

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)**

«Утверждаю»
и.о. директора ФИЦ ПХФ и МХ РАН
чл.-корр. РАН И.В. Ломоносов



ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

**(для осуществления приема на обучение
по образовательным программам высшего образования –
программам подготовки научных и научно-педагогических
кадров в аспирантуре)**

1.4.6. Электрохимия

Черноголовка 2023 г.

I. ОПИСАНИЕ ПРОГРАММЫ

Настоящая программа вступительного экзамена в аспирантуру по специальности 1.4.6. Электрохимия (по химическим наукам) предназначена для осуществления приема на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре и содержит основные темы и вопросы к экзамену, список основной и дополнительной литературы и критерии оценивания.

II. ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ И ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

Химическая термодинамика и химическая кинетика

1. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа. Первое начало термодинамики. Закон Гесса и его следствия. Тепловой эффект реакции. Теплоемкость при постоянном давлении и постоянном объеме. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.
2. Второе начало термодинамики. Энтропия как функция состояния системы. Обратимые и необратимые процессы. Связь энтропии со статическим весом. Зависимость энтропии от температуры. Третье начало термодинамики.
3. Свободная энергия системы. Максимальная работа и максимальная полезная работа. Условия самопроизвольности процесса. Условие термодинамического равновесия. Обратимые и необратимые процессы.
4. Связь свободной энергии с составом системы. Химический потенциал. Уравнение Гиббса-Дюгема. Константа равновесия. Связь константы равновесия со стандартной энергией Гиббса. Влияние температуры на константу равновесия.
5. Растворы. Количественная характеристика состава растворов. Растворимость. Термодинамические условия образования растворов. Условие равновесия между многокомпонентными фазами. Насыщенный раствор.
6. Идеальные растворы. Закон Рауля. Эбулиоскопия и криоскопия. Осмос. Активность. Коэффициент активности. Основные положения и ограничения теории Дебая-Хюккеля.
7. Свойства поверхности раздела фаз. Избыточная поверхностная энергия. Поверхностное натяжение. Адсорбция. Физическая и химическая адсорбция. Адсорбционная формула Гиббса. Адсорбция на твердых поверхностях. Изотермы адсорбции. Уравнение Ленгмюра. Полимолекулярная адсорбция. Уравнение БЭТ. Определение удельной поверхности.
8. Скорость химической реакции. Кинетическая кривая. Закон действующих масс. Порядок реакции и молекулярность. Кинетическое уравнение для моно- и бимолекулярных реакций. Необратимые реакции нулевого, первого и второго порядка. Способы определения порядка реакции.
9. Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и определение ее по экспериментальным данным.
10. Сложные химические реакции. Обратимые, параллельные и последовательные реакций. Метод квазистационарных концентраций (метод Боденштайна).
11. Теория активных столкновений и ее ограничения. Общее число двойных столкновений в газе. Константа скорости бимолекулярной реакции в газовой фазе. Мономолекулярные реакции в газе и жидкости.
12. Теория активированного комплекса (теория переходного состояния): исходные постулаты. Расчет предэкспоненциального множителя. Поверхность потенциальной энергии и расчет энергии активации. Поверхность потенциальной энергии химических реакций.
13. Гетерогенные реакции. Механизм гетерогенных реакций. Лимитирующая стадия. Диффузионно-контролируемые реакции. Реакции нуклеофильного и электрофильного замещения и присоединения.
14. Фотохимические реакции. Закон Эйнштейна. Квантовый выход.

15. Катализ и его разновидности. Образование промежуточных соединений при катализе. Понижение энергии активации при каталитической реакции. Принцип энергетического соответствия. Гомогенный катализ.
16. Гетерогенный катализ. Стадии гетерогенного катализа. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Роль процессов переноса в гетерогенном катализе. Представление об активных центрах в катализе.
17. Ферментативный катализ. Строение ферментов. Активность и избирательность действия. Кинетика и механизм ферментативных реакций. Ингибирование ферментативных реакций.

Электрохимическая термодинамика и кинетика

1. Растворы электролитов и неэлектролитов. Полярные и неполярные, протонируемые и непротонируемые растворители. Равновесие в растворах электролитов. Протолитическая теория кислот и оснований. Константа ионизации кислот. Константа основности. Ионное произведение воды, рН-растворов. Буферные растворы.
2. Электропроводность электролитов. Особые свойства протонов и гидроксид-ионов. Гротгусовский механизм проводимости. Способы определения электропроводности. Подвижность, коэффициент диффузии, числа переноса ионов.
3. Типы электролитов в электрохимических устройствах. Особенности и виды полимерных и твердых электролитов. Зависимость электропроводности от температуры.
4. Отличие электрохимических реакций от окислительно-восстановительных. Электродная потенциалопределяющая реакция. Катодная и анодная парциальная реакции. Гальвани-потенциал на границе электрод/электролит. Связь Гальвани-потенциала с поверхностными и Вольта-потенциалами. Электрохимический потенциал. Условие равновесия на границе электрод/электролит. Уравнение Нернста.
5. Электрохимическая цепь. Гальванический элемент и электролизер. Закон Фарадея и его применение для гальванического элемента и электролизера. Заряды электродов. Основная токообразующая реакция. ЭДС цепи. Связь ЭДС и изменения свободной энергии токообразующей реакции.
6. Понятие об электродном потенциале. Окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах. Определение стандартной ЭДС по таблице окислительно-восстановительных потенциалов. Стандартный водородный электрод.
7. Электроды сравнения. Основные требования к электродам сравнения. Редокс-электроды. Особенности электродов сравнения для использования в неводных электролитах, твердотельных потенциометрических устройствах.
8. Влияние рН и температуры на электродный потенциал. Особенности рН-зависимых реакций. Обратимый водородный электрод. Газовые электроды. Пористые электроды.
9. Понятие о поляризации электрода. Равновесный, стационарный и неравновесный потенциал электрода. Ток обмена. Виды поляризации. Напряжение гальванического элемента и электролизера. Классификация химических источников тока по принципу работы. Основные термодинамические характеристики химических источников тока.
10. Электрохимические цепи с переносом и без переноса. Диффузионный потенциал и его вклад в ЭДС. Способы уменьшения вклада диффузионного потенциала.
11. Формирование двойного электрического слоя. Электростатические и химические модели строения ДЭС. Описание емкости и падения потенциала на границе электрод/электролит в рамках моделей ДЭС без учета специфической адсорбции. Особенности описания ДЭС при специфической адсорбции ионов. Изотерма Фрумкина.
12. Стадии электродной окислительно-восстановительной реакции. Поляризационная (вольтамперная) кривая. Область диффузионного и кинетического контроля реакции. Движущие силы переноса ионов. Потоки конвекции, миграции, диффузии. 1-й и 2-й законы

Фика для плоского электрода. Стационарный режим процесса. Хроноамперо- и хронопотенциометрия.

13. Стадия переноса заряда. Уравнение Батлера-Фольмера для константы скорости гетерогенной электрохимической реакции. Ток обмена. Кинетический ток обратимой электродной реакции.
14. Пределный диффузионный режим. Использование вращающегося дискового электрода для определения кинетики электродной реакции на границе электрод/электролит. Уравнение Левича.
15. Обобщенное кинетическое уравнение. Частные случаи. Уравнение Коутецкого-Левича. Обратимые реакции. Решение обобщенного кинетического уравнения для случая малых и больших перенапряжений (поляризаций).
16. Обобщенное кинетическое уравнение. Необратимые реакции. Решение обобщенного кинетического уравнения для случая малых и больших перенапряжений (поляризаций). Уравнение Тафеля. Физический смысл коэффициентов в уравнении Тафеля.

Научные основы электрохимических методов анализа и методов анализа материалов

1. Электролиз. Общие принципы метода, области применимости, параметры, влияющие на результаты измерения, организация эксперимента, характеристики, которые можно определить.
2. Хроноамперометрия. Общие принципы метода, области применимости, параметры, влияющие на результаты измерения, организация эксперимента, характеристики, которые можно определить.
3. Хронопотенциометрия. Общие принципы метода, области применимости, параметры, влияющие на результаты измерения, организация эксперимента, характеристики, которые можно определить.
4. Потенциометрия. Общие принципы метода, области применимости, параметры, влияющие на результаты измерения, организация эксперимента, характеристики, которые можно определить.
5. Импеданс. Общие принципы метода, области применимости, параметры, влияющие на результаты измерения, организация эксперимента, характеристики, которые можно определить.
6. Линейная вольтамперометрия. Общие принципы метода, области применимости, параметры, влияющие на результаты измерения, организация эксперимента, характеристики, которые можно определить.
7. Импульсные методы. Виды. Общие принципы метода DPV, области применимости, параметры, влияющие на результаты измерения, организация эксперимента, характеристики, которые можно определить.
8. Оптические свойства молекул. Электронные, вращательно-колебательные спектры молекул. Инфракрасная спектроскопия. Спектры комбинационного рассеяния.
9. Электронные спектры в видимой и ультрафиолетовой областях. Полосатые спектры двухатомных молекул.
10. Электрические свойства молекул. Дипольные моменты. Поляризация молекул. Связь между рефракцией и поляризуемостью. Эффект Штарка.
11. Методы ЭПР и ЯМР.
12. Основные принципы рентгеноструктурного анализа, электронографии и нейтронографии.
13. Совместное применение дифракции нейтронов и рентгеновских лучей при изучении электронной структуры кристаллов.
14. Методы РЭМ и ПЭМ.
15. Физические методы анализа химического состава вещества.

III. ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА

Вопрос 1. Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и определение ее по экспериментальным данным.

Вопрос 2. Понятие о поляризации электрода. Равновесный, стационарный и неравновесный потенциал электрода. Ток обмена. Виды поляризации. Напряжение гальванического элемента и электролизера. Классификация химических источников тока по принципу работы. Основные термодинамические характеристики химических источников тока.

Вопрос 3. Электронные спектры в видимой и ультрафиолетовой областях. Полосатые спектры двухатомных молекул.

IV. ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Еремин В.В., Каргов С.А., Успенская И.А. Основы физической химии. Теория. Т.1, М.: Лаборатория знаний, 2021.
2. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. 2-е издание. М.: БИНОМ, 2010.
3. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991.
4. Романовский Б.В. Основы катализа. М.: Лаборатория знаний, 2020.
5. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006.
6. Минкин В.Н., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. М.: Механизмы реакций. 1986, Химия,
7. Цирельсон В.Г. Функция электронной плотности в кристаллохимии; Цирельсон В.Г., Зоркий П.М. Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений; Цирельсон В.Г., Носик Ю.З., Озеров Р.П., Урусов В.С. Распределение электронной плотности в кристаллах неорганических соединений. М.: ВИНТИ. т. 20, 1986, (Итоги науки и техники. Серия: Кристаллохимия).
8. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Основы химической кинетики. М.: Химия, 1984.
9. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.
10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2006. 672 с.
11. Электроаналитические методы. Теория и практика: учеб. пособие / под ред. В.Н. Майстренко; пер. с англ. – М.: Бином, Лаборатория знаний, 2006. - 326 с.
12. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М.: Мир, Бином, 2003. – 592 с.
13. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: МЭИ, 2003. — 740 с.

Дополнительная литература

1. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. 2-е изд., М.: УРСС Едиториал, 2003.
2. Эйринг Г., Лин С.Г, Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.
3. Шелудько А. Коллоидная химия. М.: Мир, 1984.
4. Хеннай Н. Химия твердого тела. М.: Мир, 1971.
5. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир, т.1,2, 1981.
6. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988. 400 с.
7. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. М.: Мир, 1985, 496 с.
8. Электрохимия в материаловедении [Текст] / В. Плит; пер. с англ. О. Д. Чаркина, Фишгойт и А. А. Митрофанова. - Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. - 446 с.: ил., табл.; 24 см.; ISBN 978-5-9963-0387-8

V. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ

Уровень знаний поступающих в аспирантуру ФИЦ ПХФ и МХ РАН оценивается по пятибалльной шкале (5 - отлично, 4- хорошо, 3 - удовлетворительно, 2 – неудовлетворительно,

1 - неудовлетворительно). Вступительное испытание считается пройденным, если абитуриент получил три балла и выше. При отсутствии поступающего на вступительном экзамене в качестве оценки проставляется неявка. Результаты сдачи вступительных экзаменов сообщаются поступающим в день экзамена путем их размещения на сайте.

Критерии и показатели оценивания ответа на вступительном экзамене по специальности поступающих в аспирантуру ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Вступительный экзамен по специальности в аспирантуру Центра проводится в устной форме по экзаменационным билетам и состоит из трех вопросов.

Уровень	Балл	Показатели оценивания ответа
Минимальный уровень знаний	1	Отсутствуют ответы на теоретические вопросы.
Низкий уровень знаний	2	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, фрагментарный ответ на заданные теоретические вопросы.
Средний уровень знаний	3	Неполные ответы на заданные теоретические вопросы.
Достаточный уровень знаний	4	Полные ответы на заданные теоретические вопросы.
Высокий уровень знаний	5	Исчерпывающие ответы на все заданные вопросы, свободное владение материалом.

VI. АВТОРЫ

1. д.х.н. Е.В. Золотухина
2. д.ф.-м.н., проф. А.Г. Кривенко
3. д.ф.-м.н. В.Е. Пуха
4. зам.директора ФИЦ ПХФ и МХ РАН к.х.н. А.В. Казакова