучающийся отвечает неконкретно, слабо аргументировано и не убедительно, хотя и имеется какое-то представление о вопросе.
- *Неудовлетворительно* выставляется, если обучающийся отвечает неправильно, нечетко и неубедительно, дает неверные формулировки, в ответе отсутствует какое-либо представление о вопросе.

Правила выставления оценки за контрольную работу

- *Отлично* 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.
- *Хорошо* 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.

- *Удовлетворительно* выставляется, если обучающийся в целом выполнил работу (общий процент выполнения заданий не менее 50%), допуская существенные недочеты, в том числе при выборе алгоритма решения.

- *Неудовлетворительно* 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.

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

Список вопросов к зачету:

1. Кинетические особенности неразветвленно-цепных процессов в присутствии ингибиторов.
2. Ингибирование хлорирования водорода.
3. Ингибирование процессов хлорирования органических соединений и оксида углерода.
4. Ингибирование реакций распада.
5. Кинетическая модель ингибированной полимеризации.
6. Ингибиторы радикальной полимеризации.
7. Самоингибирование радикальной полимеризации.
8. Ингибирование полимеризации на глубоких стадиях.
9. Механизм и кинетическая модель ингибированного окисления органических соединений.
10. Реакции алкильных радикалов с кислородом
11. Реакции пероксильных радикалов в окисляющихся углеводородах.
12. Кинетические закономерности цепного окисления углеводородов.
13. Кинетическая классификация ингибиторов окисления.
14. Емкость, сила и эффективность ингибиторов окисления.
15. Базовые механизмы ингибированного окисления углеводородов.
16. Гетерогенное ингибирование.
17. Прочность O–H-связей фенолов.
18. Энергии диссоциации N–H-связей ароматических аминов.
19. Реакции фенолов с перекисными радикалами.
20. Реакция ароматических аминов с перекисными радикалами.
21. Реакция алкоксильных радикалов с фенолами.
22. Реакции фенолов и аминов с гидропероксидом.
23. Окисление фенолов и аминов кислородом.
24. Реакции феноксильных радикалов с углеводородами.
25. Реакции феноксильных радикалов с гидропероксидами.
26. Реакции феноксильных радикалов с фенолами.
27. Реакции феноксильных радикалов с перекисными радикалами.
28. Реакции феноксильных радикалов с кислородом.
29. Рекомбинация и диспропорционирование феноксильных радикалов.
30. Реакции аминильных радикалов с C–H-связями углеводородов.
31. Реакции аминильных радикалов с гидропероксидом.
32. Реакции аминильных радикалов с фенолами.
33. Реакции аминильных радикалов с пероксильными.
34. Рекомбинация аминильных радикалов.
35. Влияние среды на активность ингибиторов.
36. Кинетическая топология ингибированного окисления углеводородов.
37. Каталитический обрыв цепей.
38. Восстановительная активность оксипероксильных радикалов.
39. Многократный обрыв цепей аз ни троксильных радикалах.
40. Многократный обрыв цепей на ароматических аминах.

41. Многократный обрыв цепей в окисляющихся углеводородах и полимерах.

42. Катализируемый кислотами циклический обрыв цепей.

2.1 Описание процедуры выставления оценки

По итогам зачета выставляется одна из оценок: «зачтено», «незачтено».

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;
- аспирант свободно владеет научной терминологией;
- ответ аспиранта структурирован, содержит анализ существующих теорий, научных школ, направлений и их авторов;
- ответ аспиранта логично и доказательно раскрывает проблему, предложенную для решения;
- ответ аспиранта характеризуется глубиной, полнотой и не содержит фактических ошибок;
- ответ аспиранта иллюстрируется примерами, в том числе из собственной научно-исследовательской деятельности;
- аспирант демонстрирует умение аргументировано вести диалог и научную дискуссию;
- аспирант демонстрирует навыки поиска и обработки научной информации и экспериментальных данных.

Отметка «незачтено» ставится, если:

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