



УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119991. Тел. 955-46-01. Факс: 952 - 53 - 08. E-mail: tsiv@phyche.ac.ru.
ОКПО 02699292, ОГРН 1037739294230, ИНН/КПП 7725046608/772501001

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИФХЭ РАН
академик А.Ю. Цивадзе

« ____ » _____ 2011 г.

ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНЫХ ЭКЗАМЕНОВ В АСПИРАНТУРУ
ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ 02.00.05 -«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

1. Общие вопросы физической химии

Первое начало термодинамики, закон Гесса. Обратимые и необратимые процессы, второе начало термодинамики. Энтропия. Изменение энтропии изолированной системы и направление процессов. Статистическое истолкование энтропии. Особенности равновесия газ-раствор, закон Генри. Идеальные растворы, закон Рауля. Химическое равновесие. Поверхностноактивные вещества, адсорбционные пленки на поверхности газ-жидкость. Адсорбционное уравнение Гиббса. Адсорбция газов и паров на твердой поверхности, уравнение изотермы адсорбции по Ленгмюру. Активированная адсорбция. Скорость химических реакций, закон действующих масс. Порядок реакций. Основы метода активированного комплекса. Влияние температуры на скорость реакций. Уравнение Аррениуса. Энергия активации, ее определение из экспериментальных данных.

2. Растворы электролитов

Сильные и слабые электролиты. Термодинамика электролитической диссоциации (степень и константа диссоциации слабых кислот и оснований). Зависимость степени электролитической диссоциации от концентрации, природы растворителя, температуры, посторонних электролитов. Электропроводность растворов: удельная, эквивалентная. Зависимость

электропроводности сильных и слабых электролитов от концентрации и температуры. Предельная эквивалентная электропроводность, методы ее определения. Подвижность ионов, ее зависимость от температуры и природы ионов. Методы измерения электропроводности растворов электролитов. Закон разбавления Оствальда.

Основные понятия теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Радиус и потенциал ионной атмосферы. Зависимость этих величин от ионной силы раствора, природы растворителя и температуры. Активность и коэффициент активности. Расчеты коэффициентов активности в предельно разбавленных растворах, растворах средних и высоких концентраций. Методы экспериментального определения коэффициента активности электролитов. Теория электропроводности сильных электролитов Дебая – Фалькенхагена – Онзагера. Электрофоретические и релаксационные эффекты. Их влияние на электропроводность. Эффекты Вина и Дебая – Фалькенхагена.

3. Электродвижущие силы и электродные потенциалы

Современные представления о механизме возникновения электродных потенциалов. Обратимые электроды. Водородный электрод. Обратимые гальванические цепи. ЭДС и ее связь с параметрами протекающей реакции. Вывод уравнения, связывающего ЭДС с температурой. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Объяснение охлаждения и нагрева элементов при их работе. Концентрационные элементы. Диффузионный потенциал, механизм его возникновения и методы устранения. Цепи без переноса ионов. Методы измерения электродных потенциалов. Определение коэффициента активности на основании измерений ЭДС. Применение измерений ЭДС для определения констант равновесия и изменения термодинамических функций при электродных реакциях.

4. Двойной электрический слой (ДЭС) и кинетика электрохимических реакций.

Модельные представления о ДЭС. Электрокапиллярные явления. Знак и величина заряда поверхности электрода. Емкость ДЭС. Потенциал нулевого заряда. Адсорбция на электродах. Особенности электрохимических реакций. Концентрационная и химическая поляризация. Влияние строения двойного электрического слоя на кинетику электрохимических реакций. Современная теория замедленного разряда и ее приложение к реакции катодного выделения водорода и другим электродным процессам. Электрокристаллизация и анодное растворение металлов.

Рекомендуемая литература

Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа. 1988.

Скорчелетти В.В. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия.1974.
Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.:
Высшая школа, 1975.
Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия. 2001.