

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

УТВЕРЖДАЮ
Декан Химического
факультета, академик



РАН, профессор,
/С.Н. Калмыков/

«30» августа 2022 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

направленной на подготовку к сдаче кандидатского экзамена по специальности

Электрохимия
Electrochemistry

Уровень высшего образования:

Программа подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре
(104-01-00-146-хн)

Москва 2022

1. Краткая аннотация:

Название дисциплины: Электрохимия (Electrochemistry)

Цель изучения дисциплины – углубленное изучение закономерностей адсорбции на заряженных межфазных границах и кинетики процессов гетерогенного переноса электрона, в том числе осложненных участием адсорбированных реагентов и интермедиатов (электрокатализ) и транспортом атомов или ионов в объеме электродного материала (электрохимическая интеркаляция), а также подготовка аспиранта к успешной сдаче кандидатского минимума по специальности.

2. Уровень высшего образования – подготовка кадров высшей квалификации.

3. Научная специальность: **1.4.6** Электрохимия, область науки: 1. Естественные науки.

4. Место дисциплины (модуля) в структуре Программы аспирантуры: Дисциплины (модули), направленные на подготовку к кандидатским экзаменам - курс по специальности (для сдачи канд. минимума), может быть прослушана аспирантами в качестве факультативного курса.

5. Объем дисциплины (модуля) составляет 3 зачетные единицы, всего 108 часов, из которых 70 часов составляет контактная работа аспиранта с преподавателем (36 часов занятия лекционного типа, 22 часа семинарского типа, 10 часов групповые консультации, 2 часа мероприятия текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации), 38 часов составляет самостоятельная работа аспиранта.

6. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия: на предыдущих уровнях высшего образования должны быть освоены общие курсы:

- 1) «Физическая химия»,
- 2) «Электрохимия»,
- 3) «Кристаллохимия».

7. 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 (во взаимодействии с преподавателем), часы из них				Самостоятельная работа обучающегося, часы, из них		
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Групповые консультации и	Занятия, направленные на проведение текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации	Всего	Выполнение домашних заданий	Всего
Раздел 1. Строение заряженных межфазных границ (п.3,9,14 Паспорта специальности)	20	6	4	2		12	8	8
Раздел 2. Реакции, лимитируемые стадией транспорта реагентов к межфазной границе (п.1,2, 4,5 Паспорта специальности)	22	8	4	2		14	8	8
Раздел 3. Реакции, лимитируемые стадией переноса электрона на межфазной границе (п.4,5 Паспорта специальности)	24	8	6	2		16	8	8
Раздел 4. Многостадийные электродные реакции (п.5,6,7, 8 Паспорта специальности)	22	8	4	2		14	8	8
Раздел 5. Перенос электрона в искусственно сконструированных системах (п.6, 7, 11, 12, 13 Паспорта специальности)	18	6	4	2		12	6	6
Промежуточная аттестация <i>зачет</i>	2				2	2		
ИТОГО:	108	36	22	10	2	70	38	38

8. Образовательные 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, принадлежащими к школе МГУ.

9. Учебно-методические материалы для самостоятельной работы по дисциплине (модулю): Аспирантам предоставляется программа курса, план занятий и задания для самостоятельной работы, презентации к лекционным занятиям. По теме каждой лекции указывается материал в источниках из списков основной и вспомогательной литературы. Презентации лекций, а также вспомогательный материал для самостоятельной работы доступен аспирантам на сайте <http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prg5.htm>

10. Ресурсное обеспечение:

Основная литература:

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика. — М.: Химия, 1967.
2. Кришталек 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; третье издание — СПб.: Лань, 2015.

Дополнительная литература:

1. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. — Л.: Химия, 1985.
2. Галус 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.

Интернет-ресурсы:

- Учебные материалы (презентации лекций, также методические указания к самостоятельной работе) расположены на сайте <http://www.elch.chem.msu.ru/>
- Электронная библиотека РФФИ <http://elibrary.ru/defaultx.asp>
- Доступ к коллекциям книг и журналов издательства “Elsevier”. <http://www.sciencedirect.com/>
- Доступ к коллекциям книг и журналов издательства “Springer”. <http://www.springerlink.com>
- Доступ к коллекциям журналов издательства “American Chemical Society (ACS)”. <http://www.pubs.acs.org>
- Доступ к коллекциям журналов издательства “The Royal Society of Chemistry”. <http://pubs.rsc.org/>
- 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.

11. Язык преподавания – русский

12. Преподаватели:

д.х.н., профессор, Цирлина Галина Александровна, tsir@elch.chem.msu.ru

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

Примеры задач к зачету:

1. При какой скорости вращения дискового электрода с видимой поверхностью 1 см^2 предельный диффузионный ток восстановления вещества Ох (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 комнатная, коэффициент диффузии в водном растворе $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.
2. Сопоставьте ход тафельских зависимостей (в координатах ток-потенциал и ток-перенапряжение) для восстановления иона гидроксония (первая стадия катодного выделения водорода) при pH 1 и 3 при постоянной ионной силе растворов (кислота с добавкой индифферентного электролита). Предполагайте, что коэффициент переноса равен 0.5.
3. Оцените ошибку, вносимую при расчете скорости стадии переноса электрона по уравнению для смешанного тока в условиях стационарной диффузии, и соответствующие ошибки в определении тафельского 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.
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 ^b [$\text{\AA}^2/\text{molecule}$]	contact angle ^c [deg]	capacitance [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$]
C ₈ SH	77 ± 8 (30)	20.8		
C ₉ SH	70 ± 10 (30)	22.9	112 ± 4	1.30 ± 0.10 (10)
C ₁₀ SH	73 ± 9 (30)	21.9	112 ± 4	1.25 ± 0.08 (10)
C ₁₂ SH	79 ± 8 (150)	20.3	114 ± 4	1.04 ± 0.05 (30)
C ₁₄ SH	70 ± 12 (30)	22.9	114 ± 4	0.90 ± 0.09 (8)
C ₁₆ SH			116 ± 4	0.80 ± 0.10 (10)
C ₁₈ SH	80 ± 10 (30)	20.0	120 ± 8	0.74 ± 0.06 (10)

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

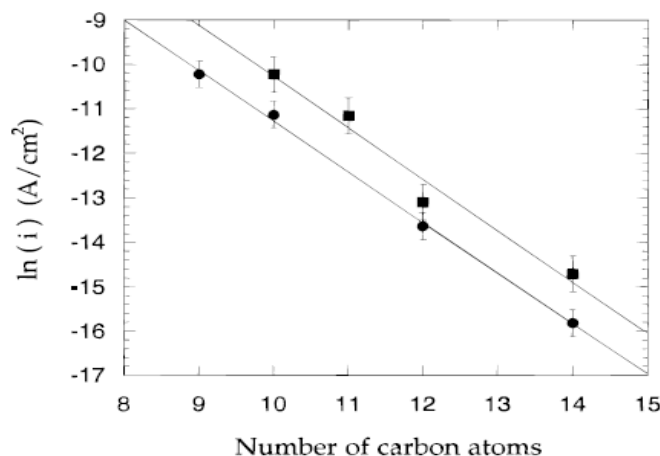


Figure 6. Plots of the logarithm of the tunneling current density vs number of the alkanethiolate chain carbon atoms recorded at -0.65 V at the HMDE coated with the ω -hydroxyalkanethiolate (square symbols) and alkanethiolate monolayers (closed circles) in a $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$,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

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

a) 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} c^{-1} .

- в том же растворе,

- в растворах 0.05 и 0.0005 М КСl при том же заряде электрода.

b) 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?

c) Сравните приведенные выше данные для ртути с аналогичными для грани Au(210), модифицированной аналогичными тиольными слоями (L.V. Protsailoand, W.R. Fawcett, // *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3497–3505). Эти данные получены при той же концентрации реагента в растворе 0.1 М NaClO₄ и представлены в форме зависимости гетерогенной константы скорости от перенапряжения.

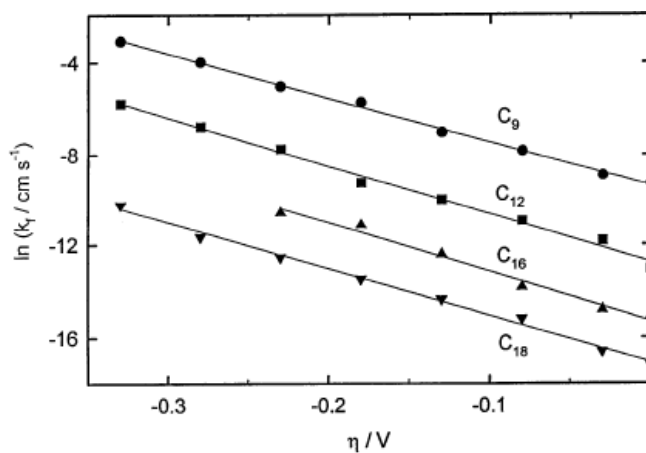


Fig. 7. Plot of the logarithm of the rate constant for reduction of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ at Au (210) modified by a SAM consisting of an alkanethiol with chain length corresponding to C₉ (●), C₁₂ (■), C₁₆ (▲), and C₁₈ (◆).

Какие обнаруживаются различия и каковы могут быть их причины?

Примеры вопросов к зачету:

1. Какие компоненты электролита фона влияют на кинетику стадии замедленного разряда иона гидроксония на отрицательно заряженной поверхности?
2. Как зависят от энергии адсорбции атома водорода скорости стадии замедленного разряда иона гидроксония и стадии рекомбинации?
3. Как связано соотношение скоростей процессов на дисковом и кольцевом электродах при восстановлении кислорода со скоростями отдельных стадий этого процесса?
4. Как связана ширина гистерезиса при окислении метанола на платине в потенциодинамическом режиме с энергиями адсорбции наиболее прочно связанных адсорбированных интермедиатов?
5. Какие адсорбаты образуются на промежуточных стадиях восстановления диоксида углерода и как на их превращения влияет катионный состав электролита фона?
6. Какие характеристики биметаллических систем влияют на эффективность бифункционального катализа в реакциях электрокаталитического окисления органических веществ?
7. Как зависит скорость одноэлектронного восстановления органического реагента от природы растворителя?
8. Как зависит скорость процесса, протекающего в режиме смешанной кинетики, от фактора шероховатости поверхности электрода?
9. Как зависит скорость процесса, протекающего в диффузионном режиме, от размера островков слоя, блокирующего половину поверхности?
10. Как различаются скорости одного и того же процесса, протекающего в диффузионном режиме на вращающемся дисковом электроде, функционирующем в условиях ламинарного и турбулентного потоков?

Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

Зачет проходит по билетам, включающим 3 вопроса. Уровень знаний аспиранта по каждому вопросу оценивается на «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно». В случае если на все вопросы был дан ответ, оцененный не ниже чем «удовлетворительно», аспирант получает общую оценку «зачтено».

ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)				
Оценка Результат	Незачёт (2)	Зачёт (3)	Зачёт (4)	Зачёт (5)
Знания	Отсутствие базовых знаний о современных концепциях и законах электрохимии	Общие, но неглубокие знания о современных концепциях и законах электрохимии, содержащие пробелы	Общие, но не структурированные знания о современных концепциях и законах электрохимии	Сформированные систематические знания о современных концепциях и законах электрохимии
Умения	Отсутствие умения применять знания о современном состоянии электрохимии для решения научных задач	В целом успешное, но не систематическое умение применять знания о современном состоянии электрохимии для решения научных задач	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение применять знания о современном состоянии электрохимии для решения научных задач (допускает неточности не принципиального характера)	Успешное и систематическое умение применять знания о современном состоянии электрохимии для решения научных задач
Навыки(владения)	Отсутствие навыков применения знаний о электрохимических процессах	Наличие навыков применения знаний о электрохимических процессах, не всегда верно используемых	В целом, сформированные навыки применения знаний о электрохимических процессах, но не в активной форме	Сформированные навыки применения знаний о электрохимических процессах