

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук
(ИВТЭ УрО РАН)

ПРОГРАММА ПОДГОТОВКИ
НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИХ КАДРОВ В АСПИРАНТУРЕ

УТВЕРЖДАЮ

Директор института
д.х.н., профессор



Ю.П.Зайков

2015 г.

ПРОГРАММА

вступительного экзамена в аспирантуру по направлению подготовки

04.06.01 – ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

по специальной дисциплине «Электрохимия»


Екатеринбург

2015

Программа составлена в соответствии паспортом специальности аспирантуры 02.00.05 – «Электрохимия»

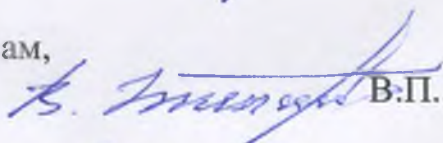
Программа одобрена на заседании Ученого совета
(Протокол № 6 от 16 июня 2015 г.)

Председатель Ученого совета, д.х.н.

 Ю.П. Зайков

Согласовано:

Зам. директора по научным вопросам,
д.х.н.

 В.П. Степанов

Ученый секретарь, к.х.н.

 А.О. Кодинцева

АННОТАЦИЯ

Настоящая программа базируется на основополагающих разделах электрохимии и включает вопросы термодинамики, анализа равновесных процессов и кинетических закономерностей электродных реакций.

Содержание настоящего документа соответствует программе, разработанной экспертным советом Высшей аттестационной комиссии Министерства образования Российской Федерации, и предназначено для выявления уровня подготовки по специальным дисциплинам абитуриентов, поступающих в аспирантуру.

Содержание

Введение.

Предмет и содержание электрохимии. Основные этапы в развитии электрохимии. Области применения электрохимии; электрохимические технологии.

Роль электрохимии в решении проблем рационального использования материальных и энергетических ресурсов, в охране окружающей среды.

Понятие об электрохимической системе. Основные электрохимические явления при электролизе. Законы Фарадея. Электрохимические эквиваленты. Вторичные и побочные процессы при электролизе.

Раздел 1. Теория электролитов.

Типы и способы получения электролитов. Доказательства диссоциации соединений, изотонический коэффициент Вант-Гоффа. Теория электролитической диссоциации Гротгуса - Аррениуса, степень диссоциации. Закон действующих масс и электролитическая диссоциация. Приложения теории Аррениуса в теориях кислот и оснований, гидролиза, растворимости труднорастворимых соединений. Ион-дипольное взаимодействие как причина электролитической диссоциации, энергия сольватации в модели Борна.

Распределение ионов в растворе электролитов с позиций Дебая-Гюккеля, радиус ионной атмосферы. Изменение потенциальной энергии центрального иона как мера отклонения реальных растворов электролитов от идеального поведения. Коэффициент активности. Расчет коэффициентов активности ионов с позиций теории Дебая-Гюккеля в приближении точечных зарядов. Учет собственных размеров ионов в теории Дебая-Гюккеля. Перспективы развития теории Дебая-Гюккеля.

Раздел 2. Процессы переноса в электролитах.

Миграция: скорость, абсолютная скорость и подвижность ионов. Электропроводность электролитов и скорость ионов. Влияние ион-ионного взаимодействия на миграцию ионов, электрофоретический и релаксационный эффекты. Числа переноса и их определение.

Диффузия электролитов. Законы диффузии, коэффициент диффузии. Особенности диффузии заряженных частиц. Уравнение Нернста-Эйнштейна. Диффузионный потенциал.

Конвективная диффузия.

Раздел 3. Электродное равновесие.

Условия электрохимического равновесия на границе фаз. Скачки потенциала на границе фаз. Поверхностный, внешний и внутренний потенциалы. Гальвани и Вольта потенциалы.

Природа и механизм возникновения электродного потенциала. Роль сольватации в процессе возникновения электродного потенциала. Токи обмена. Равновесный потенциал. Термодинамическая формула для равновесного электродного потенциала.

Условность величины электродного потенциала. Международная конвенция об ЭДС и электродных потенциалах. Водородная шкала потенциалов. Стандартные потенциалы, ряд активностей металлов. Электроды сравнения. Классификация электродов.

Правило Лютера. Ионоселективные и ферментные электроды. Электрохимические методы определения концентрации водородных ионов. Диаграмма областей электрохимической устойчивости воды. Термодинамическая устойчивость электродов в водных растворах. Диаграммы Пурбэ.

Электрохимические системы (цепи).

Классификация электрохимических систем. Гальванический элемент - простые и сложные химические цепи. Термодинамика гальванического элемента; уравнение Гиббса-Гельмгольца. Термодинамическое уравнение для обратимой ЭДС электрической системы. Термодинамический метод расчета этих величин. Экспериментальный метод измерения ЭДС.

Физические цепи: гравитационные и аллотропические. Концентрационные цепи I и II рода. Термодинамика концентрационных цепей. Диффузионный потенциал, методы его элиминирования. Термодинамическая теория диффузионного потенциала по Планку и Гендерсону. Использование электрохимических цепей для определения стандартных потенциалов электродов, активностей и коэффициентов активностей, чисел переноса, растворимости и произведения растворимости трудно растворимых солей.

Раздел 4. Двойной электрический слой.

Электрокапиллярные явления на поверхности жидких и твердых электродов. Электрокапиллярные кривые на ртути. Зависимость межфазного натяжения и заряда поверхности ртути от потенциала. Поверхностный избыток, адсорбционное уравнение Гиббса. Общее уравнение электрокапиллярности Фрумкина. Уравнение Липпмана. Влияние поверхностно-активных веществ на электрокапиллярные кривые.

Нулевые точки металлов и методы их определения. Роль заряда поверхности в адсорбционных явлениях на электродах.

Емкость двойного электрического слоя, дифференциальная и интегральная емкости. Зависимость емкости от потенциала электрода, состава раствора и его концентрации. Измерение емкости двойного электрического слоя. Кривые зарядения.

Импеданс электрода и эквивалентные электрические схемы. Строение двойного электрического слоя на границе электрод-электролит. Модель

двойного электрического слоя Гельмгольца и Гуи-Чапмена. Теории двойного слоя Штерна и Грэма. Дальнейшее развитие представлений о строении двойного электрического слоя.

Раздел 5. Кинетика электродных процессов.

Электродные процессы и электрохимическая реакция.

Плотность тока как характеристика скорости электрохимических реакций. Стадии электродных процессов, понятие о лимитирующей стадии. Электродная поляризация, классификация поляризационных явлений. Виды перенапряжений. Поляризационные кривые. Экспериментальные методы определения потенциала электрода под током.

Диффузионное перенапряжение. Концентрационные изменения в приэлектродном слое при электролизе. Механизм массопереноса: диффузия, миграция и конвекция. Стационарная диффузия при разряде ионов. Общее уравнение диффузионного перенапряжения. Предельная плотность тока диффузии. Роль миграции при разряде катионов и анионов. Роль перемешивания в массопереносе реагирующих веществ.

Теория стационарной конвективной диффузии. Естественная конвекция. Дисковый вращающийся электрод. Нестационарная диффузия реагирующих веществ к электроду. Хронопотенциометрия. Основные положения теории полярографического метода.

Электрохимическое перенапряжение. Основные положения теории замедленного разряда. Элементарный акт стадии разряда-ионизации по модели Гориучи-Поляни и на основе теории реорганизации растворителя. Энергия активации.

Влияние двойного электрического слоя на электрохимическое перенапряжение. Уравнение Фрумкина. Кинетические параметры электрохимических реакций: ток обмена, коэффициент переноса. Определение кинетических параметров электрохимических реакций.

Основные закономерности смешанной кинетики. Наложение перенапряжения диффузии на перенапряжение перехода. Наложение перенапряжения химической реакции на электрохимическое перенапряжение.

Химическое перенапряжение. Роль стадий химических превращений в электрохимических процессах. Замедленное протекание гомогенной и гетерогенной химических стадий. Влияние комплексообразования на кинетику электродных реакций. Уравнение химического перенапряжения.

Перенапряжение кристаллизации. Механизм реакций, протекающих с образованием новой фазы. Основы теории перенапряжения кристаллизации. Кристаллохимическая теория электрокристаллизации металлов. Образование и рост двумерных и трехмерных зародышей. Роль дислокаций и поверхностной диффузии ад-атомов и ад-ионов в процессе кристаллизации.

Раздел 6. Электроосаждение металлов.

Образование поликристаллических осадков; влияние природы ионов, состава электролита, температуры его и перемешивания на структуру осаждаемого металла. Влияние природы подслоя на кристаллизацию металла. Ориентирующее действие подслоя на рост кристаллов, текстура осадков. Влияние поверхностно-активных веществ на кинетику процесса электроосаждения и структуру осадков.

Теория совместного разряда ионов. Электроосаждение сплавов. Электрокристаллизация и структура сплавов.

Раздел 7. Анодные процессы и коррозия металлов.

Основные закономерности анодного растворения металлов.

Перенапряжение диффузии при анодном растворении металлов. Пассивность металлов. Пленочная, адсорбционная теория пассивности. Солевая пассивность. Нерастворимые аноды.

Электрохимическая коррозия металлов. Электрохимические методы снижения скорости коррозии.

Процессы контактного выделения металлов. Кинетика цементации.

Литература

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: Учебник для вузов. -М.: Химия, 2010. 624 с.
2. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973
3. Степанов В.П.. Физическая химия поверхности твердых электродов в солевых расплавах. Екатеринбург.: УрО РАН, 2005. – 324с.
4. Исаев В.А. Электрохимическое фазообразование. Екатеринбург.: УрО РАН, 2005. – 124с.
5. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д.. Физико-химические основы электрохимии: Учебник. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. – 424с.
6. Будников Г.К., Майстренко В.Н, Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. - 592с.
7. Байрамов В.М. Основы электрохимии. М.: Издательский дом «Академия», 2005. – 240с.
8. Электроаналитические методы: теория и практика./ Под ред. Шольца Ф. М.: БИНОМ ЛЗ, 2009. – 326с.
9. Химические источники тока. Справочник под редакцией Н.В. Коровина, Скундина А.М.. М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 740с.
10. Коровин Н.В.. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. -М.: изд. МЭИ, 2005. - 280 с.
11. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. – 384с.