

Программа утверждена на заседании  
Ученого Совета химического факультета  
МГУ имени М.В.Ломоносова  
Протокол № 4 от 29 мая 2014 г.

### Рабочая программа дисциплины

1. Наименование дисциплины **Кинетика процессов на заряженных межфазных границах**
2. Уровень высшего образования – подготовка научно-педагогических кадров в аспирантуре.
3. Направление подготовки 04.06.01 Химические науки. Направленность программы **Электрохимия**.
4. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП  
Вариативная часть ООП, обязательная дисциплина, которую учащийся должен освоить для сдачи экзамена кандидатского минимума (3, 4 семестры 2 год обучения).
5. Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников)

<b>Формируемые компетенции (код компетенции)</b>	<b>Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)</b>
УК-1 способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	<i>B1 (УК-1) Владеть</i> навыками анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях
УК-2 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	<i>З1 (УК-2) Знать</i> методы научно-исследовательской деятельности
ОПК-1 способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профес-	<i>У1 (ОПК-1) Уметь</i> выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические

сиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий	методы исследования
ПК-5 способность к самостоятельному проведению научно-исследовательской работы и получению научных результатов, удовлетворяющих установленным требованиям к содержанию диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук по направленности (научной специальности) 02.00.05 Электрохимия	31 (ПК-5) <b>Знать</b> Основные количественные соотношения моделей, описывающих кинетику электрохимических процессов У1 (ПК-5) <b>Уметь</b> выбирать экспериментальные методы и модели, необходимые для исследования конкретных электрохимических процессов

Оценочные средства для промежуточной аттестации по дисциплине приведены в Приложении.

6. Объем дисциплины (модуля) в зачетных единицах с указанием количества академических или астрономических часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (по видам учебных занятий) и на самостоятельную работу обучающихся:

*Объем дисциплины составляет 5 зачетных единиц, всего 180 часов, из которых 66 часов составляет контактная работа аспиранта с преподавателем (24 часа - занятия лекционного типа, 20 часов семинарского типа, 8 часов групповые консультации, 10 часов мероприятия текущего контроля успеваемости, 4 часа мероприятия промежуточной аттестации), 114 часов составляет самостоятельная работа аспиранта.*

7. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия (если есть).

Знание химической термодинамики и химической кинетики, а также специализированное электрохимическое образование в объеме программ специалитета/магистратуры и аспирантуры химических факультетов классических университетов.

8. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических или астрономических часов и виды учебных занятий

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля),  форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе								
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем), часы из них					Самостоятельная работа обучающегося, часы из них			
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Групповые консультации	Индивидуальные консультации	Учебные занятия, направленные на проведение текущего контроля успеваемости коллоквиумы, практические контрольные занятия и др)*	Всего	Выполнение домашних заданий	Подготовка рефератов и т.п..	Всего
<b>Раздел 1. Строение заряженных межфазных границ</b>	<b>16</b>	<b>4</b>	<b>2</b>			<b>2</b>	<b>8</b>	<b>8</b>		<b>8</b>
Заряженная межфазная граница как реакционный слой: хемосорбционные и электростатические явления, определяемые ими особенности состояния реагентов и продуктов реакций	16	4	2			2	8	8		8

<b>Раздел 2. Реакции, лимитируемые стадией транспорта реагентов к межфазной границе</b>	<b>26</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>2</b>		<b>2</b>	<b>12</b>	<b>14</b>		<b>14</b>
Стационарная диффузия. Теория и применение вращающегося дискового электрода	10	2	2				4	6		6
Задачи о нестационарной диффузии к плоскости и сфере. Электроаналитические методы.	16	2	2	2		2	8	8		8
<b>Раздел 3. Реакции, лимитируемые стадией переноса электрона на межфазной границе</b>	<b>28</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>2</b>		<b>2</b>	<b>12</b>	<b>16</b>		<b>16</b>
Феноменологические описания. Учет работ подвода реагента и отвода продукта.	12	2	2				4	8		8
Статический и динамический эффекты растворителя.	16	2	2	2		2	8	8		8

<b>Раздел 4. Многостадийные электродные реакции</b>	<b>38</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>2</b>		<b>2</b>	<b>14</b>	<b>24</b>		<b>24</b>
Механизмы, включающие гомогенные химические стадии. Медиаторный электрокатализ.	10	2					2	8		8
Механизмы, включающие последовательные стадии переноса электрона. Анодное растворение металлов и восстановление ионов металлов.	12	2	2				4	8		8
Механизмы, включающие гетерогенные химические стадии. Электрокатализ с участием адсорбированных интермедиатов.	16	2	2	2		2	8	8		8
<b>Раздел 5. Перенос электрона в искусственно сконструированных системах</b>	<b>32</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>2</b>		<b>2</b>	<b>16</b>	<b>16</b>		<b>16</b>
Локальные электрохимические реакции.	14	2	4				6	8		8

In situ сканирующий туннельный микроскоп. Туннельная спектроскопия заряженных межфазных границ.										
Искусственно конструируемые межфазные границы. Кинетика переноса электрона через барьерные слои, перспективы использования в молекулярной электронике.	18	4	2	2		2	10	8		8
<b>Промежуточная аттестация зачет</b>	40						4	36		
<b>Итого</b>	<b>180</b>	24	20	8		10	<b>66</b>			<b>114</b>

9. Образовательные технологии (отметить если применяется электронное обучение и дистанционные технологии).

Используются следующие технологии: традиционные лекции с использованием мультимедийных презентаций; лекции проблемного характера. Преподавание дисциплины проводится в форме авторского курса по программе, составленной на основе результатов исследований, проведенных зарубежными, советскими и российскими учеными, в том числе, принадлежащих к школе МГУ.

10. Учебно-методические материалы для самостоятельной работы аспирантов.

Методические указания к самостоятельной работе расположены на сайте <http://www.elch.chem.msu.ru/>.

11. Ресурсное обеспечение:

- Перечень основной и дополнительной учебной литературы

**Основная литература**

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
2. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979.
3. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001; второе издание М.: КолосС-Химия, 2006, 2008; третье издание СПб: Лань, 2015.

#### **Дополнительная литература**

1. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия, 1985.
2. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974; Z. Galus, Fundamentals of Electrochemical Analysis. Chichester: Ellis Horwood, 1997.
3. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.-Л.: Наука, 1972.
4. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987.

- Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса, включая программное обеспечение, информационные справочные системы (при необходимости):

#### **Интернет-ресурсы**

1. Учебные материалы (презентации лекций, также методические указания к самостоятельной работе расположены на сайте <http://www.elch.chem.msu.ru/>.
2. Электронная библиотека РФФИ <http://elibrary.ru/defaultx.asp>
3. Доступ к коллекциям книг и журналов издательства "Elsevier". <http://www.sciencedirect.com/>
4. Доступ к коллекциям книг и журналов издательства "Springer". <http://www.springerlink.com>
5. Доступ к коллекциям журналов издательства "American Chemical Society (ACS)". <http://www.pubs.acs.org>
6. Доступ к коллекциям журналов издательства "The Royal Society of Chemistry". <http://pubs.rsc.org/>
7. Доступ к реферативным базам данных <http://www.scopus.com> и <http://www.isiknowledge.com>

- Описание материально-технической базы.

Кафедра электрохимии имеет материально-техническую базу, обеспечивающую проведение всех предусмотренных учебной программой аспирантов видов теоретической и практической подготовки. Специальные аудитории на кафедре имеют: мультимедиа-проектор с экраном, персональные компьютеры (в том числе ноутбуки), оснащенные всеми необходимыми программами, базами данных и выходом в интернет, оргтехнику (принтеры и сканеры), учебные материалы на электронных носителях. Презентации лекций, а также вспомогательный материал для самостоятельной работы доступен аспирантам на сайте <http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prg5.htm>

12. Язык преподавания - русский

13. Преподаватели:

д.х.н., профессор, Цирлина Галина Александровна, кафедра электрохимии химического факультета МГУ, tsir@elch.chem.msu.ru, 13-21.

### **Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения**

1. Планируемые результаты обучения для формирования компетенций п.5 и соответствующие им критерии оценивания приведены в Приложении 1.
2. Материалы к текущей (контрольные работы, вопросы к коллоквиумам и пр.), промежуточной аттестации (вопросы к зачету)

Вопросы для подготовки к зачету формируются из перечня вопросов для подготовки к сдаче экзамена кандидатского минимума (см. ОПОП)

#### **Примеры задач:**

**Пример 1.** При какой скорости вращения дискового электрода с видимой поверхностью  $1 \text{ см}^2$  предельный диффузионный ток восстановления вещества  $\text{Ox}$  (при его постоянной концентрации) окажется равным полярографическому предельному диффузионному току, измеренному в таком же растворе на капилляре с периодом капания  $10 \text{ с}$  и скоростью вытекания ртути  $1 \text{ мг/с}$ ? Температура комнатная, коэффициент диффузии в водном растворе  $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ .

**Пример 2.** Сопоставьте ход тафелевских зависимостей (в координатах ток-потенциал и ток-перенапряжение) для восстановления иона гидроксония (первая стадия катодного выделения водорода) при  $\text{pH } 1$  и  $3$  при постоянной ионной силе растворов (кислота с добавкой индифферентного электролита). Предполагайте, что коэффициент переноса равен  $0.5$ .

**Пример 3.** Оцените ошибку, вносимую при расчете скорости стадии переноса электрона по уравнению для смешанного тока в условиях стационарной диффузии, и соответствующие ошибки в определении тафелевского наклона. Предложите запись решения в общем виде, найдите в литературе данные для реальных квазиобратимого и необратимого процессов, проведите их обработку и сравните результат с общим решением.

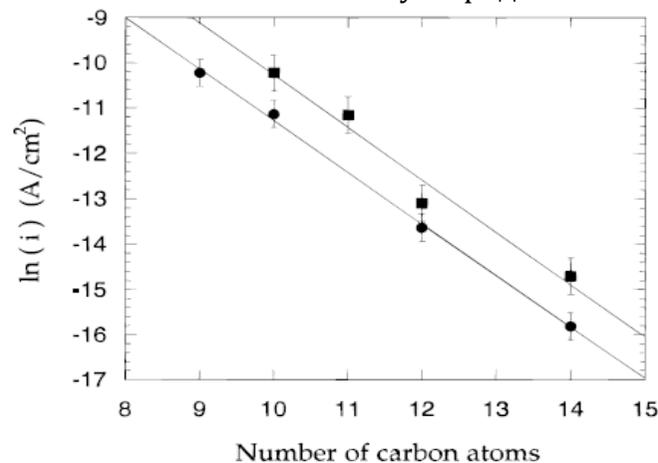
**Пример 4.** Перенос электрона на большие расстояния (long range electron transfer) - итоговая задача для допуска к экзамену.

Восстановление  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  проводят на ртутном электроде, модифицированном слоями алкантиолов с разной длиной алкильной цепи (K. Slowinski et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11910-11919). Известны емкости этих слоев.

**Table 1.** Characterization and Properties of Alkanethiolate Monolayers on Mercury

alkane-thiolate	$Q^a$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	mean molecular area <sup>b</sup> [ $\text{\AA}^2/\text{molecule}$ ]	contact angle <sup>c</sup> [deg]	capacitance [ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ]
C <sub>8</sub> SH	77 ± 8 (30)	20.8		
C <sub>9</sub> SH	70 ± 10 (30)	22.9	112 ± 4	1.30 ± 0.10 (10)
C <sub>10</sub> SH	73 ± 9 (30)	21.9	112 ± 4	1.25 ± 0.08 (10)
C <sub>12</sub> SH	79 ± 8 (150)	20.3	114 ± 4	1.04 ± 0.05 (30)
C <sub>14</sub> SH	70 ± 12 (30)	22.9	114 ± 4	0.90 ± 0.09 (8)
C <sub>16</sub> SH			116 ± 4	0.80 ± 0.10 (10)
C <sub>18</sub> SH	80 ± 10 (30)	20.0	120 ± 8	0.74 ± 0.06 (10)

Получена следующая зависимость скорости восстановления от числа углеродных атомов в цепи:



**Figure 6.** Plots of the logarithm of the tunneling current density vs number of the alkanethiolate chain carbon atoms recorded at  $-0.65$  V at the HMDE coated with the  $\omega$ -hydroxyalkanthiolate (square symbols) and alkanethiolate monolayers (closed circles) in a  $1.0 \times 10^{-3}$  M  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ,  $0.50$  M KCl solution.

**All potentials were measured and are reported vs saturated calomel reference electrode (SCE).**

1. Дайте прогноз – какова будет скорость этой реакции при том же потенциале на немодифицированном ртутном электроде. Энергию внутрисферной реорганизации принять равной 0.1 эВ, эффективную частоту – равной  $10^{13} \text{ c}^{-1}$ .
  - в том же растворе,
  - в растворах 0.05 и 0.0005 М КСl при том же заряде электрода.
2. В каком интервале потенциалов удастся исследовать кинетику переноса электрона на немодифицированном электроде в отсутствие диффузионных ограничений, если использовать ртутный капаящий электрод с периодом капания 15 с при скорости вытекания ртути из капилляра 0.5 мг/с?
3. Сравните приведенные выше данные для ртути с аналогичными для грани Au(210), модифицированной аналогичными тиольными слоями (L.V.Protsailo and W. R.Fawcett, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3497–3505). Эти данные получены при той же концентрации реагента в растворе 0.1 М NaClO<sub>4</sub> и представлены в форме зависимости гетерогенной константы скорости от перенапряжения.

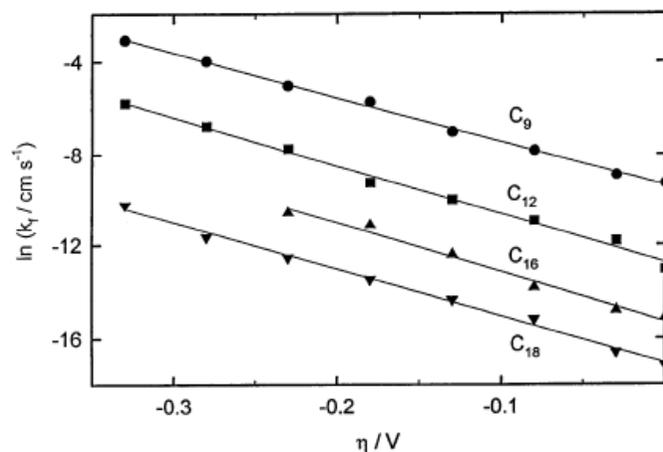


Fig. 7. Plot of the logarithm of the rate constant for reduction of  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  at Au (210) modified by a SAM consisting of an alkanethiol with chain length corresponding to  $\text{C}_9$  (●),  $\text{C}_{12}$  (■),  $\text{C}_{16}$  (▲), and  $\text{C}_{18}$  (◆).

Какие обнаруживаются различия и каковы могут быть их причины?

### **Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения**

Зачет проводится по билетам. Уровень знаний оценивается на «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно». В первых трех случаях аспирант получает общую оценку «зачет»

Оценочные средства для промежуточной аттестации по дисциплине Кинетика процессов на заряженных межфазных границах на основе карт компетенций

РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)	КРИТЕРИИ и ПОКАЗАТЕЛИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю) <i>(критерии и показатели берутся из соответствующих карт компетенций, при этом используются либо традиционной системой оценивания, либо БРС)</i>					ОЦЕНОЧНЫЕ СРЕДСТВА (*)
	1	2	3	4	5	
<b><i>B1 (УК-1) Владеть</i></b> навыками анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	Отсутствие навыков	Фрагментарное применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач	В целом успешное, но не систематическое применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач	Успешное и систематическое применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	Написание научной статьи
<b><i>31 (УК-2) Знать</i></b> методы научно-исследовательской деятельности	Отсутствие знаний	Фрагментарные представления о методах научно-исследовательской деятельности	Неполные представления о методах научно-исследовательской деятельности	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы представления о методах научно-исследовательской деятельности	Сформированные систематические представления о методах научно-исследовательской деятельности	Индивидуальное собеседование

<i>У1 (ОПК-1) Уметь</i> выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования	Отсутствии умений	Фрагментарное использование умения выбирать и использовать экспериментальные и расчетно-теоретические методы для решения научной задачи	В целом успешное, но не систематическое использование умения выбирать и использовать экспериментальные и расчетно-теоретические методы для решения научной задачи	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы использование умения выбирать и использовать экспериментальные и расчетно-теоретические методы для решения научной задачи	Сформированное умение выбирать и использовать экспериментальные и расчетно-теоретические методы для решения научной задачи	письменное решение задач
<i>З1 (ПК-5) Знать</i> Основные количественные соотношения моделей, описывающих электрохимические системы, процессы и явления	Отсутствии знаний	Отрывочные знания о некоторых соотношениях, непонимание физического смысла некоторых из них	Знание общего вида и смысла соотношений при отсутствии способности их применять для конкретных расчетов и оценок	Систематические представления об изученных в курсе моделях, но неспособность в ряде случаев их применить.	Цельная система представлений об изученных в курсе моделях и способность применить их для расчетов/оценок для разнообразных реальных систем.	Индивидуальное собеседование
<i>У1 (ПК-5) Уметь</i> выбирать экспериментальные методы и модели, необходимые для исследования конкретных электрохимических систем	Отсутствии умений	Неумение выбрать сочетание необходимого числа методов и моделей	В целом корректный выбор методов и моделей, но неумение выстроить последовательную схему их использования	Умение планировать процесс исследования, но недостаточное понимание взаимосвязи ряда методов и моделей	Умение планировать процесс исследования и интерпретировать результаты с учетом всех взаимосвязей используемых методов и моделей	письменное решение задач