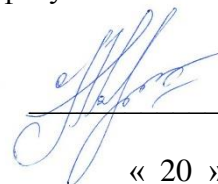


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Кафедра общей и физической химии

УТВЕРЖДАЮ

Декан факультета биологии и экологии



О.А.Маракаев

« 20 » мая 2021 г.

**Рабочая программа дисциплины
«Ингибирование цепных реакций»**

Направление подготовки
04.06.01 Химические науки

Направленность (профиль)
«Физическая химия»

Прием 2021 г.

Форма обучения очная

Программа рассмотрена
на заседании кафедры общей и физической химии
от 14 мая 2021 г., протокол № 8

Зав. кафедрой  Е.М. Плисс

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

Дисциплина «Ингибирование цепных реакций» относится к разделу «Вариативная часть» и является дисциплиной по выбору (Б1.В.ДВ.2.2).

Дисциплина представляет собой изучение основных закономерностей ингибирования цепных процессов и способов применения ингибиторов в химической технологии. Для изучения данной дисциплины необходимы «входные» знания, умения, полученные в процессе обучения по программам специалитета или бакалавриата–магистратуры:

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

Дисциплина является предшествующей для выполнения диссертационной работы.

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине – знания, умения, навыки и (или) опыт деятельности, характеризующие этапы формирования компетенций и обеспечивающие достижение планируемых результатов освоения программы аспирантуры, и критерии их оценивания

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

Профессиональные компетенции:

- способностью применять современные представления о моделировании химических и биохимических процессов для решения фундаментальных и прикладных задач физической химии (ПК-2).

Код компетенции	Планируемые результаты обучения	Критерии оценивания результатов обучения		
		Пороговый уровень	Продвинутый уровень	Высокий уровень
ПК-2	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	1. Знает и способен воспроизвести основные классы ингибиторов цепных процессов. 2. Знает базовые механизмы ингибирования цепных процессов, способен выделять ключевые реакции ингибирования в данных механизмах. 3. Имеет представление о понятиях «емкость», «сила», «эффективность» ингибиторов, может сопоставлять тормозящее действие различных ингибиторов на основании данных параметров. 4. Способен подобрать ингибитор для конкретной задачи в	–	–

	классов.	соответствии с заданными критериями. 5. Способен на основании результатов эксперимента определять численные значения параметров, характеризующих эффективность действия ингибиторов.		
--	----------	---	--	--

4. Объем, структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зач. ед., 108 акад.ч.

№ 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	40	Собеседование, контрольная работа
	Всего		6			2	100	Зачет

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 углеводов.

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 вырожденно-разветвленных реакций окисления. Синергизм действия ингибиторов окисления.

5. Образовательные технологии, используемые при осуществлении образовательного процесса по дисциплине

В процессе обучения используются следующие образовательные технологии:

Академическая лекция (или лекция общего курса) – последовательное изложение материала, осуществляемое преимущественно в виде монолога преподавателя. 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.

6. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине, включая перечень лицензионного программного обеспечения и информационных справочных систем (при необходимости).

В процессе осуществления образовательного процесса используются:

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

7. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимых для освоения дисциплины

а) основная литература

1. Плисс Е. М. Кинетика гомолитических жидкофазных реакций: 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.uni Yar.ac.ru/edocs/iuni/20150304.pdf>

2. 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>

б) дополнительная литература

1. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики: учебник для вузов. / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре; М-во высш. и сред. спец. образования СССР – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.

http://www.lib.uniylar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=1823819&cat_cd=YARSU

в) ресурсы сети «Интернет»

1. Научная библиотека ЯрГУ им. П.Г. Демидова (доступ к лицензионным современным библиографическим, реферативным и полнотекстовым профессиональным базам данных, в том числе международным реферативным базам данных научных изданий, 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.uniylar.ac.ru/content/resource/net_res.php

8. 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 групповых и индивидуальных консультаций;
- учебные аудитории для проведения текущего контроля и промежуточной аттестации;
- помещения для самостоятельной работы;
- помещения для хранения и профилактического обслуживания оборудования.

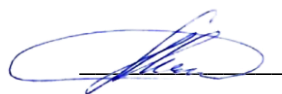
Специальные помещения укомплектованы средствами обучения, служащими для представления учебной информации большой аудитории (ноутбук и/или персональный компьютер, мультимедиа-проектор, настенный проекционный экран).

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.

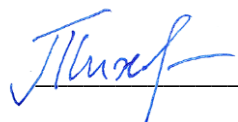
Авторы:

Профессор, зав. кафедрой
общей и физической химии, д.х.н.



Плисс Е.М.

Доцент кафедры
общей и физической химии, 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. Типовые контрольные задания или иные материалы,
необходимые для оценки знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности,
характеризующих этапы формирования компетенций**

1.1 Список вопросов и (или) заданий для проведения промежуточной аттестации

Вопросы 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.

Правила выставления оценки на зачете

Устный ответ на зачете оценивается по двухбалльной 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 по вопросу билета;
- логично и доказательно раскрывает проблему, предложенную для решения;
- ответ характеризуется глубиной, полнотой и не содержит фактических ошибок;
- ответ иллюстрируется примерами, в том числе из собственной практики;
- аспирант демонстрирует умение аргументировано вести диалог и научную дискуссию.

Отметка «не зачтено» ставится, если:

- обнаружено незнание или непонимание аспирантом сущностной части дисциплины;
- содержание вопросов билета не раскрыто, допускаются существенные фактические ошибки, которые аспирант не может исправить самостоятельно;
- на большую часть дополнительных вопросов по содержанию экзамена аспирант затрудняется дать ответ или не дает верных ответов.

1.2 Контрольные задания и иные материалы, используемые в процессе текущей аттестации

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 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 $[\text{InH}] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ 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 $[InH] = 2 \cdot 10^{-3}$ 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.

Приложение № 2 к рабочей программе дисциплины «Ингибирование цепных реакций»

Методические указания для аспирантов по освоению дисциплины

Основной формой работы аспирантов по освоению дисциплины «Ингибирование цепных реакций» является самостоятельная работа. Это связано с ограниченностью времени, отводимого на аудиторские занятия. Базовые понятия и положения дисциплины излагаются преподавателем на лекциях с применением электронных презентаций. Это связано с тем, что изучаемый курс содержит большое количество теоретической информации, рисунков и схем. Лекционный курс предоставляется аспиранту в электронном виде. Материал, законспектированный на лекциях, необходимо самостоятельно прорабатывать и дополнять информацией из рекомендуемой учебной литературы и интернет-ресурсов.

Практические и лабораторные занятия в рамках данного курса не предусмотрены, поэтому разбор и решение основных расчетных задач происходит в рамках лекций и консультаций. При решении задач происходит закрепление лекционного материала путем применения его к конкретным задачам дисциплины. Основная цель решения задач – помочь усвоить способы обработки результатов кинетического эксперимента по исследованию свойств ингибиторов.

Для проверки и контроля усвоения теоретического материала и приобретенных практических навыков в течение обучения проводятся мероприятия текущей аттестации в виде контрольной работы. Также проводятся консультации (при необходимости) по разбору заданий для самостоятельной работы, которые вызвали затруднения. В конце семестра аспиранты сдают зачет, который выставляется по результатам устного собеседования при условии успешного прохождения мероприятий текущей аттестации.

Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов по дисциплине

В качестве учебно-методического обеспечения рекомендуется использовать литературу, указанную в разделе № 7 данной рабочей программы.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», рекомендованных к использованию при освоении дисциплины

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:

Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ

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

Леенсон И.А. Контрольные вопросы и задания по химической кинетике
(<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/leenson/>)

Разделы сборника «Экспериментальные методы химической кинетики»
(<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/kinetics-exp/>)

Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия (<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/photochem/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 ВИНТИ 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) Фомин В.М. Радикально-цепное окисление органических соединений и его торможение ингибиторами фенольного типа. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 37 с. <http://window.edu.ru/resource/279/74279>

(в настоящем учебном пособии рассмотрены кинетика и механизм радикально-цепных реакций окисления органических соединений и их торможение ингибиторами фенольного типа. Приводится классификация ингибиторов, их свойства, определяющие эффективность действия, рассмотрены возможные реакции ингибиторов фенольного типа в процессе окисления органических соединений. Электронное учебное пособие предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 "Химия" и специальностям 020101 "Химия", 020801 "Экология", 240306 "Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники", изучающих курс "Физическая химия".)

Для самостоятельного подбора литературы в библиотеке ЯрГУ рекомендуется использовать:

1. Личный кабинет (http://lib.uniylar.ac.ru/opac/bk_login.php) дает возможность 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.uniylar.ac.ru/opac/bk_cat_find.php) содержит более 2500 полных текстов учебных и учебно-методических материалов по основным изучаемым дисциплинам, изданных в университете. Доступ в сети университета, либо по логину/паролю.

3. Электронная картотека «Книгообеспеченность»

(http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_bookreq_find.php) 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.