

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт высокотемпературной электрохимии  
Уральское отделение Российской академии наук  
(ИВТЭ УрО РАН)

УТВЕРЖДАЮ  
Директор института

М.В. Ананьев

«23» июля 2018 г.



ПРОГРАММА  
кандидатского экзамена по специальности  
02.00.05 «Электрохимия»  
по химическим наукам

Екатеринбург  
2018

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

Программа одобрена на заседании Ученого совета Института (Протокол № 4 от 23 мая 2018 г.)

Согласовано:

Заместитель директора  
по научной работе, к.х.н.



А.Е. Дедюхин

Ученый секретарь, к.х.н.



А.О. Кодинцева

## 1. Общие вопросы

Предмет электрохимии. Связь с другими разделами физической химии. Химические и электрохимические реакции. Области приложения электрохимии.

## 2. 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 теории Дебая-Гюккеля, радиус ионной атмосферы. Изменение потенциальной энергии центрального иона как мера отклонения реальных растворов электролитов от идеального поведения. Идеальные и реальные растворы электролитов, коэффициент активности, средний коэффициент активности иона. 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.

Особенности ионных расплавов. Энергия ионных кристаллов. Плавление ионных кристаллов. Эффект предплавления. Ближний и дальний порядок в расплаве. Структура ионных расплавов. Ионный потенциал и поляризуемость ионов. Ионная ассоциация. Плавление чистых солей и солевых смесей. Типы диаграмм плавкости. Криоскопия расплавов.

Твердые электролиты: с собственной разупорядоченностью, с примесной разупорядоченностью, со структурной разупорядоченностью. Нестехиометрия в твердых оксидах,  $n$ - и  $p$ -типы проводимости в оксидных проводниках. Процессы на поверхности твердых оксидных проводников. Адсорбция – десорбция.

## 3. Процессы переноса в электролитах

Миграция: скорость, абсолютная скорость и подвижность ионов. Основные носители зарядов. Электропроводность электролитов и скорость ионов. Удельная и эквивалентная электропроводность. Методы измерения электропроводности. Температурная и концентрационная зависимости электропроводности. Влияние ион-ионного взаимодействия на миграцию ионов, электрофоретический и релаксационный эффекты. Предельная электропроводность. Числа переноса и подвижность ионов. Эффект Шемла. Механизм переноса зарядов в твердых электролитах. Ионная, электронная и дырочная составляющие электропроводности, их зависимость от состава электролита и газовой фазы. Роль межкристаллитных границ.

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

## 4. Термодинамика электродных процессов

Химический и электрохимический потенциалы. Внутренний, внешний и поверхностный потенциалы. Гальвани- и Вольта - потенциалы на различных границах раздела фаз, физическая и химическая теории происхождения скачка потенциала. Электродные равновесия. Электроды 1-го рода. Электроды 2-го рода. Стандартный электродный потенциал, условный стандартный электродный потенциал. Равновесный

окислительно-восстановительный потенциал, правило Лютера. Газовые электроды. Электроды сравнения в расплавленных солях и твердоэлектролитных системах. Ряды напряжений.

Равновесие в электрохимической цепи. Максимальная электрическая работа в цепи. Уравнение Нернста. Физические цепи. Концентрационные цепи 1-го рода. Концентрационные цепи с газовыми электродами. Концентрационные цепи 2-го рода (цепи с переносом), обратимые по катионам. Анионные концентрационные цепи с переносом. Химические цепи. Химические источники тока. Водородно-кислородный элемент. Сложные химические цепи с металлическими электродами.

## 5. Электрохимические устройства (ЭХУ)

Основные компоненты газовой фазы электрохимической системы. Классификация ЭХУ по функциональному назначению. Электрохимические преобразователи информации. Электрохимические источники тока. Электрохимические реакторы. Датчики состава газа. Потенциометрические датчики. Кулонометрические датчики. Амперометрические датчики. Термические датчики. Электрохимические источники тока. Концентрационные элементы. Топливные элементы. Топливные элементы на  $H_2$  и/или  $CO$ . Топливные элементы на  $CH_4$ . Парциальное окисление метана. Паровая конверсия метана. Рециклирование анодной смеси. Топливные элементы на метано-воздушной смеси. Электрохимические реакторы. Кислородные насосы (КН). КН для получения чистого кислорода. КН для очистки газов от кислорода. КН для приготовления кислородсодержащих газовых смесей. КН для раскисления металлов. Электролизеры. Получение водорода и/или кислорода из воды.

## 6. Двойной электрический слой

Механизмы разделения зарядов на границе раздела фаз, заряд и поверхностные избытки заряженных компонентов. Основные теории двойного электрического слоя: плотный и диффузионный слой, модель Штерна, внутренний слой Гельмгольца, специфическая адсорбция. Граница полупроводник - электролит. Методы изучения двойного электрического слоя: ёмкостная, импедансная. Электрокапиллярные явления, уравнение электрокапиллярности. Заряд электрода: свободный, полный (термодинамический). Потенциал нулевого заряда.

## 7. Кинетика электродных процессов

Лимитирующие стадии электродного процесса. Основные механизмы поляризации электродов. Диффузионная кинетика. Основные уравнения диффузионной кинетики, поляризационная кривая. Диффузионная кинетика в отсутствие фонового электролита. Основные уравнения электрохимической кинетики. Концентрационная поляризация при выделении металла на одноименном металле в условиях стационарной диффузии. Концентрационная поляризация при сплавообразовании, потенциал полуволны. Конвективная диффузия, слой Прандтля. Нестационарная диффузия к плоскому электроду. Нестационарная диффузия к сферическому электроду. Полярография, полярографические максимумы. Нестационарная диффузия в условиях переменного электродного потенциала, диффузионный импеданс.

Электрохимическая поляризация. Перенапряжение разряда, его зависимость от температуры, свойств электрода и электролита. Теория замедленного разряда в представлении Эрдей-Груза-Фолмера. Влияние структуры двойного электрического слоя на скорость переноса заряда, теория перенапряжения выделения водорода Фрумкина. Импеданс реакции разряда - ионизации. Смешанная кинетика.

Влияние замедленной химической реакции на перенапряжение. Рекомбинационная теория перенапряжения водорода. Импеданс реакции разряд - ионизация с медленной химической стадией.

Фазовое перенапряжение. Образование зародышей новой фазы. Гомогенное и гетерогенное зарождение. Фазовое перенапряжение. Работа образования зародыша. Механизм роста кристаллов. Двумерные зародыши. Структура катодных осадков. Монокристаллы дендриты, нити, порошки, сплошные слои. Теория Фолмера - Эрдей - Груза для процесса образования трехмерного зародыша.

## 8. Пассивация и коррозия металлов

Анодные поляризационные кривые в отсутствие пассивации и в режиме пассивации. Сопряженные электродные реакции и стационарный потенциал. Коррозия, потенциал и ток коррозии. Коррозия металла с примесью. Основные методы защиты металлов от коррозии.

### Основная литература

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1975.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия. 2001.

### Дополнительная литература

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979.
2. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: НЛ. 1962.
3. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: НЛ. 1963.
4. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука. 1973.
5. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Электродные процессы. М.: Наука. 1987.
6. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука. 1979.
7. Степанов В.П. Физическая химия поверхности твердых электродов в солевых расплавах. Екатеринбург: УрО РАН. 2005
8. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978.
9. Барабошкин А.Н.. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
10. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977.
11. Минченко В.И., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2008.