

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

ПРОГРАММА
вступительных испытаний
для поступающих в аспирантуру

Направление подготовки
04.06.01 Химические науки

Специальность
02.00.05 Электрохимия

Нальчик, 2017 г.

Введение

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

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. 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.

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).

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.

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. Емкость двойного электрического слоя; ее зависимость от потенциала электрода, состава раствора и его концентрации. Модельные теории двойного слоя. Вывод уравнений для заряда электрода в теориях Гуи-Чапмена, Штерна и Грэма. Эффект Есина-Маркова.

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. Вольтамперометрия. Осциллографическая полярография. Хронопотенциометрия.

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.

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.

Электроосаждение металлов. Электрохимическая теория коррозии металлов. Сопряженные реакции в процессе растворения металлов. Стационарные потенциалы.

Основная литература

1. Ю.Я. Лукомский, Д.Ю. Гамбург Физико-химические основы электрохимии.: Учебник. Изд. дом «Интеллект», 2008, – 424с. (Электронная библиотека КБГУ)
2. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меале-Рено Р. Электрохимия. – М.: Изд-во Техносфера, 2008 – 360с. <http://www.tehnosphaera.ru>, (Электронная библиотека КБГУ)
3. Степанов В.П. Основные вопросы электрохимии расплавленных солей. Екатеринбург: РИО УРО РАН, 2012. – 292с.

Дополнительная литература

1. Ротинян А.Л. Теоретическая электрохимия, Л., Химия, 1981 г., 423 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М.Высшая школа, 1978 г. 239 с.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.Химия, 2001 г. 624 с.
4. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.Высшая школа, 1984 г. 519 с.
5. 13. Дамаскин Б. Б.,Петрий О. А.,Цирлина Г. А. Электрохимия.- Л. Изд. «Химия», 2001 г. 624 с.
6. Антипин Л.Н. и др. Электрохимия расплавленных солей. М., Металлургиздат, 1964 г. 355 с.
7. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М., Химия, 1988 г. 400 с.
8. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия, Л., Химия, 1976 г., 567 с.
9. Байрамов В.М. Основы электрохимии. - М.: Изд. Центр «Академия», 2005. - 240с.
10. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. - М.: Мир, 1977.

Интернет-ресурсы

1. <http://lib.kbsu.ru>
2. <http://www.sciencedirect.com>
3. <http://www.scopus.com>
4. <http://www.electrochem.org>
5. <http://jes.ecsdl.org>
6. <http://www.maik.ru/cgi-bin/journal.pl?name=elchem&page=main>
7. <http://www.galvanicrus.ru/lit/journals.php>

Экзаменационные вопросы

1. Предмет и структура современной электрохимии.
2. Основные исторические этапы развития электрохимии.
3. Области применения электрохимии и перспективы ее дальнейшего развития.
4. Ион-дипольное взаимодействие и причины устойчивости ионных систем.
5. Термодинамические и модельные методы расчета энергии сольватации.
6. Химическая и реальная энергии сольватации.
7. Термодинамика растворов электролитов.
8. Коэффициенты активности ионов и методы их определения.
9. Равновесия в растворах электролитов. Методы определения констант равновесия.
10. Теория кислот и оснований. Виды ион-ионного взаимодействия в растворах электролитов, ассоциация ионов.
11. Вывод уравнений теории Дебая-Хюккеля для потенциала ионной атмосферы и для коэффициента активности.
12. Применение теории Дебая-Хюккеля к растворам сильных и слабых электролитов.
13. Неравновесные явления в растворах электролитов: диффузия, миграция и ионные реакции.
14. Понятие удельной и эквивалентной электропроводности. Закон Кольрауша.
15. Числа переноса и методы их определения. Подвижности отдельных ионов, их определение и зависимость от ионного радиуса, концентрации электролита и от температуры раствора.
16. Интерпретация явлений электропроводности с точки зрения теории Дебая-Хюккеля (электрофоретический и релаксационный эффекты; уравнение Онзагера; эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена).
17. Понятие об электрохимическом потенциале. Условие электрохимического равновесия на отдельной межфазной границе и в электрохимической цепи.
18. Скачки потенциала на границах раздела фаз; разности потенциалов Гальвани и Вольта.
19. Понятие электродного потенциала; стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста.
20. Концепция электронного равновесия на границе электрод/раствор.
21. Взаимные превращения химической и электрической энергии в электрохимической системе. Термодинамика гальванического элемента; уравнение Гиббса-Гельмгольца.
22. Методы определения коэффициентов активности, констант равновесия ионных реакций и чисел переноса на основе измерений электродвижущих сил.
23. Механизм образования и принципы экспериментальных методов изучения двойного электрического слоя.
24. Электрокапиллярные явления на жидких и твердых электродах.
25. Поверхностный избыток, адсорбционное уравнение Гиббса. Вывод и проверка общего уравнения электрокапиллярности.
26. Зависимость пограничного натяжения от потенциала, состава раствора, температуры и природы металла.
27. Понятие о полном и свободном заряде электрода. Потенциалы нулевого свободного и нулевого полного заряда; методы их определения.
28. Термодинамическая теория поверхностных явлений на металлах, адсорбирующих водород и кислород.
29. Проблемы Вольта и абсолютного скачка потенциала. Емкость двойного электрического слоя; ее зависимость от потенциала электрода, состава раствора и его концентрации.
30. Модельные теории двойного слоя. Вывод уравнений для заряда электрода в теориях Гуи-Чапмена, Штерна и Грэма. Эффект Есина-Маркова.
31. Общая характеристика электродных процессов и понятие лимитирующей стадии.
32. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция.
33. Стационарная диффузия при разряде ионов на одноименном металле, на ртути и на

амальгаме и роль явлений миграции в этих процессах.

34. Теория конвективной диффузии. Вращающийся дисковый электрод и его использование для изучения электрохимической кинетики. Вращающийся дисковый электрод с кольцом.
35. Нестационарная диффузия к плоскому и сферическому электродам при постоянном потенциале.
36. Теория полярографического метода.
37. Вольтамперометрия. Осциллографическая полярография.
38. Хронопотенциометрия.
39. Основные положения теории замедленного разряда. Ток обмена.
40. Зависимость скорости реакции от температуры. Идеальная и реальная энергии активации.
41. Влияние структуры двойного электрического слоя и природы электрода на скорость стадии разряда.
42. Процессы электровосстановления ионов гидроксония и анионов на электродах с высоким перенапряжением выделения водорода.
43. Стадийный перенос электронов в электрохимических реакциях.
44. Механизм реакции выделения водорода и электровосстановления кислорода на различных электродах.
45. Роль адсорбции поверхностно-активных веществ в электрохимической кинетике.
46. Кинетика электрохимических реакций с участием органических веществ.
47. Электроосаждение металлов. Электрохимическая теория коррозии металлов.
Сопряженные реакции в процессе растворения металлов.