

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Сибирский государственный аэрокосмический университет  
имени академика М.Ф. Решетнева»  
(СибГАУ)



УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по НИД

Ю.Ю. Логинов

2017 г.

**ПРОГРАММА**

**ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ**

Направление подготовки:	04.06.01	ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
Профиль подготовки:	<i>цифр</i>	<i>наименование</i> ЭЛЕКТРОХИМИЯ
Форма обучения:		<i>наименование</i> Очная, заочная
Квалификация выпускника		Исследователь, Преподаватель-исследователь.
Кафедра-разработчик рабочей программы		Информационно-экономических систем

Красноярск 2017

Раздел химической науки, изучающий термодинамические и транспортные свойства конденсированных ионных систем и процессы на границах раздела фаз с участием заряженных частиц. К конденсированным ионным системам относятся растворы и расплавы электролитов, твердые электролиты, химические системы в сверхкритическом состоянии.

### **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.

### **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/расплавы 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.

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.

### **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 окисление металлов и сплавов. Электрохимическая размерная обработка. Наводороживание и водородная хрупкость. Функциональная гальванотехника.

ГидроэлектрOMETаллургия.

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:*

1. Разделы теоретической электрохимии: теория растворов электролитов; электрохимические системы; электроды и электродные равновесия; двойной электрический слой. Современные электрохимические измерительные приборы.

2. Понятия: электрохимическая система, электрод, электролит, внешняя и внутренняя цепи, типы электрохимических систем их особенности и области использования.

3. Законы Фарадея. Число Фарадея и его физический смысл.

4. Основные типы кулометров и реакции, протекающие на электродах. Потенциалы разряда ионов, потенциалы окисления и восстановления ионов и молекул. Причины кажущихся отклонений от законов Фарадея. Первичные, вторичные и побочные реакции.

5. Выход по току. Методы определения выхода по току. Особенности определения выхода по току при импульсном электролизе.

6. Вывод уравнения электродного потенциала (уравнение Нернста). Международные правила о знаке электродного потенциала. Водородная шкала электродных потенциалов. Стандартные электродные потенциалы.

7. Равновесные и стационарные электродные потенциалы.

8. Классификация электродов (условная запись, потенциалопределяющая реакция и уравнение электродного потенциала). Электроды первого, второго, третьего рода.

9. Окислительно-восстановительные электроды.
10. Газовые электроды (водородный и др.).
11. Мембранные электроды (стеклянный электрод и др.).
12. Селективные мембранные и ферментные электроды (электрохимические сенсоры). Применение электродов.
13. Электрохимический потенциал и свободная энергия Гиббса.
14. Связь равновесной ЭДС электрохимической цепи с максимальной работой и изменением энергии Гиббса.
15. Водородная шкала электродных потенциалов.
16. Химические и концентрационные цепи. Применение концентрационных цепей для определения коэффициентов активности и чисел переноса.
17. Диффузионный потенциал: его оценка и устранение.
18. Природа и механизм возникновения скачка потенциала на фазовых границах: металл-раствор (расплав); металл-растворитель; полупроводник-раствор.
19. Механизм возникновения ДЭС и его роль в электрохимических процессах.
20. Методы изучения ДЭС: а) метод адсорбции; б) метод электрокинетических явлений; в) метод электрокапиллярных кривых на твердых и жидких электродах; е) метод дифференциальной емкости; ж) метод кривых заряжения.
21. Потенциал нулевого заряда и нулевые точки, методы их определения и значение в электрохимии.
22. Модели ДЭС: 1) конденсированный ДЭС (Гельмгольц); 2) диффузный ДЭС (Гуи-Гаппмен); 3) адсорбционный ДЭС (Штерн); 4) хемосорбционный ДЭС (Грем, Фрумкин, Парсонс); 5) дискретный ДЭС (Есин-Шихов, Эршлер); электронный ДЭС (Алпатова и др.).
23. Неравновесные электрохимические системы. Электрохимические ячейки. Основные и побочные продукты электролиза. Понятия: «парциальный ток» и «выход по току».
24. Скорость электрохимической реакции (ЭХР) и ее аналитическое выражение. Электрохимические эквиваленты. Сила и плотность тока как характеристика скорости ЭХР. Истинная плотность тока.
25. Стадийность катодной электрохимической реакции (на примере восстановления комплекса металла). Стадийность анодных реакций на растворимых и не растворимых электродах. Понятие: «лимитирующая стадия ЭХР».
26. Электродная поляризация и перенапряжение электрохимической реакции. Методы измерения потенциала электрода под током.
27. Поляризация и составляющие электродной поляризации. Перенапряжение электрохимической реакции и его слагаемые.
28. Способы определения лимитирующей стадии ЭХР из поляризационных кривых, по кривым спада потенциала электрода при выключении тока и другими методами.
29. Методы изучения электродной поляризации и электрохимического перенапряжения.
30. Диффузионная кинетика. Понятия: концентрационная поляризация и диффузионное перенапряжение. Распределение концентрации реагентов в приграничном слое электрод-раствор.
31. Стационарная диффузия. Основные уравнения диффузионной кинетики их вывод и анализ. Толщина диффузионного слоя при стационарном и импульсном токе.
32. Концентрационная (диффузионная) поляризация и ее изучение методами: поляризационных кривых, дискового вращающегося электрода, кривыми спада

потенциала при выключении тока. Уравнение конвективной диффузии и его использование.

33. Нестационарная диффузия в электрохимических процессах. Второе уравнение Фика и его решение в граничных условиях. Уравнение Санда.

34. Хронопотенциометрия (гальваностатический метод). Использование хронопотенциометрических данных для обнаружения диффузионных ограничений, предшествующей разряду химической реакции и наличия адсорбции (хемосорбция) реагента на поверхности электрода.

35. Двухимпульсная хронопотенциометрия и ее преимущества. Пути уменьшения концентрационной поляризации и диффузионного перенапряжения.

36. Кинетические закономерности стадии разряда-ионизации. Понятия: активационная поляризация и перенапряжение переноса заряда.

37. Теория замедленного разряда. Квантово-механическая трактовка электронных переходов в электрохимических реакциях (Геришер, Маркус). Принцип Франка-Кондона, приближение Борна-Оппенгеймера и их практические следствия для электрохимического восстановления комплексов переходных металлов (поверхностное комплексообразование на электроде).

38. Изменение потенциальной энергии на пути электрохимической реакции (схема электронных термов и обобщенная схема Кришталлика для безактивационных, барьерных и безбарьерных электрохимических реакций).

39. Формирование переходного состояния при катодном восстановлении комплексов переходных металлов (внутрисферный, внешнесферный и мостиковый механизмы). Туннелирование электрона.

40. Вывод уравнения скорости электрохимической реакции при лимитирующей стадии переноса заряда (уравнение поляризационной кривой).

41. Вывод уравнения Тафеля и его использование для определения кинетических параметров электрохимической реакции.

42. Влияние строения ДЭС на скорость электрохимической реакции.

43. Электрохимические реакции с последовательным переносом электронов и методы их обнаружения.

44. Кинетика совмещенных, сопутствующих реакций. Принципы независимости и суперпозиции поляризационных кривых.

45. Деполяризация и сверхполяризация в сопряженных реакциях электрохимического сплавообразования металлов.

46. Катодное генерирование сольватированных электронов (Н.М. Алпатова). Анионные кластеры воды.

47. Кинетика катодного выделения водорода. Роль реакции выделения водорода в электрохимии и электрохимической технологии. Доноры протонов в электрохимических реакциях выделения водорода.

48. Влияние природы металла электрода на кинетику и механизм выделения водорода (теории замедленного разряда доноров протонов, замедленной электрохимической десорбции и замедленной рекомбинации).

49. Катодное наводороживание металлов. Ингибиторы электрохимического восстановления доноров протонов.

50. Кинетика электрохимического выделения кислорода. Доноры кислорода в ЭХР. Влияние природы металла электрода, рН среды и плотности тока на электрохимическое перенапряжение кислорода.

51. Анодное окисление и пассивность металлов. Суммарная анодная поляризационная кривая пассивирующегося металла и ее анализ. Понятие пассивности и транспассивности.
52. Электрохимическая коррозия металлов и сплавов. Анодные и катодные реакции при коррозии металлов. Эффективные способы защиты металлов от коррозии.
53. Влияние различных факторов на скорость электрохимической реакции. Электродные процессы в условиях медленной химической реакции. Перенапряжение образования новой фазы.
54. Влияние ПАВ на скорость электрохимической реакции (эффект М.А.Лошкарева).
55. Влияние параметров импульсного тока на различные стадии электрохимической реакции и свойства покрытий. Перспективы развития импульсного электролиза в производстве функциональных гальванических покрытий.

#### *Основная литература*

1. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия: учебник для вузов. – М.: Химия, 2006. – 672 с.
2. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия: учебник для хим. и хим. - технол. спец. вузов. 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Высшая школа, 1984. - 520 с.
3. Ротинян, А.Л. Теоретическая электрохимия / К.И. Тихонов, И.А. Шошина А.Л. Ротиняна. - Л.: Химия, 1981. - 423 с.
4. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. – 424 с.
5. Балмасов, А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. – Иваново: Изд-во ИГХТУ. 2008. – 84 с.
6. Сборник примеров и задач по теоретической электрохимии / А.В. Балмасов, В.Л. Киселева, О.И. Невский, В.Я.Омельченко.- Иваново: Изд. ИГХТУ, 2004. – 80 с.

#### *Дополнительная литература*

7. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия: Учебное пособие для вузов. - М.: Высшая школа, 1987. - 295 с.
8. Багоцкий В. С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
9. Дамаскин, Б.Б. Практикум по электрохимии: учеб. пособие для хим. спец. вузов. – М.: Вышш. школа, 1991. – 228 с.
10. Практикум по физической химии/ Под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева: Учебное пособие для вузов,- 5-е изд.- М.: Химия, 1986. - 347 с.
11. Шаталов, А.Я.. Практикум по физической химии.- М.: Высшая школа, 1975.- 228 с.
12. Левин, А.И. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. Учебное пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1979. – 312 с.

#### *Интернет-ресурсы:*

1. <http://www.chemport.ru>
2. <http://www.chem.msu.su/rus>
3. <http://www.school-sector.relarn.ru>