Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Факультет наук о материалах

УТВЕРЖДАЮ

И.о. декана факультета наук о материалах,
акад. РАН, профессор

/ *Солнцев К.А.* /

«28» апреля 2022 г.

ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности

1.4.6 Электрохимия

Шифр и наименование укрупненной группы научных специальностей:

1.4. Химические науки

Наименование отраслей науки, по которым присуждаются ученые степени: химические науки

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методической комиссией факультета
(протокол № 01 от 16 марта 2022 г.)

Москва 2022

I. Описание программы:

Настоящая программа охватывает важнейшие разделы электрохимии: теорию электролитов, основы термодинамики гетерогенных электрохимических систем, теорию двойного электрического слоя и явлений адсорбции на межфазных границах, кинетику электродных процессов, прикладную электрохимию.

II. Основные разделы и вопросы к экзамену:

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. Динамическая теория сольватации и понятие об отрицательной гидратации. 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). Представления о структуре и электропроводности неводных растворов, расплавов и твердых электролитов. Полимерные электролиты. Растворы, содержащие сольватированные электроны.

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; потенциалы Гальвани и Вольта. Понятие электродного по-тенциала; 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.

4. Строение заряженных межфазных границ и явления адсорбции

Принципы экспериментальных методов изучения заряженных межфазных границ. Электрокапиллярные явления на жидких и твердых электродах. Поверхностный избыток, адсорбционное уравнение Гиббса. Вывод и проверка общего уравнения электрокапиллярности. Зависимость обратимой поверхностной работы 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. Методы изучения межфазных границ для электродов из металлов 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. «Двойной слой» на границе раствор/воздух. Модели строения заряженных межфазных границ: теория Гуи-Чапмена, модели 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 межфазных границ. Понятие о фрактальных поверхностях. Методы определения величины истинной поверхности электродов.

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. 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 спектроскопия импеданса. 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 концентрации фонового электролита и природы электрода на скорость стадии разряда. Процессы электровосстановления ионов гидроксония и анионов. 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. Механизмы реакций выделения водорода и электровосстановления кислорода на различных электродах. Роль адсорбции поверхностно-активных веществ в электрохимической кинетике. Кинетика электрохимических реакций с участием органических веществ. Общие принципы установления механизма сложной электрохимической реакции. Методы определения природы интермедиатов электродных процессов. Кинетика разложения амальгам и ее связь с кинетикой выделения водорода на ртути в кислых и щелочных растворах.

Электрокатализ. Сорбция и адсорбция водорода электродными материалами.

Термодинамика и кинетика электрохимической нуклеации. Механизм реакций, протекающих с образованием новой фазы. Методы изучения начальных стадий электрокристаллизации. Перенапряжение при образовании двумерных и трехмерных зародышей. Электроосаждение металлов.

Коррозия металлов в растворах. 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 Маркуса. Квантово-механическая теория Левича-Догонадзе-Кузнецова. Экспериментальные подходы к проверке этих теорий.

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.

6. Электрохимические производства

Химические источники тока. Топливные элементы. Свинцовые аккумуляторы. Серебряно-цинковые аккумуляторы. Кадмий-никелевые аккумуляторы и их аналоги. Металл-воздушные системы. Металл-ионные аккумуляторы. Суперконденсаторы.

Гальванотехника. Типы гальванических покрытий. Рассеивающая способность электролитов. Электрохимическое оксидирование 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 щелочноземельных металлов. Электрорафинирование.

Электрохромные устройства.

Электрохимические технологии для микроэлектроники. Наноэлектрохимия и нанотехнология.

Экологические аспекты электрохимических технологий. Электрохимические методы очистки воды.

Критерии оценивания

Критерии и показатели оценивания ответа на экзамене			
Не-удовлетворительно	**Удовлетворительно**	**Хорошо**	**Отлично**
2 балла	**3 балла**	**4 балла**	**5 баллов**
Фрагментарные знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной электрохимии	Неполные знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной электрохимии	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной электрохимии	Сформированные и систематические знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной электрохимии

III. Рекомендуемая основная литература:

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. СПб: Лань, 2015 (см. также литературу в этом учебнике).

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

3. 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. Прикладная электрохимия / Под ред. Н.Т.Кудрявцева, 2-е изд. М., 1975.

8. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963.

9. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.

10. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982.

IV. Дополнительная литература:

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981.

2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. 2-е изд. М.: Высшая школа, 1983.

3. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997.

4. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. М.: Наука, 1965.

5. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977.

V. Авторы временной программы:

1. д.х.н., проф. Г.А. Цирлина