

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
и образовательным инновациям



О.Г. Прохоренко

«30» июня 2023 г.

Регистрационный № УД-13261/уч.



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебная программа учреждения образования
по учебной дисциплине для специальности:

1-31 05 01 Химия (по направлениям)

1-31 05 01-01 Химия (научно-производственная деятельность)

1-31 05 01-03 Химия (фармацевтическая деятельность)

1-31 05 02 Химия лекарственных соединений

1-31 05 03 Химия высоких энергий

1-31 05 04 Фундаментальная химия

2023 г.

Учебная программа составлена на основе образовательных стандартов ОСВО 1-31 05 01-2021, ОСВО 1-31 05 02-2021, ОСВО 1-31 05 03-2021, ОСВО 1-31 05 04-2021, учебных планов специальностей G-31-1-005/уч, G-31-1-007/уч, G-31-1-008/уч, G-31-1-009/уч и G-31-1-010/уч, утвержденных 25.05.2021.

СОСТАВИТЕЛИ:

Е.А.Стрельцов, заведующий кафедрой электрохимии химического факультета Белорусского государственного университета, доктор химических наук, профессор;

Г.А.Рагойша, доцент кафедры электрохимии химического факультета Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент;

А.С.Боковец, аспирант кафедры электрохимии химического факультета Белорусского государственного университета.

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Кулак А.И., директор ИОНХ НАН Беларуси, академик НАН Беларуси, д.х.н., профессор.

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой электрохимии БГУ

(протокол № 15 от 15.06.2023);

Научно-методическим советом БГУ

(протокол № 9 от 29.06.2023)

Заведующий кафедрой



Е.А.Стрельцов

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Цель учебной дисциплины «Электрохимические методы анализа» – сформировать понимание принципиальных основ, теоретической базы, возможностей и ограничений методов анализа, использующих электрохимические явления и исследующих электрохимические объекты; научиться применять электрохимическое оборудование и использовать электрохимические методы анализа для решения научных и практических задач; развить умение интерпретировать и грамотно оценивать результаты электрохимического эксперимента.

Задачи учебной дисциплины:

1. Познакомить студентов с базовыми электрохимическими и физическими методами исследований электрохимических объектов.
2. Сформировать у студентов четкое представление о круге задач, решаемых с использованием электрохимических методов, об их возможностях и ограничениях.

Место учебной дисциплины. В системе подготовки специалиста с высшим образованием учебная дисциплина относится к модулю «Аналитическая химия: физико-химические методы» компонента учреждения высшего образования.

Учебная программа составлена с учетом межпредметных связей и программ по дисциплинам: «Электрохимия», «Инструментальные и хроматографические методы анализа», «Физическая химия», «Неорганическая химия».

Требования к компетенциям

Освоение учебной дисциплины «Электрохимические методы анализа» должно обеспечить формирование следующей специализированной компетенции:

СК. Выбирать с учетом теоретических представлений оптимальный и наиболее эффективный метод определения состава анализируемого объекта и осуществлять анализ с использованием физико-химических методов (хроматографических, оптических, спектроскопических, потенциометрических, электрохимических), включая пробоотбор, пробоподготовку, стадии разделения и концентрирования.

В результате освоения учебной дисциплины студент должен:

знать:

- принцип использования трехэлектродной схемы электрохимической поляризации, обеспечивающей управление потенциалом электрода;
- основные варианты использования потенциостатического, потенциодинамического, гальваностатического и гальванодинамического режимов поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии;
- характер практических и научных задач, решаемых с помощью методов вольтамперометрии, хроноамперо- и хронопотенциометрии, импедансной спектроскопии, а также методов электрохимической сканирующей зондовой микроскопии и электрохимической кварцевой микрогравиметрии;

уметь:

- корректно провести простейший электрохимический эксперимент, связанный с получением и анализом вольтамперограмм, хроноамперограмм, хронопотенциограмм и спектров импеданса на различных типах рабочих электродов (металлы, графит, стеклоуглерод, полупроводники, пленки и наноструктуры на проводящих подложках и др.);
- подбирать электроды, электролиты, типы электрохимических ячеек для изучения неорганических и органических объектов;
- работать с ресурсами глобальной компьютерной сети при решении электрохимических задач;

владеть:

- электрохимическими методами исследований для решения научно-исследовательских и практических электроаналитических задач.

Структура учебной дисциплины

Дисциплина изучается в 5 (направление «химия») и 6 семестре (направление «фундаментальная химия», «химия высоких энергий», «химия лекарственных соединений»). Всего на изучение учебной дисциплины «Электрохимические методы анализа» отведено:

– в очной форме получения высшего образования: 94 часа, в том числе 36 аудиторных часов, из них: лекции – 18 часов, практические занятия – 6 часов, лабораторные занятия – 8 часов, управляемая самостоятельная работа – 4 часа.

Трудоемкость учебной дисциплины составляет 3 зачетные единицы.

Форма промежуточной аттестации – зачет.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

Тема 1. Общие вопросы электрохимического анализа на постоянном и переменном токе.

Задачи электрохимического анализа. Качественный и количественный анализ, электрохимическая характеристика материалов и процессов. Измерение и контроль интенсивных и экстенсивных параметров в электрохимических системах. Потенциал электрода и напряжение в двухэлектродной системе. Контроль потенциала и измерение плотности тока в трехэлектродной системе. Измерение удельной площади поверхности электродов. Типы электрохимических ячеек. Используемые материалы, устройства и приборы.

Тема 2. Временные зависимости тока, потенциала и заряда в электрохимических методах анализа.

Хроноамперометрия. Уравнение Коттрелла для планарного электрода и его ограничения. Уравнение Коттрелла для сферического электрода. Диффузионно-контролируемые процессы на поверхности ультрамикроэлектродов. Хроноамперометрия на электродах с плоской и сферической поверхностью. Ультрамикроэлектроды. Исследование процессов нуклеации твердой фазы методом хроноамперометрии.

Хронопотенциометрия. Интерпретация хронопотенциограмм. Характеризация электродных материалов для химических источников тока. Хронокулонометрия. Уравнение Ансона.

Тема 3. Вольтамперометрия.

Стационарная вольтамперометрия и методы потенциодинамической вольтамперометрии. Вольтамперометрия в системах с обратимыми и необратимыми реакциями. Понятия химической, термодинамической и электрохимической обратимости. Исследование систем с протекающими сопряженными электрохимическими и химическими реакциями методом циклической вольтамперометрии. Вольтамперометрия с принудительным массопереносом. Вращающийся дисковый электрод.

Вольтамперометрия на полупроводниковых электродах. Вольтамперометрия в системах с поверхностно-ограниченными реакциями. Комбинированные методы с электрохимическим контролем: кварцевая микрогравиметрия, *operando* спектроскопия комбинационного рассеяния света и оптического поглощения, электрохимическая зондовая микроскопия.

Тема 4. Методы переменного тока.

Разделение электрических откликов разных объектов (процессов и структур) в электрохимической системе методами постоянного тока. Ограничения методов постоянного тока и преимущества исследования электрохимических систем на переменном токе. Концепция электрохимического импеданса. Адмиттанс и иммитанс. Активный и реактивный импеданс, использование комплексных чисел для представления импеданса. Частотные зависимости импеданса. Диаграммы Найквиста и Боде. Моделирование объектов в электрохимических системах элементами электрических цепей (емкость двойного электрического слоя на межфазной границе, сопротивление межфазного переноса заряда, импеданс диффузии, псевдоемкость, емкость области пространственного заряда на поверхности полупроводникового электрода).

Эквивалентные электрические схемы электрохимических цепей и электродных систем. Характеризация импеданса отдельной электродной системы в электрической цепи, включающей два электрода. Получение, расчет и анализ спектров импеданса.

Электрохимическая импедансная спектроскопия стационарных и нестационарных объектов. Потенциодинамическая электрохимическая импедансная спектроскопия. Потенциодинамические профили параметров, характеризующих составляющие электрохимического отклика, их использование в исследовании электрохимической адсорбции, поверхностно-ограниченных реакций и адатомных слоев на поверхности электродов.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Очная форма получения высшего образования с применением дистанционных образовательных технологий (ДОТ)

Номер раздела,	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов					Количество часов УСР	Формы контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия	Иное		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Общие вопросы электрохимического анализа на постоянном и переменном токе	2						Устный опрос. Диагностика начальных знаний
2	Временные зависимости тока, потенциала и заряда в электрохимических методах анализа	2			4			Устный и письменный опрос. Отчет по лабораторной работе.
3	Вольтамперометрия	4	2		4		2	Отчет по лабораторной работе. Проверка выполнения заданий средствами электронной образовательной платформы образовательного портала БГУ (LMS Moodle).
4	Методы переменного тока	10	4				2	Проверка выполнения заданий средствами электронной образовательной платформы образовательного портала БГУ (LMS Moodle).

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Перечень основной литературы

1. Стрельцов, Е. А. Электрохимия полупроводников: учеб. пособие для студ. учреждений высш. образования по химическим спец. / Е. А. Стрельцов. - Минск: БГУ, 2012. – 159 с.
2. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: учеб. пособие для студ., обуч. по напр. подготовки "Химия" / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – Изд. 3-е, испр. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2022. – 672 с.
3. Методы и достижения современной аналитической химии: учебник (учебное пособие) / [Г. К. Будников и др.]; под ред. В. И. Вершинина. – Изд. 2-е, стер. – Санкт-Петербург; Москва; Краснодар : Лань, 2021. – 587 с.

Перечень дополнительной литературы

1. Bard, A. J. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications / A. J. Bard, L.R. Faulkner. - New York: Wiley, 2001. – 856 p.
2. Compton, R.G. Understanding Voltammetry / R.G. Compton, C.E. Banks. – 3rd edition. – New Jersey: World Scientific, 2018. – 439 p.
3. Compton, R.G. Understanding Voltammetry: Problems and Solutions / R.G. Compton, C. Batchelor-McAuley, E.J.F. Dickinson. – World Scientific, 2012. – 251 p.
4. Электрохимия / Ф. Миомандр [и др.] ; пер. с фр. В. Н. Грасевича под ред. Ю. Д. Гамбурга, В. А. Сафонова. - Москва : Техносфера, 2008. - 360 с.
5. Рагойша, Г.А. Электронные ресурсы по теме «Потенциодинамическая электрохимическая импедансная спектроскопия» / Г.А. Рагойша. – Режим доступа: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/>
6. Orazem, M. E. Electrochemical Impedance Spectroscopy/ М. Е. Orazem, В. Tribollet. – Wiley, 2017. – 768 p.
7. Lasia, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications / A. Lasia. – Springer, 2014. – 367 p.

Электронные издания

8. Bondarenko, A.S. EIS Spectrum Analyser [компьютерная программа для расчета и анализа спектров электрохимического импеданса с руководством пользователя] / A.S. Bondarenko, G.A. Ragoisha. – Режим доступа: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>.

Перечень рекомендуемых средств диагностики и методика формирования итоговой отметки

Объектом диагностики компетенций студентов являются знания, умения, полученные ими в результате изучения учебной дисциплины. Выявление учебных достижений студентов осуществляется с помощью мероприятий текущего контроля и промежуточной аттестации.

Для диагностики компетенций могут использоваться следующие средства текущего контроля: опрос, контрольная работа *см. карту*, ответы на аудиторские практические упражнения, электронные отчеты по домашним практическим упражнениям; письменные отчеты по лабораторным работам. Формой промежуточной аттестации по дисциплине «Электрохимические методы анализа» учебным планом предусмотрен зачет.

Примерная тематика практических занятий

№ 1. *Вольтамперометрия систем, лимитированных скоростью диффузии* – Семинарское занятие проводится в компьютерном классе. Составление математической модели одноэлектронной электрохимической реакции, контролируемой массопереносом. Моделирование вольтамперограммы реакции, скорость которой лимитирована массопереносом, с использованием пакета программ Excel. Сравнение результата моделирования с вольтамперограммой, полученной студентами на лабораторном занятии. Подтверждение справедливости уравнения Рэндлса-Шевчика путем исследования влияния параметров модели на величину тока.

№ 2. *Элементы эквивалентной цепи в анализе спектров стационарного импеданса* – Семинарское занятие проводится в компьютерном классе. Обсуждение теоретических аспектов стационарного импеданса. Моделирование спектров импеданса различных электрических схем и представление спектров в координатах Найквиста и Боде, изучение влияния параметров эквивалентных схем на вид диаграмм Найквиста. Решение задач, связанных с анализом спектров импеданса стационарных систем базового уровня.

№ 3. *Эквивалентные схемы в анализе спектров стационарного импеданса* – Решение комплексных задач, связанных с анализом спектров импеданса стационарных и систем.

Примерная тематика лабораторных заданий

Лабораторное занятие № 1. *Циклическая вольтамперометрия* – Задание заключается в получении циклических вольтамперограмм в электролите, содержащем гексацианоферрат(II) калия или гексацианоферрат(III) калия, при разных скоростях изменения потенциала и определение коэффициента диффузии электроактивного иона по уравнению Рэндлса-Шевчика.

Лабораторное занятие № 2. *Хроноамперометрия* – Задание заключается в записи хроноамперограмм процесса окисления иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ или восстановления иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и определении коэффициентов диффузии по уравнению Коттрелла.

Лабораторное занятие № 3. *Вольтамперометрия с принудительной конвекцией* – Задание заключается в записи циклических вольтамперограмм на вращающемся дисковом платиновом электроде при разных скоростях вращения электрода и определении коэффициентов диффузии ионов по уравнению Левича.

Примерный перечень заданий для управляемой самостоятельной работы студентов

Тема 2 Вольтамперометрия. (2ч)

Решение задач, связанных с моделированием отклика при проведении электрохимического эксперимента.

Задание: смоделировать циклическую вольтамперограмму обратимой электрохимически-обратимой реакции адсорбции.

Форма контроля – проверка выполнения заданий средствами электронной образовательной платформы образовательного портала БГУ (LMS Moodle).

Тема 4. Методы переменного тока. (2ч)

Анализ объектов различной природы методом стационарной импедансной спектроскопии.

Задание: подобрать эквивалентную схему для анализа электрохимического объекта, согласно его описанию. Проанализировать предоставленный преподавателем спектр стационарного импеданса. Получить численные параметры эквивалентной схемы.

Форма контроля – проверка выполнения заданий средствами электронной образовательной платформы образовательного портала БГУ (LMS Moodle).

Описание инновационных подходов и методов к преподаванию учебной дисциплины

При организации образовательного процесса используется ***практико-ориентированный подход с анализом конкретных исследовательских задач (ситуаций)*** который предполагает:

- освоение содержания образовательной программы через решение практических исследовательских задач с использованием информационно-коммуникационных технологий;
- анализ ситуации, используя профессиональные знания, дополнительную литературу и иные источники;
- приобретение студентом знаний и умений для решения практических задач, ориентацию на генерирование идей;
- использованию процедур, способов оценивания, исследовательских практик, фиксирующих сформированность профессиональных компетенций.

Методические рекомендации по организации самостоятельной работы обучающихся

Для организации самостоятельной работы необходимо наличие методических указаний, электронных учебно-методических комплексов, в том числе представленных на образовательном портале, фондов оценочных средств, конкретных электронных информационных ресурсов, исходя из специфики организации самостоятельной работы по учебной дисциплине.

На освоение учебного материала в рамках УСР для специальностей общего высшего образования может отводиться до 20 % от аудиторных часов, выделенных на изучение соответствующей дисциплины (при необходимости до 40%); для углубленного высшего образования – до 50 % от аудиторных часов, выделенных на изучение соответствующей дисциплины; для заочной формы получения высшего образования и для образовательных программ дополнительного образования взрослых – обеспечить сопровождение ЭСО часов, выделенных на самостоятельную работу.

Управляемая самостоятельная работа проводится при использовании материалов и заданий, размещенных на электронном образовательном портале БГУ (LMS Moodle) и электронных ресурсов, разработанных авторами курса, размещенных в сети интернет. На управляемую аудиторную работу отводится

4 часа. Форма контроля – опрос, задания на электронной образовательной платформе.

Примерный перечень вопросов к зачету

1. Пассивные и активные измерения в электрохимическом эксперименте. Измерение потенциала электрода и тока в электрохимических системах.

2. Электроды сравнения, рабочие и вспомогательные электроды – материалы, виды. Подготовка поверхности электрода. Назначение трехэлектродных ячеек, капилляра Луггина и фонового электролита в вольтамперометрии.

3. Диффузия. Первый и второй законы Фика. Случаи стационарной и нестационарной диффузии. Графическое представление решений уравнений законов Фика.

4. Диффузионный слой. Толщина диффузионного слоя. Выражения для определения толщины диффузионного слоя.

5. Стационарная вольтамперометрия, форма вольтамперометрической волны, ее происхождение.

6. Потенциодинамическая вольтамперометрия. Форма потенциодинамической вольтамперограммы, зависимость величины тока в пике вольтамперограммы от скорости сканирования потенциала. Циклическая вольтамперометрия.

7. Понятия химической, термодинамической и электрохимической обратимости. Оценка обратимости реакции и ее вероятного механизма методом циклической вольтамперометрии. Уравнения для электрического тока в электрохимически «быстрых» и «медленных» реакциях.

8. Подпотенциальное осаждение металлов. Вольтамперометрия электрохимических поверхностно-ограниченных реакций. Оценка площади поверхности электрода электрохимическими методами.

9. Особенности вольтамперометрии на полупроводниковых электродах.

10. Вольтамперометрия на вращающемся дисковом электроде. Уравнение Левича.

11. Комбинированные электрохимические методы: электрохимическая кварцевая микрогравиметрия, сканирующая зондовая микроскопия, комбинирование циклической вольтамперометрии и спектроскопических методов исследования. *Operando* методы.

12. Хроноамперометрия. Уравнение Коттрелла.

13. Хронокулонометрия – возможности и ограничения метода.

14. Электрохимический импеданс. Частотные зависимости импеданса основных элементов электрохимических электрических цепей (конденсатора, резистора, элемента Варбурга, элемента постоянной фазы).

15. Спектры импеданса. Диаграммы Найквиста и Боде.

16. Представление объектов электрохимической системы (двойной электрический слой, межфазный перенос заряда в электрохимической реакции, диффузия электроактивных частиц) элементами электрической цепи. Эквивалентные электрические схемы электрохимических систем.

17. Прямая и обратная задачи электрохимической импедансной спектроскопии (получение спектров импеданса электрохимических объектов и нахождение их параметров из спектров импеданса).

18. Выбор эквивалентной схемы и критерии ее соответствия экспериментальным данным при анализе спектров электрохимического импеданса.

19. Потенциодинамическая электрохимическая импедансная спектроскопия.

ПРОТОКОЛ СОГЛАСОВАНИЯ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ УВО

Название учебной дисциплины, с которой требуется согласование	Название кафедры	Предложения об изменениях в содержании учебной программы учреждения высшего образования по учебной дисциплине	Решение, принятое кафедрой, разработавшей учебную программу (с указанием даты и номера протокола)

**ДОПОЛНЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ К УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЕ ПО
ИЗУЧАЕМОЙ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ**

на ____ / ____ учебный год

№ п/п	Дополнения и изменения	Основание

Учебная программа пересмотрена и одобрена на заседании кафедры
_____ (протокол № ____ от _____ 202_ г.)

Заведующий кафедрой
_____ Е.А.Стрельцов

УТВЕРЖДАЮ
Декан факультета
