

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«**ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**»
Факультет химический
Кафедра неорганической химии и химической экологии

«Утверждаю»

Проректор по научной работе и
инновациям

Н.А. Ашурбеков

» ноябрь 2021 г.



ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО МИНИМУМА

по специальности

1.4.6 – Электрохимия

по направлению подготовки: 04.06.01 - Химические науки

Уровень образования: подготовка кадров высшей квалификации
(аспирантура)

Квалификация (степень) выпускника:

«Исследователь. Преподаватель-исследователь»

2021

2021

Программа кандидатского минимума составлена в 2021 году в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки: 04.06.01 – Химические науки квалификация выпускника: «Исследователь. Преподаватель-исследователь»

от «30» июля 2014г. №869.

Разработчик: кафедра неорганической химии и химической экологии, Исаев А.Б. к.х.н., доцент

Программа одобрена:

на заседании кафедры неорганической химии и химической экологии

от «10» 09 2021г., протокол № 1

Зав. кафедрой Исаев Исаев А.Б.
(подпись) (Ф.И.О.)

на заседании Методической комиссии химического факультета

от «17» 09 20 11 г., протокол № 1.

Председатель Гасангаджиева Гасангаджиева У.Г.
(подпись) (Ф.И.О.)

Рабочая программа дисциплины согласована с Управлением аспирантуры и

докторантуры «22» 11 2021г. Рамазанова Рамазанова Э.Т.
(подпись) (Ф.И.О.)

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. 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.

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. Электрохимическое равновесие на границе двух несмешивающихся жидкостей, на мембранах и ион-селективных электродах. Принцип работы стеклянного электрода. Электрохимические сенсоры.

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. 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/расплав 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.

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 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.

Электродкатализ. 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.

Рекомендуемая основная литература

1. Дамаскин Б.Б. Электрохимия. - 2-е изд., испр. и перераб. - М.: Химия: КолосС, 2006. - 670 с.
2. Лукомский Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии. -

Долгопрудный: Издат. Дом «Интеллект», 2008. – 424 с

3. Дамаскин Борис Борисович. Основы теоретической электрохимии: Учеб. пособие для хим. спец. вузов / Дамаскин, Борис Борисович, Петрий, Олег Александрович. - 2-е изд., перераб и доп. - М.: Высш. шк., 1978. - 239с.

4. Практикум по электрохимии: / под ред. Б.Б.Дамаскина. - М.: Высш. шк., 1991. - 287с

Дополнительная литература

1. Байрамов В. М. Основы электрохимии [Текст]: учеб.для вузов/ Байрамов В. М.; - М.: Академия, 2005. - 237 с.

2. Хомяков, В.Г. Технология электрохимических производств / В.Г. Хомяков, В.П. Машовец, Л.Л. Кузьмин. - Москва; Ленинград: Гос. научно-техническое изд-во хим. лит., 1949. - 674 с. - ISBN 978-5-4458-4070-1; То же [Электронный ресурс].: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=212686>

3. Химия. Электрохимические процессы и системы. Варенцов В.К., - НГТУ, 2013, - 57с. То же [Электронный ресурс]. - URL: https://нэб.рф/catalog/000199_000009_007560234/

4. А. М. Бонд. Полярографические методы в аналитической химии. М.: Химия, 1983