

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева»**

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке

РХТУ им. Д.И. Менделеева



А.А. Щербина

20 22 г.

ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ

ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Москва 2022 г

Программа составлена:

Ваграмяном Т.А., д.т.н., профессором, заведующим кафедрой ИМиЗК;
Новиковым В.Т., к.х.н., доцентом, профессором кафедры ТНВиЭП.

Программа рассмотрена и одобрена на заседании кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии «12» апреля 2022 г. протокол № 8.



1.06.22.

Общие положения

Программа вступительных испытаний по научной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии разработана учетом требований к поступающим, определёнными правилами приема.

Цель проведения экзамена - оценка уровня знаний поступающих в области научной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии для отбора наиболее подготовленных поступающих для обучения по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре.

Задачей вступительного испытания в аспирантуру является оценка уровня владения специальной дисциплиной, в том числе глубины профессиональных знаний, способности поступающего к самостоятельной научно-исследовательской работе, умения грамотно излагать содержание прочитанного.

Разделы программы

1. Форма проведения вступительного испытания.
2. Язык проведения вступительного испытания.
3. Содержание вступительного испытания.
4. Структурированное по разделам (областям) содержание вступительного испытания.
5. Шкала оценивания и фонд оценочных средств (ФОС) для оценивания вступительного испытания
6. Типовые задания, вопросы, иные материалы для проведения вступительного испытания.
7. Рекомендуемая литература для подготовки к вступительному испытанию.

1. Форма проведения вступительного испытания.

Вступительное испытание проводится в устной форме.

2. Язык проведения вступительного испытания.

Язык проведения экзамена – русский.

3. Содержание вступительного испытания.

1. Оценка соответствия содержания ответа вопросу в экзаменационном билете, оценка владение понятийным аппаратом, аргументированность выводов и доказательств, ясность, четкость и логика изложения материала.

2. Применение полученных теоретических знаний к решению практических вопросов химической технологии, способность к аналитической деятельности; системность мышления и систематичность знания, гибкость и самостоятельность мышления.

4. Структурированное по разделам (предметным областям) содержание вступительного испытания.

1. Растворы электролитов

Законы Фарадея. Кулометры. Выход по току и по энергии. Вторичные и побочные процессы при электролизе.

Проводимость. Классификация проводников. Единицы электропроводности. Методы измерения электропроводности растворов. Влияние концентрации на электропроводность. Отношение эквивалентных электропроводностей. Классификация электролитов. Закон независимого движения ионов. Ионные проводимости. Кондуктометрическое титрование. Электропроводность неводных растворов. Влияние на нее вязкости, диэлектрической постоянной растворителя.

Абсолютные скорости и подвижности ионов. Аномальная подвижность ионов водорода и гидроксила. Числа переноса ионов, методы экспериментального определения чисел переноса. Регулирующее соотношение Кольрауша.

Парциальные молярные величины. Термодинамические и химические потенциалы. Стандартное состояние. Неидеальные растворы. Различные формы выражения для активностей и коэффициенты активности. Активность и коэффициенты активности электролитов и отдельных ионов. Способы определения коэффициентов активности. Уравнение Гиббса-Дюгема. Плотность заряда, потенциал и толщина ионной атмосферы. Правило ионной силы и предельный закон Дебая-Гюккеля. Уравнение Дебая-Гюккеля при высоких частотах и градиентах потенциала.

Ассоциация ионов. Теория Бьеррума. Ионные тройники и минимум электропроводности.

2. Обратимые элементы

Обратимые и необратимые элементы. Измерение ЭДС обратимого элемента. Связь ЭДС с константой равновесия и изменение изобарно-изотермического потенциала. Уравнение Томсона и Гиббса-Гельмгольца.

Концентрационные элементы с одним электролитом. Концентрационные элементы без переноса и с переносом. Определение коэффициентов активности с помощью концентрационных цепей.

Диффузионные потенциалы. Тип границы и диффузионный потенциал. Уравнения для определения величины диффузионных потенциалов. Способы устранения влияния диффузионных потенциалов при измерении ЭДС.

Уравнение Нернста и водородная шкала электродных потенциалов. Правило знаков. Стандартные потенциалы. Обратимые электроды 1, 2, 3 рода.

Окислительно-восстановительные электроды. Измерение электродных потенциалов. Электроды сравнения и электроды для измерения рН. Правило Лютера. Потенциометрическое титрование.

3. Равновесные свойства заряженных межфазных границ

Скачки потенциалов на фазовых границах. Поверхностный, внутренний, внешний потенциалы. Гальвани-потенциал. Вольта-потенциал. Электрохимический потенциал и условие равновесия в электрохимической системе. Реальный потенциал и работа выхода. Выражение ЭДС через сумму гальвани-вольта-потенциалов. Выражение вольта-потенциала через работу выхода электрона.

Идеально-поляризуемый и неполяризуемый электроды. Механизм возникновения ДЭС. Понятие о нулевом растворе.

Адсорбционный метод исследования ДЭС. Понятие о поверхностной фазе и поверхностном избытке. Электрокапиллярные явления. Адсорбционное уравнение Гиббса. Основное уравнение электрокапиллярности. I и II уравнение Липманна. Расчеты плотности заряда и относительных поверхностных избытков из результатов электрокапиллярных измерений.

Электрокапиллярные свойства твердых электродов. Нулевые точки металлов. Связь между точками нулевого заряда и вольта-потенциалом. Дифференциальная и интегральная емкость ДЭС. Методы измерения емкости. Эквивалентные схемы. Исследование строения ДЭС методом кривых зарядки. Потенциодинамический метод исследования строения ДЭС. Влияние потенциала электрода и состава раствора на ёмкость ДЭС.

Теория Гельмгольца, Гуи-Чапмена, Штерна и Грэма. Распределение потенциала в ДЭС в отсутствие специфической адсорбции. Особенности строения слоя, связанные с дискретным характером специфически адсорбированных ионов. Теория ДЭС при адсорбции органических веществ.

Изотермы адсорбции (Ленгмюра, Темкина, Фрумкина). Методы расчета компонентов заряда и скачков потенциалы в ДЭС.

4. Кинетика электродных процессов

Поляризация и перенапряжение. Знак перенапряжения. Методы измерения поляризации. Стадии гетерогенной реакции. Потенциал – определяющая стадия. Классификация перенапряжений.

Суммарный поток реагентов к электроду (продуктов реакции от электрода) и его составляющие. Уравнение первого закона Фика и его применение для расчета суммарного потока к электроду. Распределение концентраций реагентов и продуктов реакции в приэлектродной зоне раствора в стандартных условиях. Предельных ток диффузии при стационарном режиме. Диффузионное уравнение Нернста. Эффективная толщина диффузионного слоя (ВДЭ, плоский электрод в условиях естественной и вынужденной конвекции). Влияние миграции на величину предельного тока в отсутствие и в присутствии фонового электролита. Экзальтация миграционного тока.

Диффузионное перенапряжение и вольтамперные характеристики для различных систем: восстановление металла из простых и комплексных ионов на твердом катоде, восстановление металлов с образование амальгам, процессов в окислительно-восстановительных системах.

Потенциал полуволны. Омическое падение потенциала в диффузном слое. Зависимость концентрации от времени при наличии диффузии, миграции и конвекции. Второй закон Фика. Эффективный коэффициент диффузии электролита. Нестационарная диффузия к плоскому электроду при потенциостатических условиях. Распределение концентрации, диффузный ток и эффективная толщина диффузного слоя как функция времени.

Нестационарная диффузия к плоскому электроду при гальваностатических условиях. Концентрация окисленной и восстановленной форм у поверхности электрода. Переходное время. Уравнение Караогланова.

Нестационарная диффузия к сферическому электроду при потенциостатических условиях. Относительный вклад стационарного и нестационарного членов. Зависимость силы диффузионного тока от времени для электрода в виде растущей капли. Уравнение Илькевича для мгновенного и среднего токов. Учет движения поверхности капли навстречу раствору.

Принципиальная схема полярографической установки. Уравнение ток-потенциал в классической полярографии. Количественный и качественный полярографический анализ. Полярографические максимумы, подавление максимумов и использование их в аналитических целях.

Химическое перенапряжение. Процессы, контролируемые медленной предшествующей (последующей) гетерогенной стадией. Уравнение Тафеля. Плотность ток обмена. Зависимость перенапряжения от плотности тока при малых отклонениях от равновесия. Предельный кинетический ток.

Электрохимическое перенапряжение. Электронные термы. Влияние скачков потенциалов в ДЭС на энергию активации.

Уравнение Фольмера. Предельные случаи. Уравнение Фрумкина.

Влияние состава раствора на перенапряжение при выделении водорода. Влияние состава раствора на электровосстановление анионов. Влияние температуры на скорость электрохимической реакции.

Поляризация, связанная с образованием новой фазы. Поверхностная диффузия при электроосаждении металлов. Закономерности смешанной кинетики (стадии диффузии и электрохимическая стадия).

Электрохимические реакции с последовательным переносом электронов. Порядок электрохимической реакции и стехиометрическое число.

5. Критерии оценки.

Билет состоит из 2 вопросов, каждый из вопросов оценивается в 40 баллов. Ответы на дополнительные вопросы оцениваются в 20 баллов.

Шкала оценивания:

Ответ на вопросы билета	Всестороннее, систематическое и глубокое знание материала, усвоил взаимосвязь основных понятий физической химии	Систематическое и глубокое знание материала, усвоил взаимосвязь основных понятий физической химии	Не систематическое знание материала, не до конца усвоил взаимосвязь основных понятий физической химии	Не систематическое знание материала, практически не усвоил взаимосвязь основных понятий физической химии
Количество баллов	40	30	20	10

6. Примерный перечень вопросов для экзамена

1. Электрохимические системы. Электроды, электродные реакции. Законы Фарадея

2. Побочные и вторичные реакции, примеры. Выход по току, выход по энергии. Кулонометры.

3. Механизм образования раствора электролитов. Энергия кристаллической решетки. Энергия сольватации по модели Борна. Реальная и химическая энергия сольватации.

4. Числа переноса и методы их определения. Вывод уравнения Нернста-Эйнштейна.

5. Диффузионный потенциал.

6. Электрохимический потенциал и равновесие на границе электрод-раствор. Составные части гальвани и вольта-потенциала. Электродный потенциал определение и методы измерения.

7. Равновесие в электрохимической цепи. Связь ЭДС правильно разомкнутой электрохимической цепи с гальвани и вольта-потенциалами. Связь ЭДС с химическими потенциалами в правильно разомкнутой электрохимической цепи.

8. Образование двойного электрического слоя, привести примеры. Модель Грэма. Влияние электродного потенциала на емкость ДЭС. Методы измерения емкости ДЭС

9. Поляризационная характеристика в условиях лимитирующей стадии массопереноса. Три основных уравнения диффузионной кинетики. Вращающийся дисковый электрод.

10. Теория замедленного разряда и её современное обоснование. Уравнение Фольмера -Батлера. Влияние строения двойного электрического слоя на скорость электрохимической реакции.

11. Электрохимическая коррозия с водородной и кислородной деполяризации. Кинетика и термодинамика процессов. Диаграммы Пурбе.

12. Влияние электродного потенциала на скорость электрохимической коррозии. Поляризационные диаграммы. Способы повышения коррозионной стойкости металлов и сплавов.

13. Производство хлора и щёлочи. Схемы процессов. Материалы электродов.

14. Баланс напряжения и расход электроэнергии в электролизёре, пути снижения расхода электроэнергии.

15. Сравнение химических источников тока различных систем.

16. Электролитическое разложение воды. Конструкция электролизеров. Интенсификация методов получения водорода.

17. Основные закономерности совместного разряда металлов. Распределение металла на поверхности катода.

18. Подготовка поверхности перед нанесением гальванических покрытий. Цинкование поверхности.

19. Сравнительная оценка электролитов меднения и хромирования.

20. Производство алюминия. Производство исходного сырья. Электролиз. Рафинирование алюминия.

21. Электролиз в металлургии меди.

22. Методы очистки сточных вод в гальванических производствах.

7. Список рекомендуемой литературы

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1984 г. 519 с.

2. Гамбург Ю. Д., Зангари Дж. Теория и практика электроосаждения металлов; пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2016. 438 с.
3. Беленький М.А., Иванов А.Ф. «Электроосаждение металлических покрытий», Справочник. – М.: Металлургия. 1985. 294 с.
4. «Прикладная электрохимия» (учебник). Под ред. д.т.н. проф. Томилова А.П. – 3-е. изд., перераб. – М.: Химия. 1984. 520 с.
5. «Гальванотехника». Справочник под ред. А.А. Гинберга, А.Ф. Иванова, Л.А. Кравченко. – М.: Металлургия, 1987. –735 с.