

Національна академія наук України  
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України

ЗАТВЕРДЖЕНО  
на засіданні Вченої ради ІЗНХ  
ім. В.І. Вернадського НАН України  
протокол № 4 від 11.04.2017.

Директор Інституту  
член-кореспондент НАН України  
\_\_\_\_\_ В.І. Пехньо

### **ПРОГРАМА**

підготовки до кандидатського екзамену за спеціальністю 102. Хімія,  
спеціалізація 02.00.05 – “Електрохімія” в ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України

Київ  
2017 р.

## ПЕРЕДМОВА

Кандидатський екзамен за спеціальністю є невід'ємною частиною державної атестації наукових та науково-педагогічних кадрів.

Запропонована програма-мінімум кандидатського екзамену за спеціальністю "Електрохімія" відбиває сучасний стан цієї галузі хімії та містить її найважливіші розділи, знання яких необхідне висококваліфікованому фахівцеві.

Особа, що екзаменується, повинна показати високий рівень теоретичної та професійної підготовки, знання загальних концепцій і методологічних питань електрохімії, історії її формування та розвитку, глибоке розуміння основних розділів електрохімії, а також вміння застосовувати свої знання для розв'язання дослідницьких та прикладних задач.

Програма є першою частиною кандидатського екзамену за спеціальністю «Електрохімія». Спеціалізована рада розробляє додаткову програму, що тематично відповідає профілю підготовленої до захисту дисертаційної роботи.

### 1. ВСТУП

Предмет і зміст електрохімії. Специфічні особливості електрохімії, як науки та її місце серед інших наук. Історія виникнення електрохімії як самостійного розділу сучасної хімії. Основні історичні етапи розвитку електрохімії. Сучасне і майбутнє електрохімії та її вплив на розвиток науки та техніки.

### 2. РІВНОВАГИ В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Основні положення класичної теорії електролітичної дисоціації електролітів. Водні та неводні розчини електролітів. Осмотичні властивості розчинів електролітів. Термохімічні ефекти в розчинах електролітів. Хімічні рівноваги. Буферні властивості розчинів. Іонні рівноваги. Недоліки теорії електролітичної дисоціації.

Міжйонні взаємодії в розчинах електролітів. Поняття про активність та коефіцієнт активності. Експериментальні методи визначення коефіцієнтів активності. Іонна сила розчину. Коефіцієнти активності розчинів електролітів малих та великих концентрацій. Проблема коефіцієнта активності окремого іону. Термодинамічні основи теорії міжйонних взаємодій. Розподіл іонів у розчинах по Арреніусу та Гхошу. Теорія Дебая-Гюккеля. Основні припущення теорії, модельні уявлення про розчини електролітів. Виведення основного рівняння. Розрахунок енергії міжйонних взаємодій та коефіцієнтів активності. Відповідність теорії та експерименту. Застосування теорії Дебая-Гюккеля до розчинів сильних та слабких електролітів. Розвиток теоретичних уявлень Дебая-Гюккеля. Іонна асоціація в розчинах електролітів. Емпіричні та напівемпіричні методи опису термодинамічних властивостей розчинів електролітів. Сучасний стан теорії розчинів електролітів.

Сучасні поняття про сольватацію та гідратацію іонів. Іон-дипольні взаємодії та причини стійкості розчинів електролітів. Енергетика процесів сольватації та гідратації. Емпіричні теплоти гідратації. Термодинамічні та модельні методи розрахунку енергії гідратації іонів. Хімічна та реальна енергії гідратації. Числа гідратації іонів. Ентропії сольватації іонів. Протолітична теорія кислот і основ. Рівняння Бренстеда. Кисотно-основні рівноваги в розчинах. Сучасні уявлення про кислоти та основи. Роль сольватації і асоціації в розчинах електролітів. Вплив йонної сили розчину на швидкість іонних реакцій

### 3. НЕРІВНОВАЖНІ ЯВИЩА В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Загальна характеристика нерівноважних явищ в розчинах електролітів. Дифузія та міграція іонів. Електропровідність розчинів електролітів. Методи визначення електропровідності. Питома та молярна електропровідність. Закони Кольрауша. Взаємозв'язок електропровідності з властивостями електролітів та природою розчинника. Вплив концентрації, температури та тиску на електропровідність розчинів електролітів.

Числа переносу та методи їх визначення. Дійсні числа переносу. Теоретичне тлумачення чисел переносу. Рухомість іонів та її залежність від іонного радіусу, концентрації електроліта, температури розчину. Кондуктометрія. Класична, високочастотна.

Інтерпретація явищ електропровідності електролітів. Класична теорія. Теорія Дебая-Онзагера. Електрофоретичні та релаксаційні ефекти; рівняння Онзагера; ефекти Віна та Дебая-Фалькенгагена. Залежність провідності електролітів від концентрації та в'язкості. Аномалії електропровідності. Аномальна рухливість іонів водню та гідроксиду. Аномальна електропровідність в неводних розчинах електролітів. Електропровідність розчинів деяких металів у рідкому амоніаку. Електропровідність неводних розчинів, розплавів та твердих електролітів. Змішані іонно-електронні провідники.

Дифузія в розчинах електролітів. Основні закони молекулярної дифузії. Закони Фіка. Характер міжіонних взаємодій при дифузії електролітів.

Дифузійний потенціал. Термодинамічна інтерпретація дифузійних потенціалів. Теорія Планка та Гендерсона.

#### 4. РОЗПЛАВЛЕНІ (ІОННІ РІДИНИ) ТА ТВЕРДІ ЕЛЕКТРОЛІТИ.

Загальна характеристика іонних рідин та твердих електролітів, області використання. Явища масопереносу в іонних рідинах та твердих електролітах. Будова іонних рідин та їхня електропровідність. Класифікація твердих електролітів. Багатокомпонентні розплави. Модельні уявлення про перенос в іонних рідинах та твердих електролітах. Тверді електроліти – аналоги рідких розчинів електролітів. Матеріали із змішаною провідністю. Подвійний електричний шар на межі електрод/розплав та електрод/твердий електроліт.

#### 5. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Термодинаміка електрохімічних систем. Зв'язок термодинамічного потенціалу з тепловим ефектом та електричною енергією в оборотних та необоротних електрохімічних системах. Зв'язок між електричною та хімічною формами енергії. Хімічний потенціал. Термодинаміка гальванічного елементу; рівняння Гіббса-Гельмгольца.

Стрибки потенціалу на межі суміжних фаз. Гальвані-потенціал і потенціал Вольта. Електродний потенціал. Електрорушійна сила як сума гальвані-потенціалів і як сума вольта-потенціалів. Контактний потенціал на межі двох металів. Класифікація електродів. Електроди першого та другого роду. Газові електроди. Окисно-відновні електроди. Скляний електрод. Електроди порівняння для водних та розплавлених електролітів. Електрохімічні сенсори. Іон-селективні електроди.

Принципи класифікації електрохімічних кіл. Концентраційні кола. Фізичні кола. Хімічні кола. Потенціометрія. Напруга розкладу електроліту. Явище деполаризації при розряді іонів металів на катоді. Варіанти використання хімічних кіл як джерел електричної енергії.

Фізична та хімічна теорії виникнення електрорушійної сили в електрохімічних системах. Теорія виникнення електродного потенціалу. Осмотична теорія Нернста. Гідратаційна теорія електродного потенціалу. Подальший розвиток сольватаційної теорії електродного потенціалу. Методи визначення коефіцієнтів активності, констант іонних рівноваг та чисел переносу на основі виміру електрорушійних сил.

#### 6. ПОДВІЙНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ШАР НА МІЖФАЗНІЙ ПОВЕРХНІ ЕЛЕКТРОД/ЕЛЕКТРОЛІТ

Електрокінетичні та електрокапілярні явища. Основи теорії електрокапілярних явищ. Поверхневий натяг і рівняння Гіббса. Загальне рівняння електрокапілярності. Потенціали нульового заряду і нульові точки, або стандартні потенціали нульового заряду, методи визначення. Проблеми потенціалу Вольта і абсолютного стрибка потенціалу. Абсолютна, умовна і наведена шкала потенціалів.

Теорія конденсованого подвійного шару. Ємність подвійного шару. Залежність ємності від потенціалу електрода, складу і концентрації розчину. Модельні уявлення про будову подвійного шару (моделі Гуї-Чапмена, Штерна і Грема, ефект Єсіна-Маркова). Сучасні уявлення про будову подвійного електричного шару.

Будова подвійного шару при адсорбції поверхнево-активних речовин. Фізична та хімічна адсорбції. Особливості будови подвійного електричного шару на межах напівпровідник-розчин та метал-розплав. Методи дослідження подвійного електричного шару. Подальший розвиток теорії будови подвійного електричного шару.

## 7. ЕЛЕКТРОЛІЗ

Хімічна дія електричного струму. Закони Фарадея. Електрохімічні еквіваленти. Вихід за струмом. Можливі випадки відхилення від законів Фарадея. Закони Фарадея та швидкість електрохімічних процесів. Електроаналіз і кулонометрія.

## 8. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КІНЕТИКА

Загальна характеристика електродних процесів і поняття сповільненої стадії. Стадійність електродних процесів. Електродна поляризація. Класифікація поляризаційних явищ.

Концентраційна поляризація. Поняття про дифузійну перенапругу. Дифузійна кінетика. Три основні рівняння дифузійної кінетики. Стаціонарна дифузія при відновленні катіонів на одноіменному металі. Основні положення теорії конвективної дифузії. Закономірності дифузійної кінетики на обертовому дисковому електроді. Використання його в електрохімії та аналітичній хімії. Обертний дисковий електрод з кільцем. Нестационарна дифузія до поверхні плоского та сферичного електрода в потенціостатичних та потенціодинамічних умовах. Роль дифузійних явищ в електрохімічних процесах.

Фазова перенапруга. Загальна характеристика фазових перетворень. Фазові перетворення в електрохімічних процесах. Кристалохімічна теорія електрокристалізації. Особливості катодного утворення полікристалічних осадів. Види фазових перенапруг.

Електрохімічна перенапруга. Поняття про електрохімічну стадію. Основні теорії електрохімічної перенапруги. Співвідношення Бренстеда. Формула Тафеля. Константи швидкості, коефіцієнт переносу і густина струму обміну - основні кінетичні характеристики електрохімічного процесу. Порядок електрохімічних реакцій та стехіометричні числа. Теорія електрохімічної перенапруги, яка враховує структуру подвійного шару (теорія перенапруги сповільненого розряду О.Н. Фрумкіна). Природа елементарного акту. Теоретичні уявлення про елементарний акт переносу електрона в гомогенних і гетерогенних редокс-процесах. Трактуювання елементарного акту на основі теорії Горіучі-Поляни і теорії реорганізації розчинника. Квантово-механічна теорія Левича-Догонадзе-Кузнецова. Експериментальні підходи до перевірки цієї теорії. Звичайний, безбар'єрний і безактиваційний розряд. Фізичний зміст коефіцієнта переносу в рамках сучасної квантово-механічної теорії елементарного акту електродних реакцій. Квантово-хімічні підходи до розрахунку швидкостей переносу електрона. Робота виходу електрону в розчин. Роль роботи виходу електрона в кінетиці електродних процесів. Кінетичні та каталітичні струми. Вплив комплексоутворення на кінетику електродних реакцій. Вплив поверхнево-активних речовин на кінетику електродних процесів.

Накладання концентраційної поляризації на електрохімічну перенапругу. Закономірності змішаної кінетики: стадія дифузії та стадія розряду. Кінетика відновлення аніонів. Вплив матеріалу електрода та розчинника на швидкість стадії розряду-іонізації. Деякі особливості перебігу електрохімічних реакцій на напівпровідникових електродах.

Особливості електрохімічних процесів, що відбуваються в розплавлених та твердих електролітах (механізм та кінетика, електрокристалізація, електропровідність та її складові).

Поняття про реакційну перенапругу. Електрохімічні процеси в умовах сповільненої хімічної реакції. Сповільнена гетерогенна реакція. Електрохімічні процеси в умовах

сповільненої гомогенної реакції. Електрохімічні процеси з послідовним перебігом стадій, на кожній з яких відбувається перенос одного електрона. Сумісний розряд іонів.

Електрокаталіз. Фотоелектрохімічні явища в розчинах електролітів. Фотоемісія електронів з металу в розчин.

## 9. КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ НАЙБІЛЬШ ВАЖЛИВИХ ЕЛЕКТРОДНИХ ПРОЦЕСІВ

Кінетика електролітичного виділення водню. Залежність перенапруги водню від густини струму і матеріалу електрода. Можливі стадії та шляхи перебігу процесу катодного виділення водню. Природа водневої перенапруги на різних металах.

Кінетика електролітичного виділення кисню. Сучасні уявлення про механізм анодного утворення кисню. Електрохімічні редокс процеси. Електровідновлення та електроокислення органічних речовин.

Електрохімічне виділення металів. Вплив різних факторів на процеси катодного виділення металів. Фактори, що визначають величину поляризації при катодному виділенні металів.

Електрохімічне розчинення і пасивність металів. Електрохімічна корозія металів. Загальна характеристика процесів корозії та їх класифікація. Умови виникнення корозійного процесу. Основи кінетичної теорії корозії та її застосування до корозії ідеально чистих металів. Методи захисту металів від корозії.

Хімічне розчинення металів. Саморозчинення металів.

Гальванотехніка та електрометалургія. Гідроелектрометалургія. Вплив комплексоутворення і поверхневоактивних речовин на структуру, властивості покриттів та технологічні характеристики процесу електролізу. Процеси анодного розчинення металів при високій густині струму. Електрополірування металів та електрохімічні методи обробки.

Фундаментальні аспекти електрохімії провідних полімерів.

Явище електрохімічної інтеркаляції. Електрохімічні властивості інтеркальованих матеріалів.

Фотоелектрохімія. Лазерна електрохімія.

Періодичні та хаотичні явища в електрохімічних системах.

Проблеми біоелектрохімії. Редокс-процеси в біосистемах; електрохімія біомембран і їх моделей.

## 10. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

Перетворення хімічної енергії в електричну. Хімічні джерела струму. Електрохімічні характеристики хімічних джерел струму (ЕРС, внутрішній опір, напруга, питома потужність, ємність, саморозряд, коефіцієнт віддачі, строк служби). Види хімічних джерел струму.

Первинні джерела струму: цинк манганові елементи; метал-повітряні системи; літєві джерела струму. Механізм електродних процесів, катодні та анодні матеріали, електроліти.

Вторинні джерела струму: свинцеві; срібно-цинкові; кадмій(залізо)-нікелеві та їх аналоги; метал-гідридні системи та інші акумулятори.

Паливні елементи: принцип роботи, основні види. Термодинамічний коефіцієнт корисної дії.

Суперконденсатори.

## 11. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ЕЛЕКТРОДНИХ РЕАКЦІЙ

Основи класичної полярографії. Полярографічні максимуми та їхня інтерпретація. Ртутний краплинний електрод. Обертний дисковий електрод. Дисковий електрод з кільцем. Осцилополярографічний метод дослідження та його різновидності.

Циклічна вольтамперометрія. Основні критерії діагностики електродного процесу.

Нестаціонарні (релаксаційні) методи дослідження кінетики електродних реакцій. Хронопотенціометрія. Рівняння Караогланова та Санда. Зміннострумова полярографія. Імпульсний потенціометричний метод. Фарадеївський імпеданс. Фарадеївське випрямлення.

Інші методи дослідження. Температурно-кінетичний метод. Електрохімічна імпедансна спектроскопія. Тонкошарові методи. Ультрамикроелектроди. Метод кварцового мікрозважування. Уявлення про роботу пористого та суспензійного електродів

## 12. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВИРОБНИЦТВА

Електролітичний розклад води. Основи теорії. Отримання водню. Перспективи розвитку електрохімічного методу

Електроліз розплавлених сполук. Електрохімічне виробництво металів, які не можна отримати електролізом водних розчинів електролітів (алюміній, магній, лужні та лужноземельні метали). Специфіка електродних процесів при електролізі розплавлених електролітів.

Гальванотехніка. Типи гальванічних покриттів. Розсіювача здатність електролітів. Функціональна гальванотехніка. Електрохімічне оксидування металів і сплавів. Електрохімічне полірування. Електрохімічна розмірна обробка.

Гідроелектрометалургія. Загальні відомості. Електрохімічні методи вилучення металів із розчинів. Електрорафінування. Електроліз з твердими та рідкими електродами. Типи електролізерів. Електрохімічні процеси в металургії цинку, кадмію, хрому, міді, мангану, благородних металів.

Електрохімічний синтез неорганічних сполук. Синтез кисневих сполук сірки, хлору, мангану. Електрохімічний синтез органічних сполук.

Електрохімічні технології для мікроелектроніки. Синтез нанорозмірних матеріалів. Наноелектрохімія і нанотехнологія. Електрохромні пристрої.

Екологічні аспекти електрохімічних технологій. Електрохімічні методи очищення води.

### Список рекомендованої літератури

1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. К., Либідь, 1993.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А, Цирлина Г.А. Электрохимия. - М.: «Химия», 2008.
3. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М., 1974.
4. Гейровский Я., Кута Л. Основы полярографии. М., 1965.-59с.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А, Введение в электрохимическую кинетику. -М. 1983.
6. Дамаскин Б. Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии; -1978.
7. Делахей П. Двойной слой и кинетика, электродных процессов. -М. 1967.
8. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М., 1978.
9. Корыта И., Дворжек Й., Багачкова В. Электрохимия. М., 1977.
10. Кришталік Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М., 1979.
11. Плесков Ю.В., Филиновский В. А. Вращающийся дисковый электрод. -М. 1972
12. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л. 1981.
13. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М. 1967.
14. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.,1979.
15. Дж. Хладик. Физика электролитов. Процессы переноса в твердых электролитах и электродах. - М.: Мир, 1978. - 548 с.
16. Прикладная электрохимия / Под ред. Ротиняна Л.И. -Л., 1974. - 530 с.
17. Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В. А. Химические источники тока. М.: Высш. школа, 1990. - 239 с.
18. Эрдей-Груз Т. Химические источники тока. - М.: Мир, 1986. - 302 с.
19. Кромптон Т. Первичные источники тока.- М.: Мир, 1986.-323 с.
20. Волков С.В., Присяжный В.Д. Холодное горение. Киев: «Наукова думка», 1972.
21. Прикладная электрохимия./ Под. Ред. Проф. Томилова А.П. – М.: “Химия”, 1984. – 520с.
22. Хаваш Е. Ионо- и молекулярно-селективные электроды в биологических системах. (пер с англ.). – М.: “Мир”, 1988. – 221с.

23. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. – в 2 томах. Т.1, Т.2. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2000. – 616 с. ISBN 5-288-02745-5 (Т.1). – 1000 с. ISBN 5-288-02745-3 (Т.2).
24. Bard A. J., Faulkner L. R. Electrochemical methods: fundamentals and applications – 2nd ed. – 2001. – 833p. ISBN 0-471-04372-9.
25. Molten salts chemistry and technology / edited by Marcelle Gaune-Escard and Geir Martin Haarberg. - John Wiley & Sons, Ltd, 2014
26. Molten salts and ionic liquids : never the Twain? / edited by Marcelle Gaune-Escard, Kenneth R. Seddon - John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
27. Lasia A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. – New York: Science+Business Media Springer, 2014Springer – 369с. ISBN 978-1-4614-8932-0 ISBN 978-1-4614-8933-7. – DOI 10.1007/978-1-4614-8933-7
28. Мурыгин И.В. Электродные процессы в твердых электролитах. – М.: Наука,1991. – 351с.
29. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications / Edited by Evgenij Barsoukov & J. Ross Macdonald - Second Edition - John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
30. Modern Electrochemistry: Fundamentals of Electrode Processes/ Second edition. Edited by John O'M Bockris, Amulya K. N. Reddy and Maria Gamboa-Aldeco - Print ©2000 Kluwer Academic Publishers: New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow ©2002, eBook ISBN: 0-306-47605-3

Член–кореспондент НАН України,  
доктор хімічних наук А.О. Омельчук