



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Дагестанский государственный университет»

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Утверждена
на Ученом совете ФГБОУ ВО
«Дагестанский государственный
университет»
прот. № 1 от 28.09 2017 г.
Ректор университета



Рабаданов М.Х.

ПРОГРАММА - МИНИМУМ кандидатского экзамена по специальности 02.00.05 – Электрохимия

Направление подготовки: 04.06.01 – Химические науки

Квалификация: Исследователь. Преподаватель – исследователь

Махачкала – 2017

Программа кандидатского минимума составлена в 2017 г. в соответствии с требованиями ФГОС ВО с учетом рекомендаций и ПрООП ВО по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (уровень подготовки кадров высшей квалификации)

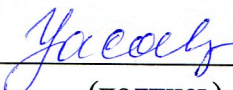
от «30» июля 2014 г. №869.

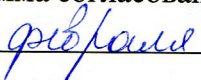
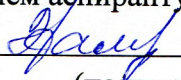
Разработчики: кафедра аналитической и фармацевтической химии, Рамазанов Арсен Шамсудинович, д.х.н., профессор; Сараева Ирина Витальевна, зав. кабинетом деканата

Программа одобрена на заседании совета химического факультета от 24.02.2017 года, протокол № 6.

И.о декана ХФ  Бабуев М.А.
(подпись)

Программа одобрена на заседании Методической комиссии химического факультета от 17.02. 2017 г., протокол №6.

Председатель  Гасангаджиева У.Г.
(подпись)

Программа согласована с управлением аспирантуры и докторантуры
«27»  2017 г. 
(подпись)

ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности

02.00.05 «Электрохимия»

Введение

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: теория электролитов, основы термодинамики гетерогенных электрохимических систем, теория двойного электрического слоя и явлений адсорбции на межфазных границах, кинетика электродных процессов, прикладная электрохимия.

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.

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.

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.

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. 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.

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 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. 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.

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

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.

Гидроэлектрометаллургия.

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

Электролиз расплавленных соединений. Производство алюминия.
Производство щелочных и щелочно-земельных металлов.
Электрохимические преобразователи информации и электрохимические
электронные устройства. Наноэлектрохимия и нанотехнология.
Теория электрохимических реакторов.
Экологические аспекты электрохимических технологий.
Электрохимические методы очистки воды.

Основная литература

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Лань, 2015, 672 с.
2. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. 2-е изд. М: Интеллект, 2013, 448 с.
3. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А., Тимонов А.М. Теоретическая электрохимия. – М.: Студент, 2013.
4. Миомандр Ф, Садки С., Одебер П., Меалле-Рено. Электрохимия./ Под ред. В.Н. Гамбурга, Сафонова В.А. М: 2008, 360 с.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – 2-е изд., испр. и перераб. – М.: Химия, КолосС, 2006.
6. Горшков В.И. Основы физической химии. М.: БИНОМ. 2006. 407 с.
7. Ипполитов Е.Г. Физическая химия. М.: Академия. 2005. 447 с.
8. Дамаскин Б.Б. и др. Практикум по электрохимии. Учебное пособие. М: Высшая школа, 1991, 288 с.
9. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, 1977.
10. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
11. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982.

Дополнительная литература

1. Плит В. Электрохимия в материаловедении/ Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2015. 446 с.

2. Бабин А.В., Лебедев В.А. Подготовка и проведение электрохимических исследований в расплавах солей Екатеринбург: УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2014. — 69 с.
3. Сибирцев В.С. Основы электрохимических процессов. Практикум. / Учебное пособие. Часть III – СПб: Университет ИТМО, 2015. – 93 с.
4. Хидиров Ш.Ш. Органическая электрохимия/Руководство к лабораторно-практическим занятиям для студ. хим. ф-та. Махачкала: ИПЦ ДГУ. 2008, 42 с.
5. Корниенко В.Л., Колягин Г.А., Салтыков Ю.В. Электросинтез в гидрофобизированных электродах/ Монография, Новосибирск: изд-во СО РАН, 2011. — 170 с.
6. Каменев Ю.Б., Чезлов И.Г. Современные химические источники тока. Гальванические элементы, аккумуляторы, конденсаторы/ Учебно-справочное пособие. — Санкт-Петербург, СПбГУКиТ, 2009. — 90 с.
7. Новиков В.Т., Кокарев Г.А., Царькова Т.Г. Электросинтез химических продуктов и химические источники тока/ Методическое пособие. — Москва, РХТУ, 2007. — 32 с.
8. Полюдова В.П. Практикум по кинетике электродных процессов/ Калининград. КГУ, 2004. — 42 с.
9. Тарасевич М.Р., Орлов С.Б. Электрохимия полимеров. М: Наука 1990, 238 с.
10. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997.
11. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. 2-е изд. М.: Высш. шк., 1983, 400 с.
12. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.

http://db.informika.ru/pke/020005_01.htm