

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПРОГРАММА

вступительного экзамена в аспирантуру по направлению

04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Профиль «Электрохимия»

Пояснительная записка

Вступительный экзамен по направлению 04.06.01 «Химические науки» (профиль «Электрохимия») предполагает проверку знаний будущего аспиранта, его способности к исследовательской работе в области современной теоретической и прикладной электрохимии. Экзамен проводится в устной форме и предполагает ответы на два теоретических вопроса.

Экзаменуемые должны продемонстрировать системные знания в области основных разделов современной электрохимии – электрохимической термодинамики, электрохимической кинетики, теории и практики электрохимических производств, электрохимических методов исследований а также умение практически применять эти знания в научно-исследовательской и педагогической деятельности.

Программа включает основные разделы курсов «Физическая химия», «Теоретическая электрохимия», «Прикладная электрохимия», «Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов», «Современные проблемы электрохимии», читающихся в бакалавриате и магистратуре по направлению «Физическая химия».

К программе приложен список основной и дополнительной литературы, необходимой для подготовки к экзамену.

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 Онзагера; эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена). Представление о структуре и электропроводности неводных растворов, расплавов и твердых электролитов. Полимерные электролиты. Растворы, содержащие сольватированные электроны.

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.

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.

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. Соотношение Бренстеда. Трактовка элементарного акта на основе теории Гориучи-Поляни и теории реорганизации растворителя. Квантово-механическая теория Левича-Догонадзе-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.

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 окислирование 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. 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ

Основная

1. Шеин А. Б. Физическая химия. курс лекций : учебное пособие для студентов химического факультета, изучающих дисциплину "Химическая термодинамика" Ч. 2. Химическая кинетика, электрохимия/А.Б.Шеин, М.А.Виноградова;.- Пермь: Изд-во Перм. гос. ун-та, 2010. -403 с. -Библиогр.: с. 400.
2. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия. 2001. 624 с.
3. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1983.
4. . Прикладная электрохимия / Под ред. Н.Т.Кудрявцева, 2-е изд. М., 1975.

Дополнительная

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987.

2. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / Под ред. А.Н.Фрумкина. М.: Мир, 1967.
4. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, 1977.
5. Кришталик Л.И. Электродные процессы. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979.
6. Прикладная электрохимия / Под ред. А.Л.Ротиняна, 3-е изд. Л.: Химия, 1974.
7. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
8. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982.
9. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981.
10. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997.
11. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. М.: Наука, 1965.

Составитель программы: зав. кафедрой физической химии, доктор химических наук, профессор А.Б. Шеин.

Программа одобрена Ученым советом химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета.