



ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности

1.4.6 Электрохимия

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: *электрохимия, физикохимия ионообменных материалов, современные электромембранные процессы и технологии, электрохимия наносистем, а также программы соответствующих курсов лекций, читаемых на химических факультетах университетов.*

Перечень тем для подготовки к кандидатскому экзамену

Тема 1. Общие вопросы

Предмет и структура современной электрохимии. Место электрохимии среди других наук. Основные исторические этапы развития электрохимии. Области применения электрохимии и перспективы ее дальнейшего развития.

Тема 2. Равновесные и неравновесные свойства электролитов

Ион-дипольное взаимодействие и причины устойчивости ионных систем. Термодинамические и модельные методы расчета энергии сольватации. Химическая и реальная энергии сольватации. Энтропия сольватации ионов. Динамическая теория сольватации и понятие об отрицательной гидратации. Термодинамика растворов электролитов. Коэффициенты активности ионов и методы их определения. Равновесия в растворах электролитов. Методы определения констант равновесия. Теория кислот и оснований. Виды ион-ионного взаимодействия в растворах электролитов, ассоциация ионов. Вывод уравнений теории Дебая—Хюккеля для потенциала ионной атмосферы и для коэффициента активности. Применение теории Дебая—Хюккеля к растворам сильных и слабых электролитов. Современное состояние теории растворов электролитов. Типы растворителей и их свойства. Корреляционные подходы к сравнению свойств растворителей. Спектроскопические методы исследования растворов электролитов. Состояние ионов в растворе.

Неравновесные явления в растворах электролитов: диффузия, миграция и ионные реакции. Уравнения Нернста—Эйнштейна и Нернста—Планка. Диффузионный потенциал. Понятие удельной и эквивалентной электропроводности. Закон Кольрауша. Числа переноса и методы их определения. Подвижности отдельных ионов, их определение и зависимость от ионного радиуса, концентрации электролита и от температуры раствора. Аномальная подвижность. Влияние вязкости среды на транспортные явления в растворах. Интерпретация явлений электропроводности с точки зрения теории Дебая—Хюккеля (электрофоретический и релаксационный эффекты; уравнение Онсагера; эффекты Вина и Дебая—Фалькенгагена).



Представление о структуре и электропроводности неводных растворов, расплавов и твердых электролитов. Полимерные электролиты. Растворы, содержащие сольватированные электроны.

Тема 3. Основы термодинамики гетерогенных электрохимических систем

Понятие об электрохимическом потенциале. Условие электрохимического равновесия на отдельной межфазной границе и в электрохимической цепи. Скачки потенциала на границах раздела фаз; разности потенциалов Гальвани и Вольта. Понятие электродного потенциала; стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста. Концепция электронного равновесия на границе электрод—раствор. Взаимные превращения химической и электрической энергии в электрохимической системе. Термодинамика гальванического элемента; уравнение Гиббса—Гельмгольца. Методы определения коэффициентов активности, констант равновесия ионных реакций и чисел переноса на основе измерений электродвижущих сил. Электрохимическое равновесие на границе двух несмешивающихся жидкостей, на мембранах и ион-селективных электродах. Принцип работы стеклянного электрода. Электрохимические сенсоры.

Тема 4. Двойной электрический слой и явления адсорбции на межфазных границах

Механизм образования и принципы экспериментальных методов изучения двойного электрического слоя. Электрокапиллярные явления на жидких и твердых электродах. Поверхностный избыток, адсорбционное уравнение Гиббса. Вывод и проверка общего уравнения электрокапиллярности. Зависимость пограничного натяжения от потенциала, состава раствора, температуры и природы металла. Понятие о полном и свободном заряде электрода. Потенциалы нулевого свободного и нулевого полного заряда; методы их определения. Термодинамическая теория поверхностных явлений на металлах, адсорбирующих водород и кислород. Проблемы Вольта и абсолютного скачка потенциала. Импеданс электрода и эквивалентные электрохимические схемы. Емкость двойного электрического слоя; ее зависимость от потенциала электрода, состава раствора и его концентрации. Роль металлической обкладки в строении двойного электрического слоя. Методы изучения двойного слоя на металлах группы платины: адсорбционный метод, методы кривых заряжения, вольтамперометрии, изоэлектрических сдвигов потенциала, радиоактивных индикаторов. Оптические и рентгеновские методы изучения границы раздела электрод-раствор. Физические методы *ex situ*. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия и другие зондовые методы. Сканирующая электрохимическая микроскопия. Двойной слой на границе



раствор—воздух. Модельные теории двойного слоя. Вывод уравнений для заряда электрода в теориях Гуи-Чапмена, Штерна и Грэма. Эффект Есина-Маркова. Явление частичного переноса заряда при адсорбции ионов. Гидрофильность поверхности. Методы изучения и теория обратимой адсорбции органических соединений на электродах. Двумерные фазовые слои и фазовые переходы в поверхностных слоях. Методы изучения и характерные особенности адсорбции органических веществ на металлах платиновой группы.

Строение двойного слоя на оксидных и полупроводниковых электродах. Двойной электрический слой на границе электрод/расплав и электрод/твердый электролит.

Кристаллографическая структура поверхности и ее роль в строении двойного электрического слоя. Понятие о фрактальных поверхностях. Методы определения величины истинной поверхности электродов.

Тема 5. Кинетика электродных процессов

Общая характеристика электродных процессов и понятие лимитирующей стадии. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция. Стационарная диффузия при разряде ионов на одноименном металле, на ртути и на амальгаме и роль явлений миграции в этих процессах. Теория конвективной диффузии. Вращающийся дисковый электрод и его использование для изучения электрохимической кинетики. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. Нестационарная диффузия к плоскому и сферическому электродам при постоянном потенциале. Теория полярографического метода. Полярографические максимумы и их теоретическая интерпретация. Вольтамперометрия. Осциллографическая полярография. Диффузионный импеданс. Различные виды полярографии на переменном токе. Хронопотенциометрия. Основные принципы и блок-схемы релаксационных методов изучения электрохимической кинетики (импульсный потенциостатический метод, импульсный и двухимпульсный гальваностатические методы, кулоностатический метод, методы фарадеевского импеданса и фарадеевского выпрямления). Электрохимическая импедансная спектроскопия. Тонкослойные методы. Ультрамикроэлектроды. Метод кварцевого микровзвешивания. Представления о работе пористого электрода, суспензионных и флюидизированных электродов.

Основные положения теории замедленного разряда. Ток обмена. Зависимость скорости реакции от температуры. Идеальная и реальная энергии активации. Влияние структуры двойного электрического слоя и природы электрода на скорость стадии разряда. Процессы электровосстановления ионов гидроксония и анионов на электродах с высоким перенапряжением выделения водорода. Роль работы выхода электрона в кинетике электродных процессов. Фотоэмиссия электронов из



металла в раствор. Электрохимическая генерация сольватированных электронов. Особенности электрохимической кинетики на полупроводниковых электродах. Теория и методы изучения электрохимических процессов, включающих гомогенные или гетерогенные химические стадии.

Кинетические и каталитические токи. Влияние комплексообразования на кинетику электродных реакций.

Стадийный перенос электронов в электрохимических реакциях. Механизм реакции выделения водорода и электровосстановления кислорода на различных электродах. Роль адсорбции поверхностно-активных веществ в электрохимической кинетике. Кинетика электрохимических реакций с участием органических веществ. Общие методы установления механизма сложной электрохимической реакции. Методы определения природы интермедиатов электродных процессов. Кинетика разложения амальгам и ее связь с перенапряжением водорода на ртути в кислых и щелочных растворах.

Электрокатализ. Сорбция и адсорбция водорода электродными материалами. Важнейшие типы электродных материалов.

Термодинамика и кинетика электрохимической нуклеации. Механизм реакций, протекающих с образованием новой фазы. Методы изучения начальных стадий электрокристаллизации. Перенапряжение при образовании двумерных и трехмерных зародышей. Теория поверхностной диффузии адсорбированных атомов (адатомов). Электроосаждение металлов.

Электрохимическая теория коррозии металлов. Сопряженные реакции в процессе растворения металлов. Стационарные потенциалы. Пассивация металлов и полупроводников. Механизмы роста оксидных пленок. Типы локальной коррозии. Методы защиты металлов от коррозии и методы коррозионного контроля.

Теоретические представления об элементарном акте переноса электрона в гомогенных и гетерогенных редокс-процессах. Типы гомогенных ионных реакций. Методы изучения ионных реакций в растворах электролитов. Сходство и различие гомогенных и электродных реакций переноса электрона. Соотношение Бренстеда. Трактовка элементарного акта на основе теории Гориучи-Поляни и теории реорганизации растворителя. Квантово-механическая теория Левича—Догондзе—Кузнецова. Экспериментальные подходы к проверке этой теории. Обычный, безбарьерный и безактивационный разряд. Физический смысл коэффициента переноса в рамках современной квантово-механической теории элементарного акта электродных реакций. Квантово-химические подходы к расчету скоростей реакций переноса электрона.

Фундаментальные аспекты электрохимии проводящих полимеров.



Явление электрохимической интеркаляции. Электрохимические свойства интеркалированных материалов.

Фотоэлектрохимия. Лазерная электрохимия.

Периодические и хаотические явления в электрохимических системах.

Проблемы биоэлектрохимии. Редокс-процессы в биосистемах; электрохимия биомембран и их моделей.

Тема 6. Электрохимические производства

Химические источники тока. Топливные элементы. Свинцовые аккумуляторы. Серебряно-цинковые аккумуляторы. Кадмий-никелевые аккумуляторы и их аналоги. Металл-воздушные системы. Литиевые источники тока. Суперконденсаторы.

Гальванотехника. Типы гальванических покрытий. Рассеивающая способность электролитов. Электрохимическое оксидирование металлов и сплавов. Электрохимическая размерная обработка. Наводороживание и водородная хрупкость. Функциональная гальванотехника.

Гидроэлектросталлургия.

Электрохимическое производство хлора, щелочей, окислителей. Электрохимический синтез органических веществ.

Электролиз расплавленных соединений. Производство алюминия. Производство щелочных и щелочно-земельных металлов. Электрорафинирование.

Электрохимические преобразователи информации и электрохимические электронные устройства. Электрохромные устройства.

Электрохимические технологии для микроэлектроники. Наноэлектрохимия и нанотехнология.

Теория электрохимических реакторов.

Экологические аспекты электрохимических технологий. Электрохимические методы очистки воды.

Вопросы для подготовки к сдаче кандидатского экзамена

1. Механизмы образования растворов электролитов. Энергия кристаллической решетки

2. Понятие об электрохимическом потенциале. Электрохимическое равновесие на отдельной межфазной границе

3. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция

4. Энергия сольватации. Энтропия сольватации ионов

5. Равновесие в электрохимической цепи

6. Вольтамперометрия

7. Термодинамическое равновесие в растворах электролитов

8. Понятие электродного потенциала. Стандартный электродный потенциал

9. Хронопотенциометрия



1920

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».

10. Теория Дебая-Хюккеля и потенциал ионной атмосферы
11. Классификация электродов
12. Электрокатализ
13. Теория Дебая-Хюккеля и коэффициенты активности
14. Концепция электронного равновесия на границе электрод/раствор
15. Проблемы биоэлектрохимии
16. Применение теории Дебая-Хюккеля к растворам электролитов
17. Классификация электрохимических цепей
18. Гальванотехника
19. Виды ион-ионного взаимодействия в электролитах. Ионная ассоциация
20. Определение коэффициентов активности, констант равновесия ионных реакций на основе измерений ЭДС
21. Экологические аспекты электрохимических технологий
22. Неравновесные явления в растворах электролитов: диффузия, миграция и ионные реакции
23. Мембранное равновесие и мембранный потенциал
24. Гидроэлектрометаллургия
25. Диффузионный потенциал
26. Двойной электрический слой, механизм образования
27. Топливные элементы
28. Понятие удельной и эквивалентной электропроводности в растворах электролитов.
29. Модельные теории двойного электрического слоя
30. Литиевые источники тока
31. Числа переноса и методы их определения
32. Емкость двойного электрического слоя
33. Электрохромные устройства
34. Зависимость подвижности, электропроводности и чисел переноса от концентрации
35. Электрокапиллярные явления
36. Лазерная электрохимия

Перечень основной и дополнительной учебной литературы

1. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия [Электронный ресурс]: учеб. пособие / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург: Лань, 2015. — 672 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/58166>. — Загл. с экрана.
2. Физико-химические основы электрохимии [Текст]: учебник для химических и химико-технолог. спец. ун-тов / Ю. Я. Лукомский, Ю. Д. Гамбург. - Долгопрудный: Интеллект, 2008. - 423 с.: ил. - Библиогр. в конце частей. - ISBN 9785915590075: 777.92.



3. Мембраны и мембранные технологии, под ред. А.Б. Ярославцева [Электронный ресурс]: М.: Научный мир, 2013. – 611 с. Режим доступа: http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=468334&sr=1
4. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
5. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. 568 с.

Перечень ресурсов сети «Интернет»

1. Русское мембранное общество «Мембраны и мембранные технологии»: <http://memtech.ru/index.php/ru/>
2. КубГУ, кафедра физической химии: <http://www.kubsu.ru/University/departments/CHEM/physchem/>
3. НОЦ Южный мембранный центр: www.mtc.kubsu.ru
4. ЗАО РМЦ «Югтехинформ» Лаборатория мембран и мембранных процессов: <http://techresearch.ru/lmmp.htm>
5. РХТУ им Д.И.Менделеева Технопарк: <http://enviropark.ru/course/category.php?id=15>
6. ЗАО «НПК Медиана-Фильтр»: http://www.mediana-filter.ru/reverse_osmos_nanofiltration.html
7. <http://www.fips.ru/> - Федеральный институт патентной собственности
8. <http://www.uspto.gov/web/menu/search.html> - База данных патентов США
9. <http://www.epo.org/searching/free/espacenet.html> - База данных патентов более 70 стран мира
10. <http://elibrary.ru/> Научная электронная библиотека
11. <http://www.sciencedirect.com> – полнотекстовая научная база данных международного издательства Elsevier.
12. <http://apps.webofknowledge.com/> - мультидисциплинарная реферативно-библиографическая база данных Института научной информации США (Institute for Scientific Information, ISI), представленная на платформе Web of Knowledge компании Thompson Reuters.
13. www.scopus.com - Scopus (SciVerse Scopus) мультидисциплинарная библиографическая и реферативная база данных, созданная издательской корпорацией Elsevier.