

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета,
Акад. РАН, профессор



/В.В. Лунин/

«27» февраля 2017 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)
Кинетика реакций гетерогенного переноса электрона

Уровень высшего образования:
Специалитет

Направление подготовки (специальность):
04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Направленность (профиль) ОПОП:
Электрохимия

Форма обучения:
очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методической комиссией факультета
(протокол №1 от 27.01.2017)

Москва 2017

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки / специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» (программа специалитета), утвержденного приказом МГУ от 22 июля 2011 года № 729 (в редакции приказов МГУ от 22 ноября 2011 года № 1066, от 21 декабря 2011 года № 1228, от 30 декабря 2011 года № 1289, от 27 апреля 2012 года № 303, от 30 декабря 2016 года № 1671).

Год (годы) приема на обучение

2014/2015, 2015/2016, 2016/2017, 2017/2018, 2018/2019

1. Наименование дисциплины (модуля) **Кинетика реакций гетерогенного переноса электрона**
2. Уровень высшего образования – **специалитет.**
3. Направление подготовки: **04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.**
4. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП: вариативная часть ООП, блок ПД.
5. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников)

Компетенция	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
ОПК-1.С. Способность решать современные проблемы фундаментальной и прикладной химии, используя методологию научного подхода и систему фундаментальных химических понятий и законов	Знать: актуальные направления исследований в области современной электрохимии
ОПК-4.С. Способность создавать математические модели профессиональных задач, учитывать ограничения и границы применимости моделей, интерпретировать полученные математические результаты	Уметь: использовать основные феноменологические и теоретические соотношения для количественного описания наблюдаемых зависимостей характеристик растворов, межфазных границ и электродных процессов от параметров, варьирование которых возможно в эксперименте
ОПК-5.С. Способность использовать современные расчетно-теоретические методы изучения свойств веществ и процессов с их участием при решении профессиональных задач	Знать: общие принципы взаимосвязи феноменологических соотношений электрохимической кинетики с микроскопическим строением реакционных слоев и физическими моделями туннелирования электрона Уметь: использовать феноменологические и теоретические соотношения для интерпретации экспериментальных данных с учетом областей применимости этих соотношений и физического смысла используемых параметров
СПК-1.С. Способность использовать общие представления о природе явлений и процессов в электрохимических системах для решения задач профессиональной деятельности	Знать: фундаментальные основы электрохимии, включающие теорию электролитов, представления электрохимической термодинамики и модели, используемые в кинетике электродных процессов основные понятия и определения, используемые в электрохимии Знать: общие принципы взаимосвязи феноменологических соотно-

	<p>шений электрохимической кинетики с микроскопическим строением реакционных слоев и физическими моделями туннелирования электрона</p> <p>Знать: основы методов исследования межфазных границ и кинетики электродных процессов</p> <p>Знать: особенности современных электрохимических технологий, применяемых в промышленности и энергетике</p> <p>Уметь: использовать основные феноменологические и теоретические соотношения для количественного описания наблюдаемых зависимостей характеристик растворов, межфазных границ и электродных процессов от параметров, варьирование которых возможно в эксперименте</p> <p>Уметь: использовать феноменологические и теоретические соотношения для интерпретации экспериментальных данных с учетом областей применимости этих соотношений и физического смысла используемых параметров</p> <p>Уметь: применять полученные знания при решении практических задач в области прикладной электрохимии</p>
<p>СПК-4.С. Способность планировать, организовывать и проводить электрохимический эксперимент, корректно обрабатывать его результаты</p>	<p>Знать: принципы выбора методик проведения экспериментального исследования электрохимических явлений и процессов</p> <p>Знать: устройство и принцип действия современных электрохимических приборов</p> <p>Уметь: обосновать выбор метода экспериментальной проверки основных положений применяемой модели</p> <p>Уметь: анализировать и интерпретировать полученные экспериментальные данные</p>

6. Объем дисциплины 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 (модуля) составляет 4 зачетные единицы, всего 144 часа, из которых 78 часов составляет контактная работа студента с преподавателем (36 часов - занятия лекционного типа, 36 часов – занятия семинарского типа, 2 часа – групповые консультации, 4 часа - промежуточная аттестация), 66 часов составляет самостоятельная работа студента.

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

Обучающийся должен

Знать: основные сведения о кинетике электродных процессов в рамках общего курса физической химии

Уметь: проводить расчеты и оценки ключевых физико-химических величин

Владеть: навыками работы со справочной литературой

8. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам.

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, промежуточной аттестации	Всего	Выполнение домашних заданий	Подготовка рефератов и т.п.	Всего
Раздел 1. Диффузионная кинетика	38	12	14				26	12		12

Тема 1. Кинетика электродных процессов в условиях замедленной диффузии – стационарная диффузия, вращающийся дисковый электрод	14	4	6				10	4		4
Тема 2. Кинетика электродных процессов в условиях замедленной диффузии – нестационарная диффузия, полярография и вольтамперометрия	14	4	6				10	4		4
Тема 3. Кинетика электродных процессов на микроэлектродах	10	4	2				6	4		4
Раздел 2. Кинетика стадии переноса электрона	40	14	14				28	12		12
Тема 1. Феноменологические описания зависимости скорости электродного процесса от потенциала, температуры и состава раствора	16	6	6				12	4		4
Тема 2. Неадиабатические реакции переноса электрона. Зависимость скорости от диэлектрических свойств растворителя	12	4	4				8	4		4
Тема 3. Адиабатические реакции	12	4	4				8	4		4

переноса электрона. Зависимость скорости от динамики растворителя										
Раздел 3. Кинетика многостадийных электродных процессов	24	10	8				18	6		6
Тема 1. Процессы последовательного переноса двух и более электронов. Растворение металлов	14	6	4				10	4		4
Тема 2. Процессы, осложненные химическими стадиями Органическая электрохимия	10	4	4				8	2		2
Промежуточная аттестация <u>экзамен</u>	42			2		4	6	36		36
Итого	144	36	36	2		4	78	66		66

9. Образовательные технологии:

- применение компьютерных симуляторов, обработка данных на компьютерах, использование компьютерных программ, управляющих приборами;
- использование средств дистанционного сопровождения учебного процесса;
- преподавание дисциплин в форме авторских курсов по программам, составленным на основе результатов исследований научных школ МГУ.

10. Учебно-методические материалы для самостоятельной работы по дисциплине (модулю):

Самостоятельная работа проводится в соответствии с заданиями, получаемыми студентами во время лекций и семинарских занятий. Самостоятельная работа студентов обеспечивается доступом к сети Интернет и базам данных. Методические указания к самостоятельной работе расположены на сайте кафедры <http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/index.php/specialitet/>

11. Ресурсное обеспечение:

- Перечень основной и вспомогательной учебной литературы ко всему курсу

Основная литература

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1987.
2. Электродные процессы в растворах органических соединений / Под ред. Б.Б. Дамаскина, М.: Изд-во МГУ, 1985.
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.-Л.: Химия, 1967.
4. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.
5. Kuznetsov A.M., Ulstrup J. Electron transfer in chemistry and biology. An introduction to the theory. Chichester: John Wiley & Sons, 1998

Дополнительная литература

1. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967.
 2. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. N.Y.: John Wiley, 2001.
 3. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика химических реакций в полярных растворителях. Итоги науки и техники, сер. Физическая химия, кинетика, Т.2, М.: ВИНТИ, 1973, С.5
 4. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах. Итоги науки и техники, сер. Кинетика и катализ, Т.5, М.: ВИНТИ, 1978, С.5
 5. Герман Э.Д., Кузнецов А.М. Кинетика жидкофазных реакций переноса заряда. Итоги науки и техники, сер. Кинетика и катализ, Т.20, М.: ВИНТИ, 1990, С.3.
- Материально-техническое обеспечение: специальных требований нет, занятия проводятся в обычной аудитории, оснащенной доской и мелом (маркерами)

12. Язык преподавания – русский

13. Преподаватели:

Цирлина Галина Александровна, профессор, д.х.н.

Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

Образцы оценочных средств для текущего контроля усвоения материала и промежуточной аттестации - экзамена. На экзамене проверяется достижение промежуточных индикаторов компетенций, перечисленных в п.5.

Вопросы к экзамену

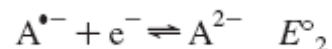
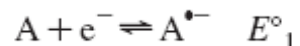
1. Сформулируйте приближения, вводимые при использовании вращающегося дискового электрода для исследования нанесенных на его поверхность дисперсных электродных композиций. Предложите приемы экспериментального тестирования отклонений от теории Левича для плоского электрода.
2. Сформулируйте алгоритм обработки полярографических данных для разбавленных растворов, обеспечивающий корректный учет вкладов тока заряжения. Предложите тесты для экспериментальной проверки корректности такого алгоритма.
3. Дайте сравнительную оценку толщин диффузионных слоев при измерениях в режиме вольтамперометрии на неподвижном электроде и в стационарном режиме на вращающемся дисковом электроде (для предложенных величин параметров).
4. Сформулируйте причины нелинейности исправленных тафелевских зависимостей. Предложите способы экспериментального выявления доминирующей причины такой нелинейности.
5. Оцените величины внутри- и внешнесферной энергий реорганизации для предложенного реагента (справочные данные предоставляются).
6. Сравните динамический и статический эффекты растворителя для предложенной адиабатической реакции в ацетонитриле и пропиленкарбонате.

Примеры контрольных заданий и задач для экзамена

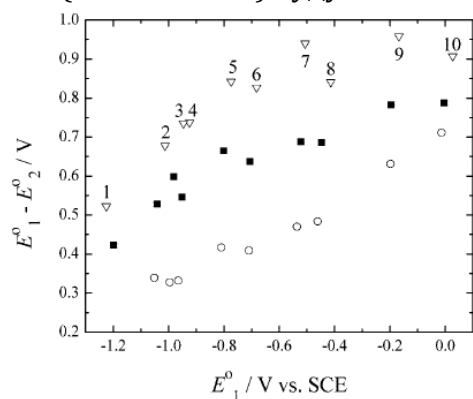
1. При какой скорости вращения дискового электрода с видимой поверхностью 1 мм^2 предельный диффузионный ток восстановления вещества Ox (при его постоянной концентрации) окажется равным полярографическому предельному диффузионному току, измеренному в таком же растворе на капилляре с периодом капания 10 с и скоростью вытекания ртути 1 мг/с ? Температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$, коэффициент диффузии Ox в водном растворе $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Динамическая вязкость раствора равна $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, а плотность раствора составляет 1.00 г/см^3 .

2. Получите выражение для зависимости скорости электродного процесса от концентрации электролита фона при постоянном заряде поверхности электрода, учитывая возможность одноступенчатой ионной ассоциации реагента с ионами электролита фона (введите в качестве параметра константу ассоциации). Сопоставьте результаты для случаев (а) восстановления аниона на отрицательно заряженной поверхности и (б) восстановление аниона на положительно заряженной поверхности. При каких условиях результат не зависит от строения заряженной межфазной границы?

3. Двухстадийные превращения многих хинонов включают две обратимых последовательных стадии, для которых из эксперимента легко определяются формальные потенциалы E° :

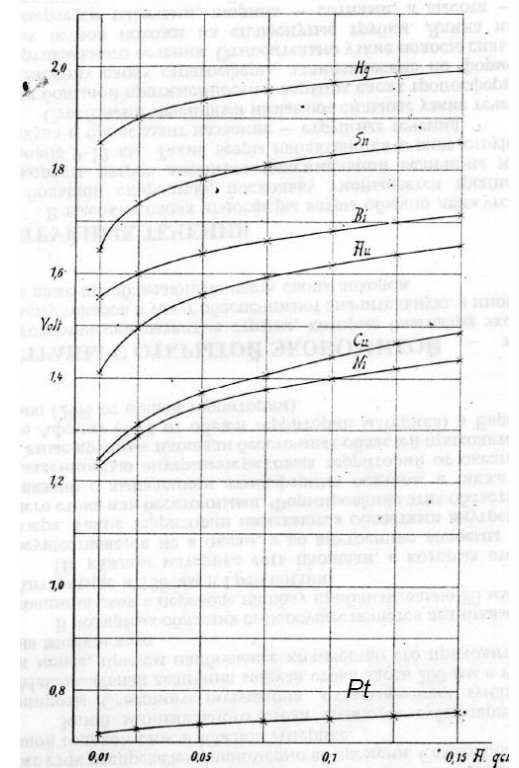


Ниже приведены такие данные для трех растворителей и десятка хинонов. Какие отклонения в поведении реальных систем от модели Борна выявляют эти данные? Какие физически обоснованные поправки к этой модели можно предложить, чтобы ослабить отклонения? Как (качественно) будут изменяться анализируемые величины потенциалов с ростом температуры?



different solvents: Triangles: DMF; full squares: acetonitrile; circles: propylene carbonate. 1: 1,4-diamino-9,10-anthraquinone; 2: 1-amino-9,10-anthraquinone; 3: 2-methyl-9,10-anthraquinone; 4: 9,10-anthraquinone; 5: 2-methyl-1,4-naphthoquinone; 6: 1,4-naphthoquinone; 7: 1,4-benzoquinone; 8: 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone; 9: 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone; 10: 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone.

4. На рисунке представлены данные из работы Тафеля (1905) по выделению водорода на разных металлах. (Потенциал – в шкале обратимого водородного электрода. Ток – в условных единицах шкалы гальванометра). Определите отношения токов обмена для разных металлов.



5. Реагент – анион, который можно аппроксимировать сферической частицей с радиусом 0.2 нм. Его восстановление происходит на вращающемся дисковом электроде в водном растворе с добавкой 1 мМ поверхностно-неактивного 1,1-электролита. Внутрисферная энергия реорганизации составляет 1.4 эВ. Равновесный потенциал - +1.3 В в приведенной шкале (относительно п.н.з. электрода). Трансмиссионный коэффициент при локализации на внешней плоскости Гельмгольца – 0.001, толщина реакционного слоя – 0.1 нм, эффективная частота растворителя – 10^{13} с^{-1} . Коэффициент диффузии – $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. При какой скорости вращения диска на наблюдаемой кривой появится минимум тока?
6. Дайте прогноз изменения скорости процесса электровосстановления хинона и соответствующего анион-радикала при переходе от ацетонитрила к пропиленкарбонату. На сколько изменится результат прогноза, если использовать в качестве реагента молекулу хинона с двумя бутильными заместителями?

Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

Шкала оценивания знаний, умений и навыков является единой для всех дисциплин (приведена в таблице ниже)

ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)

Оценка Результат	2	3	4	5
Знания	Отсутствие знаний	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Сформированные систематические знания
Умения	Отсутствие умений	В целом успешное, но не систематическое умение	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение (допускает неточности не принципиального характера)	Успешное и систематическое умение
Навыки (владения)	Отсутствие навыков	Наличие отдельных навыков	В целом, сформированные навыки, но не в активной форме	Сформированные навыки, применяемые при решении задач

РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)	ФОРМА ОЦЕНИВА- НИЯ
<p>Знать: актуальные направления исследований в области современной электрохимии</p> <p>Знать: общие принципы взаимосвязи феноменологических соотношений электрохимической кинетики с микроскопическим строением реакционных слоев и физическими моделями туннелирования электрона</p> <p>Знать: фундаментальные основы электрохимии, включающие теорию электролитов, представления электрохимической термодинамики и модели, используемые в кинетике электродных процессов основные понятия и определения, используемые в электрохимии</p> <p>Знать: общие принципы взаимосвязи феноменологических соотношений электрохимической кинетики с микроскопическим строением реакционных слоев и физическими моделями туннелирования электрона</p> <p>Знать: основы методов исследования межфазных границ и кинетики электродных процессов</p> <p>Знать: особенности современных электрохимических технологий, применяемых в промышленности и энергетике</p> <p>Знать: принципы выбора методик проведения экспериментального исследования электрохимических явлений и процессов</p> <p>Знать: устройство и принцип действия современных электрохимических приборов</p>	<p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене</p>
<p>Уметь: использовать основные феноменологические и теоретические соотношения для количественного описания наблюдаемых зависимостей характеристик растворов, межфазных границ и электродных процессов от параметров, варьирование которых возможно в эксперименте</p> <p>Уметь: использовать феноменологические и теоретические соотношения для интерпретации эксперимен-</p>	<p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене</p>

тальных данных с учетом областей применимости этих соотношений и физического смысла используемых параметров

Уметь: использовать основные феноменологические и теоретические соотношения для количественного описания наблюдаемых зависимостей характеристик растворов, межфазных границ и электродных процессов от параметров, варьирование которых возможно в эксперименте

Уметь: использовать феноменологические и теоретические соотношения для интерпретации экспериментальных данных с учетом областей применимости этих соотношений и физического смысла используемых параметров

Уметь: применять полученные знания при решении практических задач в области прикладной электрохимии

Уметь: обосновать выбор метода экспериментальной проверки основных положений применяемой модели

Уметь: анализировать и интерпретировать полученные экспериментальные данные