

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»**

УТВЕРЖДЕНО

**Директор физтех-школы
электроники, фотоники и
молекулярной физики
А.С. Батурин**

	Рабочая программа дисциплины (модуля)
по дисциплине:	Введение в физическую химию и электрохимию
по направлению:	Прикладные математика и физика
профиль подготовки:	Физика перспективных технологий: альтернативная энергетика, научное программирование и функциональные материалы Физтех-школа Электроники, Фотоники и Молекулярной Физики кафедра электрохимической энергетики
курс:	1
квалификация:	магистр

Семестры, формы промежуточной аттестации:

- 1 (осенний) - Дифференцированный зачет
- 2 (весенний) - Экзамен

Аудиторных часов: 120 всего, в том числе:

- лекции: 60 час.
- семинары: 60 час.
- лабораторные занятия: 0 час.

Самостоятельная работа: 75 час.

Подготовка к экзамену: 30 час.

Всего часов: 225, всего зач. ед.: 5

Программу составили:

А.И. Иноземцева
А.С. Стопорев, канд. хим. наук

Программа обсуждена на заседании кафедры электрохимической энергетики 19.12.2024

Аннотация

Дисциплина «Введение в физическую химию и электрохимию» направлена на формирование профильных компетенций и представлений об основных законах физической химии, их применимости в проектировании электрохимических систем вследствие углубления и систематизации знаний в областях физической химии, термодинамики, кинетики электрохимических процессов с целью осуществления планирования, проведения, анализа и интерпретации экспериментальных данных научных исследований для решения задач данной области.

1. Цели и задачи

Цель дисциплины

- формирование у обучающихся специализированных представлений об основных физико-химических законах их специфике в применении к электрохимическим системам, а также об общих закономерностях термодинамики и кинетики электродных процессов, позволяющих осуществлять планирование и проведение научных исследований в области электрохимии.

Задачи дисциплины

- углубление базовых и формирование специализированных знаний о понятиях и фундаментальных законах физической химии и их специфике в применении к электрохимическим системам;
- обобщение и систематизация знаний о термодинамике и кинетике электрохимических процессов;
- формирование базовых знаний об основных методах экспериментального и теоретического исследования электрохимических явлений;
- овладение методологией электрохимических исследований.

2. Перечень формируемых компетенций

Освоение дисциплины направлено на формирование следующих компетенций:

Код и наименование компетенции	Индикаторы достижения компетенции
УК-1 Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий	УК-1.1 Анализирует проблемную ситуацию как систему, выявляя ее составляющие и связи между ними
	УК-1.2 Осуществляет поиск вариантов решения поставленной проблемной ситуации на основе доступных источников информации
	УК-1.3 Разрабатывает стратегию достижения поставленной цели как последовательность шагов, предвидя результат каждого из них и оценивая их влияние на внешнее окружение планируемой деятельности и на взаимоотношения участников этой деятельности
ПК-1 Способен ставить, формализовывать и решать задачи, в том числе разрабатывать и исследовать математические модели изучаемых явлений и процессов, системно анализировать научные проблемы, получать новые научные результаты	ПК-1.1 Способен находить, анализировать и обобщать информацию об актуальных результатах исследований в рамках тематической области своей профессиональной деятельности
	ПК-1.2 Способен выдвигать гипотезы, строить математические модели для описания изучаемых явлений и процессов, оценивать качество разработанной модели
	ПК-1.3 Способен применять теоретические и (или) экспериментальные методы исследований к конкретной научной задаче и интерпретировать полученные результаты

3. Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю)

В результате освоения дисциплины обучающиеся должны знать:

- основные понятия и законы физической химии: химическая термодинамика, кинетика, гетерогенные реакции, катализ, адсорбция;
- основные понятия и определения, используемые в электрохимии;
- фундаментальные основы электрохимии, включающие теорию электролитов, представления электрохимической термодинамики и модели, используемые в кинетике электродных процессов;
- принципы выбора методик проведения экспериментального исследования электрохимических явлений и процессов.

уметь:

- использовать основные теоретические соотношения для количественного описания наблюдаемых зависимостей характеристик растворов, межфазных границ и электродных процессов от параметров, варьирование которых возможно в эксперименте;
- обосновать выбор метода экспериментальной проверки основных положений применяемой модели;
- анализировать и интерпретировать полученные экспериментальные данные;
- решать задачи в области электрохимии.

владеть:

- методами термодинамических расчетов и навыками поиска термодинамических данных в литературных источниках;
- навыками вычисления термодинамических характеристик электрохимических систем;
- основными методами исследования электрохимических систем;
- навыками обработки экспериментальных зависимостей для определения некоторых электрохимических параметров, использования справочной литературы.

4. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий

4.1. Разделы дисциплины (модуля) и трудоемкости по видам учебных занятий

№	Тема (раздел) дисциплины	Трудоемкость по видам учебных занятий, включая самостоятельную работу, час.			
		Лекции	Семинары	Лаборат. работы	Самост. работа
1	Введение в курс. Предмет физической химии. Основные понятия термодинамики. I закон термодинамики. Термохимия.	2	2		2
2	Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы в термодинамике.	2	2		2
3	Химический потенциал. Термодинамика растворов. Коллигативные свойства растворов.	2	2		2
4	Термодинамика растворов электролитов. Электролитическая диссоциация. Ионные равновесия. Взаимодействия в растворах электролитов.	4	4		3
5	Термодинамика химических реакций.	2	2		2
6	Фазовые равновесия. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем.	2	2		2
7	Фазовые диаграммы двух- и трехкомпонентных систем.	2	2		3
8	Химическая кинетика. Понятие скорости реакции. Интегральные кинетические уравнения.	2	2		2

9	Уравнение Аррениуса. Сложные реакции. Механизмы реакций.	2	2		2
10	Теория активных столкновений. Теория активированного комплекса. Кинетика реакций в растворах.	2	2		2
11	Адсорбция. Изотермы адсорбции. Гетерогенная кинетика. Гетерогенный катализ.	2	2		2
12	Общие представления об электрохимических системах. Электрохимический эксперимент.	4	4		4
13	Термодинамика электродных процессов.	2	2		2
14	Термодинамика растворов электролитов. Перенос вещества в электролитах.	6	4		8
15	Общие понятия кинетики электродных процессов. Диффузионная кинетика.	6	4		8
16	Кинетика стадии переноса заряда.	6	4		8
17	Сложные реакции.	4	6		8
18	Двойной электрический слой. Адсорбция в электрохимических системах.	4	4		7
19	Современные электрохимические методы.	4	8		6
Итого часов		60	60		75
Подготовка к экзамену		30 час.			
Общая трудоёмкость		225 час., 5 зач.ед.			

4.2. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам)

Семестр: 1 (Осенний)

1. Введение в курс. Предмет физической химии. Основные понятия термодинамики. I закон термодинамики. Термохимия.

Структура курса "Введение в физическую химию и электрохимию". Рекомендуемые учебные материалы. Предмет и разделы физической химии. История развития физической химии. Основные понятия термодинамики (теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия).

2. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы в термодинамике.

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Энтропия (термодинамическое и статистическое определение). II и III закон термодинамики. Свободные энергии Гиббса и Гельмгольца, их физический смысл. Фундаментальное уравнение Гиббса.

3. Химический потенциал. Термодинамика растворов. Коллигативные свойства растворов.

Понятие химического потенциала. Фундаментальное уравнение химической термодинамики. Химический потенциал в газах и растворах. Условия равновесия в терминах химического потенциала. Идеальные, предельно разбавленные и реальные растворы. Коллигативные свойства растворов.

4. Термодинамика растворов электролитов. Электролитическая диссоциация. Ионные равновесия. Взаимодействия в растворах электролитов.

Химический потенциал ионов в растворах. Метод Дебая-Хюккеля для оценки среднего коэффициента активности. Энергия сольватации. Модель Борна. Электролитическая диссоциация. Ионные равновесия. Взаимодействия в растворах электролитов.

5. Термодинамика химических реакций.

Условия равновесия, критерии самопроизвольности химических реакций. Константа равновесия, влияние на нее различных условий.

6. Фазовые равновесия. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем.

Фазы и фазовые переходы. Методы определения фазовых переходов. Фазовые равновесия. Правило фаз Гиббса. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем.

7. Фазовые диаграммы двух- и трехкомпонентных систем.

Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем. Диаграммы равновесий жидкость-пар. Фракционная перегонка. Азеотропы. Диаграммы равновесий жидкость-жидкость. Диаграммы равновесия конденсированных фаз. Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем. Треугольник Гиббса-Розебома. Способы двумерного представления трехкомпонентных диаграмм.

8. Химическая кинетика. Понятие скорости реакции. Интегральные кинетические уравнения.

Химическая кинетика. Методы исследования скоростей реакций. Понятие скорости реакции. Кинетическое уравнение, порядок реакции, константа скорости реакции. Методы определения константы скорости и порядка реакции. Реакции 0-го, 1-го и 2-го порядков. Кинетика реакций вблизи равновесия.

9. Уравнение Аррениуса. Сложные реакции. Механизмы реакций.

Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Физический смысл аррениусовских параметров. Элементарные реакции. Сложных реакций. Обратимые, параллельные, последовательные реакции. Понятие лимитирующей стадии. Квазистационарное и квазиравновесное приближения. Кинетический и термодинамический контроль.

10. Теория активных столкновений. Теория активированного комплекса. Кинетика реакций в растворах.

Теория активных столкновений. Теория активированного комплекса. Диффузионно-контролируемые реакции. Кинетика реакций переноса электрона. Теория Маркуса.

11. Адсорбция. Изотермы адсорбции. Гетерогенная кинетика. Гетерогенный катализ.

Адсорбция и десорбция. Изотермы адсорбции Лэнгмюра, Темкина, ВЕТ. Кинетика гетерогенных реакций. Гетерогенный катализ.

12. Общие представления об электрохимических системах. Электрохимический эксперимент.

Электроды и электродные реакции. Гальванические цепи. Структура межфазной границы заряженный металл/раствор электролита. Фарадеевские и нефарадеевские процессы. Вольтамперные кривые, система знаков для тока. Закон Фарадея. Электрохимические ячейки и их виды. Электроды сравнения. Типы электродов, используемых на практике. Потенциостаты.

13. Термодинамика электродных процессов.

Контактные межфазные потенциалы. Напряжение разомкнутой цепи. Равновесный стационарный потенциал. Уравнение Нернста. Абсолютный потенциал. Неравновесные электродные потенциалы. Потенциал разомкнутой цепи. Токи обмена. Уравнение ЭДС для гальванической цепи. Зависимость электродного потенциала от концентрации и активности. Температурный коэффициент. Влияние pH. Диаграммы Пурбэ. Потенциалообразующая реакция. Коррозионные процессы. Электродные потенциалы в неводных электролитах.

Семестр: 2 (Весенний)

14. Термодинамика растворов электролитов. Перенос вещества в электролитах.

Понятие о растворах электролитов. Ионные взаимодействия. Сильные и слабые электролиты. Константы диссоциации. Перенос вещества в электролите. Потенциал на границе жидкость/жидкость. Мембраны. Ион-селективные электроды.

15. Общие понятия кинетики электродных процессов. Диффузионная кинетика.

Скорость электрохимической реакции и факторы, влияющие на нее. Перенапряжение. Концентрационная, активационная и омическая поляризации. Виды массопереноса. Понятие о диффузионно контролируемых реакциях. Первый и второй законы Фика. Уравнение Нернста для диффузионно-контролируемой реакции, формы вольтамперных кривых. Полярография. Вольтамперометрия на вращающемся электроде. Хроноамперометрия и хронопотенциометрия. Микроэлектроды. Влияние сопротивления ячейки на измерения потенциала. Спектроскопия электрохимического импеданса.

16. Кинетика стадии переноса заряда.

Обратимые и необратимые реакции. Уравнение Тафеля. Поляризационные кривые, уравнение Батлера-Фольмера. Коэффициент переноса. Внешне- и внутрисферные реакции. Теория Маркуса. Электрокатализ.

17. Сложные реакции.

Последовательные электрохимические реакции. Метод вращающегося электрода с кольцом. Лимитирующие стадии. Реакции с химическими стадиями. Электроосаждение. Коррозия.

18. Двойной электрический слой. Адсорбция в электрохимических системах.

Структура двойного электрического слоя. Дифференциальная емкость. Современное описание ДЭС для случая специфической и неспецифической адсорбции. Заряд поверхности, закон Фарадея. Кулонометрия. Теория замедленного разряда.

19. Современные электрохимические методы.

Квадратноволновая вольтамперометрия. Метод кварцевых микровесов. Сканирующая электрохимическая микроскопия. Спектроэлектрохимия.

5. Описание материально-технической базы, необходимой для осуществления образовательного процесса по дисциплине (модулю)

Учебная аудитория, оснащенная мультимедиа проектором, меловой или маркерной доской.

6. Перечень рекомендуемой литературы

Основная литература

Литература выдается на базовой кафедре:

1. В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. Основы физической химии. — М. : Лаборатория знаний, 2019.— 348 с.
2. Ю. Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. Физико-химические основы электрохимии: Учебное пособие – 2-е изд., испр. – Долгопрудный : Издательский Дом «Интеллект», 2013. – 448 с.

Дополнительная литература

Литература выдается на базовой кафедре:

1. P. Atkins, J. de Paula, J. Keeler. Atkins' Physical Chemistry. 12th ed. Oxford University Press. 2023. 927 p.
2. Bard A.J., Faulkner L.R., H.S. White. Electrochemical methods. Fundamentals and applications. 3rd ed. Wiley. 2022. 1050 p.
3. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. Электрохимия. — 3-е изд., испр. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 672 с.
4. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. — М.: Химия, 1988. 400 с.

7. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети "Интернет", необходимых для освоения дисциплины (модуля)

Не используются

8. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине (модулю), включая перечень необходимого программного обеспечения и информационных справочных систем (при необходимости)

Не предусмотрены.

9. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины (модуля)

Студент, изучающий дисциплину, должен, с одной стороны, овладеть общим понятийным аппаратом, а с другой стороны, должен научиться применять теоретические знания на практике. В результате изучения дисциплины студент должен знать основные определения дисциплины, уметь применять полученные знания уметь применять полученные знания для решения различных задач.

Успешное освоение курса требует:

- посещения всех занятий, предусмотренных учебным планом по дисциплине;
- ведения конспекта занятий;
- выполнение заданий практических семинаров и самостоятельную обработку полученных результатов;
- активной самостоятельной работы студента.

Самостоятельная работа включает в себя:

- чтение рекомендованной литературы;
- проработку учебного материала, подготовку ответов на вопросы, предназначенных для самостоятельного изучения;
- подготовку к выполнению заданий текущей и промежуточной аттестации.

Показателем владения материалом служит умение без конспекта отвечать на вопросы по темам дисциплины.

Важно добиться понимания изучаемого материала, а не механического его запоминания. При затруднении изучения отдельных тем, вопросов, следует обращаться за консультациями к преподавателю.

Возможен промежуточный контроль знаний студентов в виде решения задач в соответствии с тематикой занятий.

ОЦЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ (МОДУЛЮ)

по направлению:	Прикладные математика и физика
профиль подготовки:	Физика перспективных технологий: альтернативная энергетика, научное программирование и функциональные материалы Физтех-школа Электроники, Фотоники и Молекулярной Физики кафедра электрохимической энергетики
курс:	<u>1</u>
квалификация:	магистр

Семестры, формы промежуточной аттестации:

- 1 (осенний) - Дифференцированный зачет
- 2 (весенний) - Экзамен

Разработчики:

А.И. Иноземцева

А.С. Стопорев, канд. хим. наук

1. Компетенции, формируемые в процессе изучения дисциплины

Код и наименование компетенции	Индикаторы достижения компетенции
УК-1 Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий	УК-1.1 Анализирует проблемную ситуацию как систему, выявляя ее составляющие и связи между ними
	УК-1.2 Осуществляет поиск вариантов решения поставленной проблемной ситуации на основе доступных источников информации
	УК-1.3 Разрабатывает стратегию достижения поставленной цели как последовательность шагов, предвидя результат каждого из них и оценивая их влияние на внешнее окружение планируемой деятельности и на взаимоотношения участников этой деятельности
ПК-1 Способен ставить, формализовывать и решать задачи, в том числе разрабатывать и исследовать математические модели изучаемых явлений и процессов, системно анализировать научные проблемы, получать новые научные результаты	ПК-1.1 Способен находить, анализировать и обобщать информацию об актуальных результатах исследований в рамках тематической области своей профессиональной деятельности
	ПК-1.2 Способен выдвигать гипотезы, строить математические модели для описания изучаемых явлений и процессов, оценивать качество разработанной модели
	ПК-1.3 Способен применять теоретические и (или) экспериментальные методы исследований к конкретной научной задаче и интерпретировать полученные результаты

2. Показатели оценивания компетенций

В результате изучения дисциплины «Введение в физическую химию и электрохимию» обучающийся должен:

знать:

- основные понятия и законы физической химии: химическая термодинамика, кинетика, гетерогенные реакции, катализ, адсорбция;
- основные понятия и определения, используемые в электрохимии;
- фундаментальные основы электрохимии, включающие теорию электролитов, представления электрохимической термодинамики и модели, используемые в кинетике электродных процессов;
- принципы выбора методик проведения экспериментального исследования электрохимических явлений и процессов.

уметь:

- использовать основные теоретические соотношения для количественного описания наблюдаемых зависимостей характеристик растворов, межфазных границ и электродных процессов от параметров, варьирование которых возможно в эксперименте;
- обосновать выбор метода экспериментальной проверки основных положений применяемой модели;
- анализировать и интерпретировать полученные экспериментальные данные;
- решать задачи в области электрохимии.

владеть:

- методами термодинамических расчетов и навыками поиска термодинамических данных в литературных источниках;
- навыками вычисления термодинамических характеристик электрохимических систем;
- основными методами исследования электрохимических систем;
- навыками обработки экспериментальных зависимостей для определения некоторых электрохимических параметров, использования справочной литературы.

3. Перечень типовых (примерных) вопросов, заданий, тем для подготовки к текущему контролю

В начале каждого занятия проводится краткий опрос по теме предыдущего занятия.

4. Перечень типовых (примерных) вопросов и тем для проведения промежуточной аттестации обучающихся

Вопросы к дифференцированному зачету:

1. Чем отличается обратимое и необратимое расширение? Как можно осуществить обратимое изотермическое расширение газа?
2. В чем разница между теплотой и работой? Какие бывают виды работ?
3. Объясните, в чем заключается различие между изменением внутренней энергии и изменением энтальпии какого-либо процесса. Почему теплоемкость вещества при постоянном давлении обычно выше его теплоемкости при постоянном объеме?
4. Эволюция форм жизни требует организации очень большого количества молекул в биологические клетки. нарушает ли образование живых организмов II закон термодинамики? Аргументируйте.
5. Объясните, почему стандартные энтропии ионов в растворе могут быть положительными, отрицательными или нулевыми.
6. Следующие выражения являются критериями самопроизвольности процесса: $dF < 0$ и $dG < 0$. Объясните происхождение и применимость каждого критерия. При каких условиях и почему можно обсуждать самопроизвольность процесса только с точки зрения свойств системы?
7. Объясните, как законы Рауля и Генри используются для определения химического потенциала компонента смеси. Объясните происхождение этих законов с точки зрения молекулярного строения раствора.
8. Объясните физическую природу коллигативных свойств. Почему криоскопические константы растворителей обычно больше их эбулиоскопических констант?
9. Объясните происхождение явления осмоса с точки зрения термодинамических и молекулярных свойств раствора. Почему осмометрию можно использовать для определения молярной массы растворенного вещества, если коллигативные свойства не зависят от его природы?
10. Как модифицируется закон Рауля, чтобы описать давление пара над реальными растворами? Какие факторы объясняют разницу между активностью и концентрацией? Почему коэффициенты активности ионов в растворе отличаются от 1? Почему они меньше 1 в разбавленных растворах?
11. Опишите основные идеи теории Дебая–Хюккеля. Как можно интерпретировать смысл дополнительных членов в различных приближениях закона Дебая–Хюккеля?
12. Какова стандартная энтальпия реакции при 298 К, для которой константа равновесия (а) удваивается, (б) уменьшается вдвое при повышении температуры на 10 К?
13. Выразите принцип Ле Шателье (для температуры) с помощью термодинамических величин.
14. Объясните, почему четыре фазы не могут находиться в равновесии в однокомпонентной системе. Какое максимальное число фаз может находиться в равновесии в четырехкомпонентной системе?
15. Какова физическая причина уменьшения химического потенциала чистого вещества при повышении температуры?
16. Как можно использовать дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) для определения фазовых переходов?
17. Нарисуйте двухкомпонентную Т-х диаграмму системы жидкость-пар, в которой имеется неограниченная растворимость и образуется азеотроп при $x(B) = 0.333$. На каждой области диаграммы обозначьте, какие фазы находятся в равновесии. Какие молекулярные особенности определяют, будет ли смесь двух жидкостей иметь высококипящий или низкокипящий азеотроп?
18. Нарисуйте двухкомпонентную Т-х диаграмму системы твердое-жидкость, где образуется соединение АВ, плавящееся конгруэнтно, и есть небольшая растворимость компонентов в твердой фазе. На каждой области диаграммы обозначьте, какие фазы находятся в равновесии.
19. Нарисуйте двухкомпонентную диаграмму Т-х диаграмму системы твердое-жидкость, в которой образуется соединение формулы АВ₂, плавящееся инконгруэнтно, и твердые фазы не растворимы друг в друге.

20. Обобщите характеристики реакций нулевого, первого и второго порядка. Когда порядок реакции может быть не определен? Зачем может быть полезно знать порядок реакции? При каких условиях реакция может считаться реакцией псевдопервого порядка?
21. Опишите основные особенности экспериментальных методов определения кинетических уравнений: метода изоляции и метода начальных скоростей.
22. Составьте уравнения для скорости реакции и постройте соответствующие графики при приближении к равновесию реакции вида $A = 2C$ (прямая - первого порядка, обратная - второго порядка).
23. Объясните физический смысл параметров в уравнении Аррениуса. При каких условиях это уравнение применимо? Объясните, как энергия активации реакции может быть отрицательной.
24. Объясните разницу между квазиравновесным и квазистационарным приближениями.
25. Объясните отличие между кинетическим и термодинамическим контролем. При каких условиях следует их ожидать?
26. Как может измениться теория активных столкновений для реальных газов? Объясните, как сложная геометрия реагирующих молекул влияет на значение константы скорости.
27. В чем различия между реакцией с диффузионным и кинетическим контролем? Имеют ли обе реакции энергию активации?
28. Объясните, как влияют на скорость переноса электронов в гомогенных системах стандартная энергия Гиббса процесса и энергия реорганизации.
29. Чем отличаются изотермы адсорбции Лэнгмюра, Темкина, БЭТ? Укажите, при каких условиях можно использовать каждую из них? Какие приближения лежат в основе формулировки изотермы Ленгмюра и изотермы БЭТ?
30. Опишите основные черты механизма Лэнгмюра–Хиншельвуда для реакций, катализируемых поверхностью. Выведите выражения для степеней заполнения A и B для реакции Лэнгмюра–Хиншельвуда.
31. Структура межфазной границы заряженный металл/раствор электролита. Поверхностные и межфазные слои. Электрическое строение межфазных слоев.
32. Гальваническая цепь. Два направления тока через ячейку. Электроды и электродные реакции. Уравнение для ЭДС гальванической цепи. Зависимость электродного потенциала от концентрации. Типы гальванических цепей.
33. Двух и трехэлектродные электрохимические ячейки. Типы электродов, используемых на практике. Типы используемых в водных и неводных электролитах и электродов сравнения.
34. Характеристика основных видов проводников. Электродный потенциал при прохождении тока. Стационарный и равновесный потенциал.
35. Вывести уравнение Нернста для водородного электрода.
36. Контактные межфазные потенциалы. Напряжение разомкнутой цепи. Неравновесные электродные потенциалы.
37. Связь энергии Гиббса с электродным потенциалом и ЭДС электрохимической цепи. Энтальпия, энтропия и температурный коэффициент ЭДС.

Вопросы к экзамену:

1. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа. Первое начало термодинамики. Тепловой эффект при постоянном объеме и постоянном давлении. Теплоемкость.
2. Тепловой эффект химической реакции. Стандартное изменение энтальпии. Методы определения стандартной энтальпии реакции. Закон Гесса. Зависимость энтальпии реакции от температуры.
3. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Термодинамическое и статистическое определение энтропии. Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые процессы. Неравенство Клаузиуса. Фундаментальное уравнение термодинамики.
4. Критерии самопроизвольности для закрытых систем. Свободные энергии Гиббса и Гельмгольца, их физический смысл. Фундаментальное уравнение Гиббса. Условия термодинамического равновесия.
5. Изменение энергии Гиббса в химическом процессе. Химический потенциал. Фундаментальное уравнение химической термодинамики. Уравнение Гиббса–Дюгема. Условия равновесия в химических системах. Химический потенциал газов.
6. Понятие фазы и компонента. Фазовые переходы. Фазовые равновесия, правило фаз Гиббса. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Уравнение Клайперона–Клаузиуса.

7. Способы определения стандартной энергии Гиббса реакции. Константа равновесия химической реакции. Принцип Ле-Шателье. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изохоры и изобары химической реакции.
8. Химический потенциал растворов. Способы количественного выражения состава растворов. Идеальные, предельно разбавленные и реальные растворы. Понятие активности. Химический потенциал ионов в растворе.
9. Физическая природа коллигативных свойств растворов. Почему криоскопические константы растворителей обычно больше их эбулиоскопических констант?
10. Опишите основные идеи теории Дебая–Хюккеля. Как можно интерпретировать смысл дополнительных членов в различных приближениях закона Дебая–Хюккеля?
11. Адсорбция на поверхностях твердых тел. Физическая и химическая адсорбция. Изотермы адсорбции. Изотерма Лэнгмюра. Полимолекулярная адсорбция. Изотерма БЭТ.
12. Нарисуйте двухкомпонентную Т-х диаграмму системы жидкость–пар, в которой имеется неограниченная растворимость и образуется азеотроп при $x(B) = 0.333$. На каждой области диаграммы обозначьте, какие фазы находятся в равновесии. Какие молекулярные особенности определяют, будет ли смесь двух жидкостей иметь высококипящий или низкокипящий азеотроп?
13. Нарисуйте двухкомпонентную Т-х диаграмму системы твердое–жидкость, в которой образуется соединение формулы AB_2 , плавящееся инконгруэнтно, и твердые фазы не растворимы друг в друге.
14. Скорость химической реакции. Кинетическое уравнение. Порядок реакции. Интегральные кинетические уравнения для реакций 0-го, 1-го и 2-го порядков.
15. Основные особенности экспериментальных методов определения кинетических уравнений: метода изоляции и метода начальных скоростей.
16. Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса, физический смысл аррениусовских параметров. Определение энергии активации из экспериментальных данных.
17. Сложные химические реакции. Обратимые и параллельные реакции. Энергии активации обратимых и параллельных реакций.
18. Последовательные реакции. Квазистационарное и квазиравновесное приближения.
19. Кинетика реакций с ионами в растворе. Диффузионно-контролируемые реакции. Диффузионный и кинетический контроль. Константа скорости диффузионно-контролируемой реакции.
20. Понятие катализа. Основные характеристики катализатора. Катализ с точки зрения теории активированного комплекса. Гомогенный катализ и гетерогенный катализ. Представление об активных центрах в катализе. Стадии гетерогенного катализа. Кинетика моно- и бимолекулярных гетерогенных каталитических реакций.
21. Гальванические цепи и их типы. Проводники 1-го и 2-го рода. Электродные реакции. Уравнение ЭДС гальванической цепи. Энтальпия, энтропия и температурный коэффициент ЭДС.
22. Электродное равновесие. Электродный потенциал. Уравнение Нернста. Влияние температуры и pH на электродный потенциал.
23. Двух- и трехэлектродные электрохимические ячейки. Электроды сравнения.
24. Контактные межфазные потенциалы. Напряжение разомкнутой цепи. Стационарный и равновесный потенциал. Неравновесные электродные потенциалы.
25. Удельная электропроводность растворов электролитов, ее зависимость от концентрации раствора и природы растворенного вещества. Подвижности ионов. Связь коэффициента диффузии иона с его подвижностью. Числа переноса ионов.
26. Стадии электродной реакции. Массоперенос в электрохимической системе, его движущие силы. Возможность контроля миграции и конвекции. 1-й и 2-й законы Фика для плоского электрода.
27. Скорость электрохимической реакции. Общий и парциальные токи реакции. Активационная и концентрационная поляризации электрода. Общее кинетическое уравнение. Область диффузионного и кинетического контроля реакции.
28. Стадия переноса заряда. Взаимосвязь параметров прямой и обратной реакции. Связь кинетических параметров в областях малых и больших перенапряжений. Уравнение Тафеля. Ток обмена. Уравнение Батлера–Фольмера для константы скорости гетерогенной электрохимической реакции. Коэффициент переноса, его влияние на вид вольтамперограмм.

29. Обратимые электродные реакции. Предельный диффузионный режим. Уравнение Левича. Использование вращающегося дискового электрода для определения кинетики электродной реакции на границе электрод/электролит. Уравнение Коутецкого-Левича.
30. Формирование двойного электрического слоя. Описание емкости и падения потенциала на границе электрод/электролит в рамках моделей ДЭС без учета специфической адсорбции. Особенности описания ДЭС при специфической адсорбции ионов.
31. Адсорбция в электрохимических системах.
32. Методы хроноамперо- и хронопотенциометрии.
33. Кулонометрия и кулонометрический метод анализа. Закон Фарадея и постоянная Фарадея. Условия для кулонометрии и кулонометрическая ячейка.
34. Циклическая вольтамперометрия. Вольтамперограммы обратимых, необратимых и квазиобратимых электродных процессов. Уравнение Рэндлса-Шевчика. Зависимость потенциала и тока пика от скорости развертки потенциала для обратимых и необратимых реакций.
35. Принцип работы метода кварцевых микровесов.
36. Сканирующая электрохимическая микроскопия. Спектроэлектрохимические методы исследования.

Дополнительные вопросы:

1. Вывести уравнение Батлера-Фольмера для тока.
2. Записать уравнение Рэндлса-Шевчика. Показать решение для тока пика
3. Записать уравнение Гендерсона для 1-1 зарядного электролита.
4. Вывести уравнение Нернста для водородного электрода.
5. Записать уравнение Тафеля, показать область применимости.
6. Записать уравнение Левича, объяснить физический смысл.

Примеры экзаменационных билетов.

Пример 1:

1. Тепловой эффект химической реакции. Стандартное изменение энтальпии. Методы определения стандартной энтальпии реакции. Закон Гесса. Зависимость энтальпии реакции от температуры.
2. Двух- и трехэлектродные электрохимические ячейки. Электроды сравнения.

Пример 2:

1. Критерии самопроизвольности для закрытых систем. Свободные энергии Гиббса и Гельмгольца, их физический смысл. Фундаментальное уравнение Гиббса. Условия термодинамического равновесия
2. Контактные межфазные потенциалы. Напряжение разомкнутой цепи. Стационарный и равновесный потенциал. Неравновесные электродные потенциалы.

Пример 3:

1. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Термодинамическое и статистическое определение энтропии. Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые процессы. Неравенство Клаузиуса. Фундаментальное уравнение термодинамики.
2. Кулонометрия и кулонометрический метод анализа. Закон Фарадея и постоянная Фарадея. Условия для кулонометрии и кулонометрическая ячейка.

Пример 4:

1. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа. Первое начало термодинамики. Тепловой эффект при постоянном объеме и постоянном давлении. Теплоемкость.
2. Стадии электродной реакции. Массоперенос в электрохимической системе, его движущие силы. Возможность контроля миграции и конвекции. 1-й и 2-й законы Фика для плоского электрода.

Пример 5:

1. Изменение энергии Гиббса в химическом процессе. Химический потенциал. Фундаментальное уравнение химической термодинамики. Уравнение Гиббса-Дюгема. Условия равновесия в химических системах. Химический потенциал газов.
2. Обратимые электродные реакции. Предельный диффузионный режим. Уравнение Левича. Использование вращающегося дискового электрода для определения кинетики электродной реакции на границе электрод/электролит. Уравнение Коутецкого-Левича.

Пример 6:

1. Понятие фазы и компонента. Фазовые переходы. Фазовые равновесия, правило фаз Гиббса. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Уравнение Клайперона-Клаузиуса.
2. Кинетика переноса заряда. Уравнение вольтамперной кривой для обратимой электродной реакции.

Пример 7:

1. Химический потенциал растворов. Способы количественного выражения состава растворов. Идеальные, предельно разбавленные и реальные растворы. Понятие активности. Химический потенциал ионов в растворе.
2. Удельная электропроводность растворов электролитов, ее зависимость от концентрации раствора и природы растворенного вещества. Подвижности ионов. Связь коэффициента диффузии иона с его подвижностью. Числа переноса ионов.

Пример 8:

1. Адсорбция на поверхностях твердых тел. Физическая и химическая адсорбция. Изотермы адсорбции. Изотерма Лэнгмюра. Полимолекулярная адсорбция. Изотерма БЭТ.
2. Скорость электрохимической реакции. Общий и парциальные токи реакции. Активационная и концентрационная поляризации электрода. Общее кинетическое уравнение. Область диффузионного и кинетического контроля реакции.

Пример 9:

1. Скорость химической реакции. Кинетическое уравнение. Порядок реакции. Интегральные кинетические уравнения для реакций 0-го, 1-го и 2-го порядков.
2. Циклическая вольтамперометрия. Вольтамперограммы обратимых, необратимых и квазиобратимых электродных процессов. Уравнение Рэндлса-Шевчика. Зависимость потенциала и тока пика от скорости развертки потенциала для обратимых и необратимых реакций.

Пример 10:

1. Понятие катализа. Основные характеристики катализатора. Катализ с точки зрения теории активированного комплекса. Гомогенный катализ и гетерогенный катализ. Представление об активных центрах в катализе. Стадии гетерогенного катализа. Кинетика моно- и бимолекулярных гетерогенных каталитических реакций.
2. Формирование двойного электрического слоя. Описание емкости и падения потенциала на границе электрод/электролит в рамках моделей ДЭС без учета специфической адсорбции. Особенности описания ДЭС при специфической адсорбции ионов.

Критерии оценивания

Оценка отлично 10 баллов – выставляется студенту, показавшему всесторонние, систематизированные, глубокие знания учебной программы дисциплины, проявляющему интерес к данной предметной области, продемонстрировавшему умение уверенно и творчески применять их на практике при решении конкретных задач, свободное и правильное обоснование принятых решений.

Оценка отлично 9 баллов – выставляется студенту, показавшему всесторонние, систематизированные, глубокие знания учебной программы дисциплины и умение уверенно применять их на практике при решении конкретных задач, свободное и правильное обоснование принятых решений.

Оценка отлично 8 баллов – выставляется студенту, показавшему всесторонние, систематизированные, глубокие знания учебной программы дисциплины и умение уверенно применять их на практике при решении конкретных задач, правильное обоснование принятых решений, с некоторыми недочетами.

Оценка хорошо 7 баллов – выставляется студенту, если он твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, умеет применять полученные знания на практике, но недостаточно грамотно обосновывает полученные результаты.

Оценка хорошо 6 баллов – выставляется студенту, если он твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, умеет применять полученные знания на практике, но допускает в ответе или в решении задач некоторые неточности.

Оценка хорошо 5 баллов – выставляется студенту, если он в основном знает материал, грамотно и по существу излагает его, умеет применять полученные знания на практике, но допускает в ответе или в решении задач достаточно большое количество неточностей.

Оценка удовлетворительно 4 балла – выставляется студенту, показавшему фрагментарный, разрозненный характер знаний недостаточно правильные формулировки базовых понятий нарушения логической последовательности в изложении программного материала, но при этом он освоил основные разделы учебной программы, необходимые для дальнейшего обучения, и может применять полученные знания по образцу в стандартной ситуации.

Оценка удовлетворительно 3 балла – выставляется студенту, показавшему фрагментарный, разрозненный характер знаний допускающему ошибки в формулировках базовых понятий нарушения логической последовательности в изложении программного материала, слабо владеет основными разделами учебной программы, необходимыми для дальнейшего обучения и с трудом применяет полученные знания даже в стандартной ситуации.

Оценка неудовлетворительно 2 балла – выставляется студенту, который не знает большей части основного содержания учебной программы дисциплины, допускает грубые ошибки в формулировках основных принципов и не умеет использовать полученные знания при решении типовых задач.

Оценка неудовлетворительно 1 балл – выставляется студенту, который не знает основного содержания учебной программы дисциплины, допускает грубейшие ошибки в формулировках базовых понятий дисциплины и вообще не имеет навыков решения типовых практических задач.

5. Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности

В осеннем семестре предусмотрен дифференцированный зачет (устный, который проводится по вопросам программы (в билете два теоретических вопроса). Опрос по билету не может превышать 60 минут, на подготовку выделяется не более 60 минут.

В весеннем семестре предусмотрен устный экзамен, проводимый по билетам. В экзаменационном билете два вопроса. Опрос по билету не должен превышать 60 минут, время на подготовку ответа не более 60 минут.