

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук»
(КНЦ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН)**

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ФИЦ КНЦ СО РАН

А.А. Шпедт

«25» июля 2022г.



**ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА
ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ**

«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

**Научная специальность:
1.4.6 «Электрохимия»**

**Отрасль наук:
химические, физико-математические и технические науки**

Красноярск 2022

1 Общие положения

Программа кандидатского экзамена разработана на кафедре фундаментальных дисциплин и методологии науки факультета подготовки кадров ФИЦ КНЦ СО РАН в соответствии со следующими документами:

- Приказом Министерства науки и высшего образования РФ от 20 октября 2021 г. №951 «Об утверждении федеральных государственных требований к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре), условиям их реализации, срокам освоения этих программ с учетом различных форм обучения, образовательных технологий и особенностей отдельных категорий аспирантов (адъюнктов)»;
- Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней»;
- Положением о подготовке научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре ФИЦ КНЦ СО РАН;
- Порядком сдачи кандидатских экзаменов и прикрепления лиц к ФИЦ КНЦ СО РАН для сдачи кандидатских экзаменов;
- Паспортом научной специальности.

Цель проведения экзамена: оценить уровень знаний, умений и навыков в области физической химии.

Экзамен по специальной дисциплине должен выявить уровень теоретической и профессиональной подготовки экзаменуемого, знание общих концепций и методологических вопросов данной науки, истории ее формирования и развития, фактического материала, основных теоретических и практических проблем данной отрасли знаний.

К кандидатскому экзамену допускаются лица, прикрепленные к ФИЦ КНЦ СО РАН для сдачи кандидатских экзаменов без освоения программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре, и аспиранты, обучающиеся в ФИЦ КНЦ СО РАН по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (далее – экзаменуемые).

Кандидатский экзамен по дисциплине «Электрохимия» проводится по билетам. Экзаменационный билет включает в себя три теоретических вопроса по данной научной специальности и отрасли науки, по которой подготавливается или подготовлена диссертация.

2 Содержание программы кандидатского экзамена

2.1 Равновесные явления в растворах электролитов

2.1.1 Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов.

Сольватация и гидратация. Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов

Недостатки теории электролитической диссоциации Аррениуса. Энергия кристаллической решетки и ее расчет. Причины недостатков теории. Теплоты сольватации (гидратации), ионофоры и ионогены. Термодинамические методы расчета энергии гидратации ионов (модель Борна; метод Ван-Аркеля и де-Бура; метод Бернала и Фаулера). Определение реальных энергий гидратации ионов. Энтропия сольватации ионов. Состояние ионов в растворе. Ионная атмосфера. Теория электролитов Дебая и Гюкеля: исходные положения, вывод предельного закона Дебая и Гюкеля, сопоставление теории с опытом, дальнейшее развитие теории.

2.2 Неравновесные явления в растворах электролитов

2.2.1 Электропроводность растворов электролитов. Теоретическая интерпретация электропроводности. Диффузия в растворах электролитов

Основные понятия. Удельная и эквивалентная электропроводность, зависимость электропроводности от концентрации и природы растворителя. Подвижность ионов, зависимость подвижности от природы ионов и температуры. Формула Стокса. Законы Кольрауша. Теории электропроводности: гидродинамическая; Дебая – Онзагера; кинетическая; прототропная. Стоксовы радиусы. Электрофоретический и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая – Фалькенгагена. Электропроводность неводных растворов электролитов. Общая характеристика неравновесных явлений в растворах электролитов. Стационарная молекулярная диффузия, Уравнения Эйнштейна – Смолуховского и Нернста – Эйнштейна; первый закон Фика. Нестационарная молекулярная диффузия, второй закон Фика. Диффузионный потенциал и его расчет. Опытные данные о диффузионных потенциалах.

2.3 Равновесные электродные процессы

2.3.1 Величины, характеризующие энергетическое состояние заряженных частиц. Природа ЭДС и электродного потенциала

Электрохимический, внутренний, внешний, поверхностный и реальный потенциалы, работа выхода частиц. Гальвани- и Вольта-потенциалы.

Примеры установления электрохимического равновесия на границе раздела фаз. ЭДС как сумма гальвани- и вольта-потенциалов. Физическая и химическая теории возникновения ЭДС. Гальвани-потенциал на границе двух металлов. Гальвани-потенциал на границе металл-раствор (осмотическая теория Нернста; сольватационная теория и ее развитие).

2.3.2 . Классификация электродов. Классификация электрохимических цепей Электроды 1-го, 2-го, 3-го рода, газовые, амальгамные и редокси-электроды (определение, схема электрода и электродная реакция, выражение для потенциала электрода и его анализ). Применение электродов. Принципы классификации электрохимических цепей. Физические цепи (гравитационные, аллотропические); концентрационные цепи 1-го и 2-го рода; химические цепи (простые, сложные, сдвоенные). Аккумуляторы (кислотный свинцовый, щелочные), теория, характеристики.

2.3.3 Электрокинетические и электрокапиллярные явления.

Электрокапиллярные явления. Потенциал нулевого заряда
Общая характеристика электрокинетических и электрокапиллярных явлений. Электрокинетический (дзета-) потенциал. Адсорбция, поверхностный избыток. Электрокапиллярные кривые на ртути, их описание и теоретическая интерпретация. Основы теории электрокапиллярных явлений; первое и второе уравнения Липпмана, дифференциальная и интегральная емкость, изотерма адсорбции Гиббса. Потенциалы нулевого заряда и нулевые точки металлов.

2.3.4 Строение двойного электрического слоя (ДЭС). Современные представления о строении ДЭС

Теории двойного электрического слоя: теория Гельмгольца, теория Гуи – Чапмена, теория Штерна, модель Грэма. Современные модельные представления о ДЭС в растворах поверхностно-неактивных электролитов. ДЭС при специфической адсорбции ионов. ДЭС при адсорбции органических соединений на электродах.

2.4 Кинетика электродных процессов

2.4.1 Неравновесные электродные процессы. Поляризация электродов.

Перенапряжение. Концентрационная поляризация

Признаки равновесного и неравновесного состояния электрода. Плотность тока как мера скорости электрохимической реакции. Электродная поляризация. Перенапряжение и его виды. Задачи электрохимической кинетики. Понятие о диффузионном перенапряжении. Теория диффузионного перенапряжения без учета конвекции, диффузионный слой,

пределная плотность тока. Теория диффузионного перенапряжения с учетом конвекции, слой Прандтля, некоторые практически важные случаи конвективной диффузии. Значение диффузионного перенапряжения для электрохимических процессов.

2.4.2 Реакционное (химическое) перенапряжение. Фазовое перенапряжение

Общая характеристика реакционного перенапряжения. Основы теории реакционного перенапряжения. Реакционное перенапряжение гомогенных и гетерогенных реакций. Общая характеристика фазовых превращений.

Зарождение новой фазы. Развитие кристаллической фазы. Теория Фольмера, кристаллохимическая теория электрокристаллизации, роль микроструктуры и дефектов поверхности, роль явлений дегидратации в процессе катодного выделения металлов. Особенности катодного образования поликристаллических осадков; структура роста, текстура, характер осадка

2.4.3 Электрохимическое выделение металлов. Анодное растворение металлов. Пассивность

Общая характеристика процесса. Дофазовое осаждение. Роль природы металла и состава раствора в процессе катодного выделения металлов. Природа металлического перенапряжения. Общая характеристика процесса. Пассивность металлов: анодная поляризационная кривая и ее характерные точки и участки, теории пассивности. Питтингообразование.

2.4.4 Электрохимическое перенапряжение (основы теории).

Электрохимическое перенапряжение с учетом строения ДЭС. Теория Фрумкина

Понятие об электрохимической стадии. Основы теории электрохимического перенапряжения (теория Эрдей-Груза и Фольмера). Теория электрохимического перенапряжения, учитывающая структуру двойного электрического слоя (теория Фрумкина). Влияние состава раствора на перенапряжение. Применение общих уравнений электрохимического перенапряжения к наиболее распространенным электродным реакциям. Стадийность электрохимического акта.

2.4.5 Основные кинетические характеристики электрохимической стадии.

Кинетика электролитического выделения водорода

Ток обмена и коэффициент переноса, порядок электрохимических реакций и стехиометрические числа. Наложение концентрационной поляризации на электрохимическое перенапряжение. Общая характеристика процесса, зависимость перенапряжения водорода от плотности тока, материала электрода, состава раствора, температуры и других факторов.

2.4.6 Природа водородного перенапряжения. Механизм элементарного электрохимического акта

Возможные стадии и пути протекания процесса катодного выделения водорода. Теория замедленной рекомбинации (теория Тафеля). Теория замедленной электрохимической десорбции (теория Гейровского – Гориучи). Природа водородного перенапряжения на различных металлах. История развития взглядов на природу процесса и современные представления о нем. Безбарьерный и безактивационный разряд.

3 Перечень вопросов к кандидатскому экзамену по дисциплине «Электрохимия»

- 1 Предмет электрохимии. Отличие электрохимических процессов от химических, особенности электрохимической реакции. Электрохимическая система и ее составные части.
- 2 Термодинамика гальванического элемента.
- 3 Недостатки теории электролитической диссоциации Аррениуса. Энергия решетки, ее расчет. Теплоты сольватации. Экспериментальные теплоты гидратации. Теплоты гидратации ионов реальные и химические.
- 4 Модельные методы расчета энергии гидратации ионов.
- 5 Определение реальных энергий гидратации ионов. Энтропия сольватации ионов. Число сольватации.
- 6 Теория электролитов Дебая и Гюкеля: вывод выражения для потенциала ионной атмосферы, уравнение для среднего ионного коэффициента активности в первом приближении теории.
- 7 Теория электролитов Дебая и Гюкеля: сопоставление теории с опытом, дальнейшее развитие теории.
- 8 Электропроводность растворов электролитов удельная и эквивалентная, зависимость от концентрации электролита, температуры и природы растворителя.
- 9 Подвижность ионов. Зависимость подвижности от природы иона и от температуры.
- 10 Гидродинамическая теория электропроводности электролитов.
- 11 Теория электропроводности Дебая – Онзагера. Эффект Вина и дисперсия электропроводности.
- 12 Кинетическая теория электропроводности. Прототропная теория электропроводности растворов кислот и оснований.

- 13 Электропроводность неводных растворов электролитов.
- 14 Стационарная молекулярная диффузия в растворах электролитов.
- 15 Нестационарная молекулярная диффузия. Диффузионный потенциал.
- 16 Величины, характеризующие энергетическое состояние заряженных частиц. Межфазные скачки потенциалов.
- 17 Гальвани-потенциал. Вольта-потенциал. ЭДС как сумма гальвани-потенциалов и вольта-потенциалов.
- 18 Теория возникновения электродного потенциала и ЭДС. Гальвани-потенциал на границе двух металлов.
- 19 Гальвани-потенциал на границе металл-раствор: осмотическая теория Нернста, сольватационная теория электродного потенциала.
- 20 Классификация электродов. Электроды первого и второго рода, газовые электроды.
- 21 Классификация электродов. Амальгамные электроды, окислительно-восстановительные электроды.
- 22 Классификация электрохимических цепей. Физические цепи, концентрационные цепи.
- 23 Классификация электрохимических цепей. Химические цепи.
- 24 Аккумуляторы.
- 25 Электрокинетические явления. Дзета-потенциал, его отличие от электродного потенциала.
- 26 Электрокапиллярные явления. Электрокапиллярные кривые в растворах различного состава, их интерпретация.
- 27 Основы теории электрокапиллярных явлений. Дифференциальная емкость. 1-е и 2-е уравнение Липпмана. Потенциалы нулевого заряда и нулевые точки металлов.
- 28 Строение ДЭС на границе металл – раствор: теория Гельмгольца, теория Гуи – Чапмана.
- 29 Строение ДЭС на границе металл – раствор: теория Штерна, дальнейшее развитие теории строения ДЭС.
- 30 Неравновесные электродные процессы. Скорость электрохимической реакции. ЭДС поляризации. Электродная поляризация и ее виды. Перенапряжение.
- 31 Понятие о диффузионном перенапряжении. Теория диффузионного перенапряжения без учета конвекции.

- 32 Теория диффузионного перенапряжения с учетом конвективной диффузии. Значение явлений диффузионного перенапряжения для электрохимических процессов.
- 33 Общая характеристика реакционного (химического) перенапряжения.
- 34 Фазовое перенапряжение: общая характеристика фазовых превращений, фазовые превращения в электрохимических процессах (зарождение и развитие кристаллической фазы, кристаллохимическая теория электрокристаллизации).
- 35 Роль микроструктуры и дефектов поверхности, роль явлений дегидратации в процессах катодного выделения металлов. Характеристики катодных осадков.
- 36 Понятие об электрохимической стадии. Основы теории электрохимического перенапряжения.
- 37 Теория электрохимического перенапряжения, учитывающая структуру ДЭС.
- 38 Приложение общих уравнений электрохимического перенапряжения к наиболее распространенным электродным реакциям. Стадийность электрохимического акта.
- 39 Основные кинетические характеристики электрохимической стадии: ток обмена и коэффициент переноса.
- 40 Порядок электрохимической реакции и стехиометрические числа. Природа элементарного электрохимического акта.
- 41 Кинетика электролитического выделения водорода: общая характеристика процесса, зависимость перенапряжения водорода от плотности тока, материала электрода, природы и состава раствора, температуры и др. факторов.
- 42 Возможные стадии и пути протекания процесса катодного выделения водорода. Природа водородного перенапряжения на различных металлах.
- 43 Электрохимическое выделение металлов: общая характеристика процесса, влияние различных факторов на процессы катодного выделения металлов (роль природы металла, состава раствора). Природа металлического перенапряжения.
- 44 Анодное растворение металлов: общая характеристика процесса.
- 45 Пассивность металлов: анализ анодной поляризационной кривой, теории пассивности, питтинг.

4 Критерии оценивания ответа

Отлично	Соответствие критерию при ответе на все вопросы билета и дополнительные вопросы
Хорошо	Имели место небольшие упущения в ответах на вопросы, существенным образом не снижающие их качество или имело место существенное упущение в ответе на один из вопросов, которое затем было устранено аспирантом с помощью уточняющих вопросов
Удовлетворительно	Имеет место существенное упущенение в ответах на вопросы, часть из которых была устранена аспирантом с помощью уточняющих вопросов
Неудовлетворительно	Имели место существенные упущения при ответах на все вопросы билета или полное несоответствие по более чем 50% материала вопросов билета

5 Учебно-методическое и информационное обеспечение

5.1 Основная литература

- 1 Электрохимия. Методика исследования кинетики электродных процессов: учебное пособие для вузов / В. М. Рудой, Т. Н. Останина, И. Б. Мурашова, А. Б. Даринцева. — 2-е изд. — Москва : Издательство Юрайт, 2019 ; Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. — 111 с. — (Университеты России). — ISBN 978-5- 534-10913-9 (Издательство Юрайт). — ISBN 978-5-7996-0915-3 (Изд-во Урал. ун-та). — Текст : электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. <https://www.urait.ru/bcode/432228>
- 2 Лукомский Ю. Я., Гамбург Ю. Д. Физико-химические основы электрохимии: учебник для химических и химико-технологических специальностей университетов/Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург.- М.:Интеллект,2008, ISBN 978-5-91559-007-5.-423.-Библиогр. в конце частей. - Предм. указ.: с. 421-423
- 3 Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия: учебник по направлению 510500 "Химия" и специальности 011000 "Химия"/Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина.-Москва:Химия,2008, ISBN 978-5-98109-064-6.-6691.-Библиогр.: с. 659-665.
- 4 Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику: учеб. пособие для хим. спец. ун-тов/Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий.-М.:Высш. школа,1983.-400.-Библиогр. в конце разд.. - Предм. указ.: с. 395-398

5.2 Дополнительная литература

- 1 Электрохимия / Ф. Миомандр [и др.]; пер. с фр. В. Н. Грасевича под ред. Е.Д. Гамбурга, В.А. Сафонова. – М.: Техносфера, 2008. – 359 с
- 2 Электроаналитические методы. Теория и практика / под ред. Ф. Шольца; пер. с англ. под ред. В. Н. Майстренко. – М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2010. – 326 с.
- 3 Электрохимия / А.В. Чуриков, И.А. Казаринов; Сарат. гос. ун-т им. Н. Г. Чернышевского, Ин-т химии. - Саратов: [б. и.], 2008. - 279 с.
- 4 Мулдер М. Введение в мембранные технологии. М.: Мир, 1999. 513 с.
- 5 Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. 568 с.
- 6 Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, 1977.
- 7 Кришталик Л.И. Электродные процессы. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979.
- 8 Прикладная электрохимия / Под ред. А.Л.Ротиняна, 3-е изд. Л.: Химия, 1974.
- 9 Прикладная электрохимия / Под ред. Н.Т.Кудрявцева, 2-е изд. М., 1975.
- 10 Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963.
- 11 Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
- 12 Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982.

5.3 Интернет ресурсы

- 1 ФИЦ КНЦ СО РАН : [сайт]. – Красноярск, 2019 – . – URL: <http://ksc.krasn.ru>; <https://ksc.krasn.ru/scientific-innovative-activity/central-scientific-library> (дата обращения: 08.06.2022). – Текст: электронный.
- 2 Гарант : справочная правовая система. – Москва, 1990 – . – URL: <http://garant.ru> - Режим доступа: по подписке. – Текст: электронный.
- 3 Консультант врача: электронная медицинская библиотека: [сайт]. – Москва – . – URL: <https://www.rosmedlib.ru> (дата обращения: 08.06.2022). – Режим доступа: по подписке. – Текст : электронный.
- 4 Электронные БД ЦНБ ФИЦ КНЦ СО РАН ONLINE : электронно-библиотечная система каталогов : [сайт]. – Красноярск, 2010 – . – URL: http://irbiscorp.spsl.nsc.ru/webirbis-cgi-cnb-new/cgiirbis_64.exe?C21COM=F&I21DBN=SCBK&P21DBN=SCBK&S21FMT=briefwebr&Z21ID (дата обращения: 08.06.2022). – Текст : электронный.
- 5 Elibrary : научная электронная библиотека : [сайт]. – Москва, 2000– . – URL: <https://www.elibrary.ru> (дата обращения: 08.06.2022). – Режим доступа: по подписке. – Текст : электронный.

- 6 ГПНТБ СО РАН: [сайт]. – URL: <http://www.spsl.nsc.ru> (дата обращения: 08.06.2022). – Режим доступа: для авториз. пользователей. – Текст : электронный.
- 7 ScienceDirect: [сайт]. – . – URL: <https://www.sciencedirect.com> (дата обращения: 08.06.2022). – Режим доступа: по подписке. – Текст : электронный.
- 8 AMERICAN PHYSICAL SOCIETY: [сайт]. – . – URL: <https://journals.aps.org> (дата обращения: 08.06.2022). – Режим доступа: по подписке. – Текст : электронный.
- 9 WILEY: [сайт]. – . – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com> (дата обращения: 08.06.2022). – Режим доступа: по подписке. – Текст : электронный.
- 10 OXFORD UNIVERSITY PRESS: [сайт]. – . – URL: <https://academic.oup.com/journals> (дата обращения: 08.06.2022). – Режим доступа: по подписке. – Текст : электронный.
- 11 Scopus: [сайт]. – . – URL: <http://www.scopus.com> (дата обращения: 08.06.2022). – Режим доступа: по подписке. – Текст : электронный.

Согласовано:

Заведующий кафедрой фундаментальных
дисциплин и методологии науки

B.V. Минеев

Заведующий аспирантурой

E.V. Нефедова

Декан факультета подготовки кадров

A.N. Кокорин