

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского»

Институт химии

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по учебно-методической
работе, д-р филол. наук, профессор

Е.Г. Елина

2016 г.



**Рабочая программа кандидатского экзамена по
дисциплине специальности**

Направление подготовки кадров высшей квалификации

04.06.01 Химические науки

Направленность

Электрохимия

Квалификация выпускника

Исследователь. Преподаватель-исследователь

Форма обучения

Очная

Саратов
2016

1. Цели и задачи кандидатского экзамена

Цель: контроль достижения аспирантами уровня профессионального мастерства в избранной области научных исследований, теоретического и практического владения основами электрохимии в рамках компетентностного подхода в пределах программных требований кандидатского экзамена и ООП аспирантуры по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, с направленностью «Электрохимия».

Задачи:

- продемонстрировать знание теоретических и прикладных вопросов современной электрохимии;
- показать владение методами и методиками научного исследования и эксперимента в области современной электрохимии, в том числе по выбранному научному направлению НКР;
- проявить умение критически анализировать, оценивать и обобщать результаты современных научных достижений электрохимии и использовать их в генерировании собственных научных идей для планирования и решения оригинальных исследовательских и практических задач.

2. Место кандидатского экзамена в структуре ООП аспирантуры

Кандидатский экзамен по дисциплине специальности относится к вариативной части ООП по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность - Электрохимия.

Кандидатский экзамен по дисциплине специальности сдается в 5 семестре.

3. Компетенции, проверяемые в процессе сдачи кандидатского экзамена.

- способности самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);
- умения прогнозировать конечный результат исследования при выполнении профессиональных функций, опираясь на фундаментальные основы химии, накопленный экспериментальный опыт в избранной области, современные наукоемкие технологии и аппаратный парк (ПК-1);

4. Структура и содержание программы кандидатского экзамена.

Общая трудоемкость-1зач. единиц;

-36 часов;

- 5 семестр.

Содержание дисциплины (программа)

1. Теоретическая электрохимия

Общие вопросы и базовые понятия электрохимии

Предмет и структура электрохимии, терминология. Место электрохимии среди других наук. Электрохимические системы. Законы Фарадея: формулировка, атомно-молекулярные основы, кажущиеся отклонения. Основные исторические этапы развития электрохимии. Области применения электрохимии и перспективы её дальнейшего развития.

Теория электролитов

Развитие представлений об электролитической диссоциации. Основные положения теории Аррениуса и недостатки классической теории электролитической диссоциации.

Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов. Механизмы образования растворов электролитов. Энергия кристаллической решетки. Реальная и химическая энергии сольватации. Энтропия сольватации ионов. Физические свойства полярных растворителей. Состояние ионов в растворах.

Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов. Термодинамическое описание равновесий в растворах электролитов. Активность, коэффициенты активности. Ионная атмосфера. Теория Дебая-Хюккеля: расчёт коэффициентов активности, применение теории к сильным и слабым электролитам и смешанным растворам электролитов. Современное состояние и перспективы развития теории растворов электролитов. Растворы полиэлектролитов.

Общая характеристика неравновесных явлений в растворах электролитов. Диффузия и миграция ионов. Удельная и эквивалентная электропроводности в растворах электролитов. Числа переноса и методы их определения. Предельные электропроводности ионов. Некоторые закономерности гомогенных реакций в полярных средах и растворах электролитов.

Строение ионных жидкостей и их электропроводность. Свойства твёрдых электролитов. Теория дефектов в ионных кристаллах. Основные представления физики и химии суперионных проводников. Катионные проводники.

Электрохимия гетерогенных систем

Электрохимический потенциал и равновесие на границе электрод/раствор. Равновесие в электрохимической цепи. Окислительно-восстановительные полуреакции и понятие электродного потенциала. Классификация электродов. Классификация электрохимических цепей. Метод ЭДС при определении коэффициентов активности, чисел переноса, произведений растворимости и констант равновесия ионных реакций. Мембранное равновесие и мембранный потенциал. Ионоселективные электроды.

Двойной электрический слой. Связь электрических и адсорбционных явлений на границе раздела фаз. Электрокапиллярные явления. Ёмкость двойного электрического слоя. Потенциалы нулевого заряда и механизм возникновения ЭДС электрохимической цепи. Развитие модельных представлений о строении двойного электрического слоя. Современные модельные представления о двойном электрическом слое в растворах поверхностно-неактивных и поверхностно-активных электролитов. Теория двойного слоя Фрумкина-Дамаскина при адсорбции органических соединений.

Электрохимическая кинетика. Общая характеристика электрохимических процессов. Поляризационная характеристика в условиях лимитирующей стадии массопереноса. Роль миграции в процессах массопереноса. Конвективная диффузия и

метод вращающегося дискового электрода. Тонкослойные электрохимические ячейки и ультрамикроразряды. Константа скорости стадии массопереноса.

Основные уравнения теории замедленного разряда. Поляризационные кривые и импеданс-стадии переноса заряда. Электрохимические реакции с последовательным переносом нескольких электронов. Методы изучения стадии переноса заряда в условиях смешанной кинетики. Зависимость скорости реакции переноса электрона от температуры. Влияние строения межфазной границы природы металла на кинетику выделения водорода и электровосстановления анионов. Теоретические представления об элементарном акте гомогенного и гетерогенного переноса электрона в полярных средах. Особенности стадии переноса электрона на границе полупроводник/раствор.

Понятие сложной электрохимической реакции. Электрохимические процессы в условиях медленной гетерогенной химической реакции. Электрохимические процессы в условиях медленной гомогенной химической реакции. Электровосстановление кислорода и катодное выделение водорода. Электродные реакции, осложнённые образованием новой фазы. Сложные электродные процессы и прикладная электрохимия. Электродные материалы.

2. Специальные и прикладные вопросы электрохимии

Биоэлектрохимия

Общие принципы трансформации энергии в живых системах. Биологическое окисление. Митохондрии и окислительное фосфорилирование. Микросомальное окисление. Трансформация энергии в процессах фотосинтеза.

Мидпойнт-потенциал в случае двухстадийного процесса. Биологические мембраны. Пассивный ионный транспорт. Активный ионный транспорт. Классификация биологических окислительно-восстановительных систем. Электрохимические свойства хинонов. Электрохимические свойства флавиновых соединений.

Электрохимия нервного импульса. Распространение нервного импульса. Гипотеза местных токов. Роль медиаторов в передаче нервных импульсов.

Микробные топливные элементы. Медиаторные и безмедиаторные микробные топливные элементы. Ферментные топливные элементы. Ферменты для анодных реакций биотопливных элементов. Ферментные катоды биотопливных элементов. Биотопливные элементы на основе слоистых ферментных электродов.

Коррозия и защита от коррозии

Понятие коррозии. Терминология. Классификация видов коррозии: по механизму протекания процесса, по типу агрессивных сред, по условиям протекания коррозионного процесса, по характеру разрушения. Условия возникновения коррозионных процессов. Показатели коррозии.

Химическая коррозия. Простое окисление металлов. Законы роста плёнок: линейный, параболический, логарифмический. Их механизмы. Влияние легирующих элементов на окисление и рост плёнки. Газовая коррозия. Жаростойкость, жаропрочность. Методы защиты от газовой коррозии. Жаростойкое легирование. Защитные атмосферы. Классификация плёнок по толщине.

Электрохимическая коррозия. Термодинамический аспект электрохимической коррозии. Коррозия с водородной и кислородной деполяризацией. Диаграмма устойчивости воды. Диаграммы Пурбе. Коррозия в дистиллированной воде и солевых растворах, содержащих кислород. Кинетика коррозионных процессов. Кинетика катодных процессов выделения водорода и ионизации кислорода из кислых, нейтральных и щелочных растворов. Коррозия со смешанной деполяризацией. Механизмы анодного растворения металлов. Стадийное растворение. Растворение металла с участием компонентов раствора. Кинетические схемы растворения. Явление пассивности. Теории пассивности. Аномальные явления при растворении металлов. Стационарный потенциал и

сопряжённые реакции. Теоретический расчёт стационарного потенциала. Поляризационные диаграммы. Гомогенный и гетерогенный пути протекания электрохимической коррозии металлов. Причины пространственного разделения анодного и катодного процессов. Неоднородность поверхности твёрдых металлов. Локальные элементы. Растворение металлов, содержащих металлические включения. Графический анализ работы коррозионного элемента. Контролирующие факторы коррозии. Реальные и идеальные поляризационные кривые. Теория многоэлектродных систем. Решение многоэлектродных систем на основе реальных и идеальных поляризационных кривых.

Классификация методов защиты металлов от коррозии. Влияние внешней поляризации на коррозионный ток. Разностный и защитный эффекты. Расчёт защитной плотности тока. Протекторная катодная защита. Анодная защита. Использование пассивации для защиты металлов от коррозии. Анодное и химическое оксидирование черных и цветных металлов. Анодирование – основной метод защиты от коррозии алюминия и его сплавов. Защита от коррозии лаками и красками на водной и органической основе. Преимущества и функциональные свойства водорастворимых красок. Разрушение лакокрасочных покрытий. Цементные и керамические покрытия, стекловидные эмали.

Защита от коррозии металлическими покрытиями. Анодные и катодные покрытия. Требования, предъявляемые к катодным покрытиям. Разрушения металлических покрытий, их причины и следствия.

Солевая пассивность. Защита от коррозии солевыми плёнками. Оксалатирование. Фосфатирование цветных металлов и сплавов, металлов и сплавов группы железа.

Композиционные материалы и их применение для защиты металлов от коррозии.

Ингибиторы коррозии. Основные принципы торможения коррозии ингибиторами. Требования, предъявляемые к ингибиторам коррозии. Классификация ингибиторов. Механизм действия ингибиторов.

Химические источники тока

Общее устройство химических источников тока (ХИТ). Классификация ХИТ. Электрохимические процессы в ХИТ различных типов (на примере электрохимических систем Zn/MnO_2 и Zn/Ag_2O). Токообразующие реакции. Расчет электродвижущей силы (ЭДС) и ее зависимость от температуры и концентрации реагентов для электрохимических систем с цинковым анодом. Основные электрические параметры ХИТ: напряжение, мощность, емкость, энергия. Понятие об удельных, номинальных и предельных параметрах. Вольтамперная, разрядная и мощностная характеристики. Интенсивные и экстенсивные параметры. Параметры, характеризующие перезаряжаемые ХИТ. Побочные процессы в ХИТ. Коммутация ХИТ. Общие требования к ХИТ. Выбор электродных материалов для ХИТ (удельные параметры, электродные потенциалы, сохранность заряда, экономическая целесообразность и др.). Типовые конструкционные решения для ХИТ. Классификации типоразмеров.

Химические источники тока с водным электролитом. Первичные источники тока с водным электролитом. ХИТ с цинковым анодом. Система Zn/MnO_2 (электрохимия, токообразующие реакции, характеристики, конструкция, особенности эксплуатации, области применения) (Примечание: далее для каждой электрохимической системы предполагается рассмотрение аналогичных пунктов). Источники тока с хлоридным и щелочным электролитом. Система Zn/CuO . Система Zn/HgO . Перезаряжаемые источники тока с водным электролитом. Система Zn/AgO (Ag_2O).

Система Pb/PbO_2 (свинцовый аккумулятор). Термодинамика вторичных систем на примере Pb/PbO_2 . Расчет ЭДС и ее зависимость от температуры и концентрации электролита. Режим работы свинцовых аккумуляторов и особенности их эксплуатации. Особенности свинцового аккумулятора герметичного исполнения. Свинцовые сплавы и их модифицирование.

Система Cd/NiOOH (никель-кадмиевый аккумулятор). Система H₂/NiOOH (никель-металлгидридный аккумулятор). Сравнение характеристик различных вторичных электрохимических систем.

Литиевые ХИТ. Первичные литиевые ХИТ. Система Li/H₂O. Растворители и соли, используемые в литиевых ХИТ. Взаимодействие лития с растворителями (пропиленкарбонат, этиленкарбонат) и газами (O₂, CO₂, N₂). Пассивационная теория устойчивости лития в окружающей среде. Система Li/SO₂. Система Li/SOCl₂. Литиевые ХИТ с твердым катодом. Система Li/CuO. Система LiMnO₂. Безэлектролитные литиевые ХИТ. Система Li/I₂. Проблема перезаряжаемых литиевых ХИТ. Интеркаляция лития в углерод и оксиды металлов. Литий-ионный и литий-полимерный аккумуляторы. Система LiC₆/LiCoO₂. Перспективные разработки в области электродных материалов литий-ионных аккумуляторов. Литий-воздушные аккумуляторы. Современное состояние рынка литиевых ХИТ.

Топливные элементы. Водородная энергетика. Классификация топливных элементов. Система H₂/O₂.(воздух). Система H₂, CO/O₂. Система метанол/кислород. Система борогидрид/кислород. Система муравьиная кислота/кислород. Другие электрохимические системы топливных элементов. Высокотемпературные топливные элементы. Системы с твердыми, жидкими и расплавленными электролитами. Электрохимические генераторы. Гибридные энергетические установки.

Электрохимические конденсаторы. Принцип работы и история развития. Классификация электрохимических конденсаторов. Варианты электрохимических систем. Место электрохимических конденсаторов в ряду химических источников тока.

Сравнение состояния отечественных разработок ХИТ с мировым уровнем. Перспективы развития ХИТ.

5. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов.

Виды самостоятельной работы:

- поиск и анализ литературных источников информации с использованием библиотечных, интернет-ресурсов, баз данных;
- овладение программным обеспечением и (при необходимости) расчетными методами исследования;

6. Учебно-методическое и информационное обеспечение

Основная литература

1. Электрохимия / Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина; ред. Л. А. Галицкая. – 2-е изд., испр. и перераб. – М.: Химия, КолосС, 2006. - 672 с.
2. Электрохимия / Ф. Миомандр [и др.]; пер. с фр. В. Н. Грасевича под ред. Е.Д. Гамбурга, В.А. Сафонова. – М.: Техносфера, 2008. – 359 с.
3. Коррозия и защита от коррозии [Электронный ресурс]: учебное пособие / Семенова И. В. - Москва : Физматлит, 2010. - 416 с. Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks.
4. Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования [Электронный ресурс] : учебное пособие / Жарский М. И. - Минск : Вышэйшая школа, 2012. - 303 с. - ISBN 978-985-06-2029-3 : Б. ц. Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks.

Дополнительная литература

1. Электроаналитические методы. Теория и практика / под ред. Ф. Шольца; пер. с англ. под ред. В. Н. Майстренко. – М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2010. – 326 с.
2. Электрохимия / А.В. Чуриков, И.А. Казаринов; Саратов. гос. ун-т им. Н. Г. Чернышевского, Ин-т химии. - Саратов: [б. и.], 2008. - 279 с. (ЭБ УМЛ).
3. Электронный вариант курса лекций "Современные химические источники тока" [Электронный ресурс] / А.В. Чуриков, И.А. Казаринов. - Саратов: [б. и.], 2008. - 49 с.
4. Электрохимические процессы в технологии микро- и наноэлектроники [Текст]: Учебное пособие / А С Гаврилов, А Н Белов. - 2. - Москва : Издательский Центр РИОР; Москва : ООО "Научно-издательский центр ИНФРА-М", 2014. - 240 с. - ISBN 978-5-369-01299-4 : Б. ц.
5. Химические источники тока с реакционно формирующимся электролитом [Текст] / Рустем Галятдинович Тазетдинов. - Москва : Издательство Московского Авиационного института (МАИ), 2013. - 172 с. - ISBN 978-5-4316-0115-6 : Б. ц.

Перечень Интернет-ресурсов

https://en.wikibooks.org/wiki/Chemical_Information_Sources - Химические информационные ресурсы

<http://www.iupac.org/> - сайт ИЮПАК, содержащий справочные сведения и термины химических наук.

<http://elibrary.ru/> – Научная электронная библиотека, система РИНЦ.

<http://ellib.gpntb.ru/> – Электронная библиотека ГПНТБ России.

<http://cyberleninka.ru/about> – Научная библиотека открытого доступа «КиберЛенинка».

<http://www.scintific.narod.ru/index.htm> – Каталог научных ресурсов. Ссылки на специализированные научные поисковые системы, электронные архивы, средства поиска статей и ссылок.

<https://scholar.google.ru/> - GoogleScholar – Поисковая система по научной литературе. Статьи крупных научных издательств, архивы препринтов, публикации на сайтах университетов, научных обществ и других научных организаций.

<http://abc-chemistry.org/ru/> - Бесплатная научная химическая информация. Каталог бесплатных полнотекстовых журналов. В Каталог включены только те журналы, которые предоставляют постоянный бесплатный доступ к полным текстам статей, причем не менее чем к годовому комплекту.

<http://e.lanbook.com/> - Электронно-библиотечная система издательства "Лань".

<http://znanium.com/> - Электронная библиотечная система "Znaniy.com"

<http://biblio-online.ru/> - Электронная библиотечная система издательства "Юрайт".

<http://ibooks.ru/> - Электронно-библиотечная система ibooks.ru.

<http://rucont.ru/> - Электронно-библиотечная система РУКОНТ.

<http://www.bibliorossica.com/> - Электронно-библиотечная система "БИБЛИОРОССИКА".

<http://library.sgu.ru/> Сайт Зональной научной библиотеки им. В.а. Артисевич Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, в том числе:

<http://library.sgu.ru/djvu> Электронная библиотека СГУ;

<http://library.sgu.ru/cgi->

[bin/irbis64r_91/cgiirbis_64.exe?C21COM=F&I21DBN=ELBIN&P21DBN=ELBIB&S21FMT](http://irbis64r_91/cgiirbis_64.exe?C21COM=F&I21DBN=ELBIN&P21DBN=ELBIB&S21FMT)

=&S21ALL=&Z21ID=&S21CNR= Электронная библиотека учебно-методической литературы СГУ;

<http://library.sgu.ru/index.php?page=tttt> - Полнотекстовые ресурсы СГУ.

7. Материально-техническое обеспечение

- лекционная аудитория, оснащённая мультимедийным проектором для демонстрации учебного материала;
- специализированный компьютерный класс, оснащенный необходимым программным обеспечением и выходом в Интернет;
- аппаратное и программное обеспечение (и соответствующие методические материалы) для проведения самостоятельной работы по подготовке к кандидатскому экзамену.

8. Особенности организации кандидатского экзамена для инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья

Для аспирантов с ограниченными возможностями здоровья предусмотрены следующие формы организации педагогического процесса и контроля знаний:

- для слабовидящих:

обеспечивается индивидуальное равномерное освещение не менее 300 люкс;

для выполнения контрольных заданий при необходимости предоставляется увеличивающее устройство;

задания для выполнения, а также инструкция о порядке выполнения контрольных заданий оформляются увеличенным шрифтом

(размер 16-20);

- для глухих и слабослышащих:

обеспечивается наличие звукоусиливающей аппаратуры коллективного пользования, при необходимости аспирантам предоставляется звукоусиливающая аппаратура индивидуального пользования;

- для лиц с тяжёлыми нарушениями речи, глухих, слабослышащих все контрольные задания по желанию аспирантов могут проводиться в письменной форме.

Основной формой организации педагогического процесса является интегрированное обучение инвалидов, т.е. все аспиранты обучаются в смешанных группах, имеют возможность постоянно общаться со сверстниками, легче адаптируются в социуме.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО (уровень подготовки кадров высшей квалификации) по направлению « 04.06.01 – Химические науки», направленность «Электрохимия».

Автор программы М.М. Бурашникова М.М. Бурашникова
к.х.н., доцент.
доцент кафедры физической химии

Разработанная программа одобрена на заседании кафедры физической химии от 18 июня 2014 года, протокол № 14

Актуализированная программа одобрена на заседании кафедры физической химии от 15 июня 2015 года, протокол № 12

Актуализированная программа одобрена на заседании кафедры физической химии от 1 июня 2016 года, протокол № 10

Зав. кафедрой физической химии
д.х.н., профессор
Директор Института химии
д.х.н., профессор

И.А. Казаринов И.А. Казаринов
О.В. Федотова О.В. Федотова

И.А. Казаринов