

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный аэрокосмический университет
имени академика М.Ф. Решетнева»
(СибГАУ)



И.В. АЖДАЮ
Профессор по НИД

Ю.Ю. Логинов

2017 г.

ПРОГРАММА

ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

| | | |
|--|---|---------------------------------------|
| Направление подготовки: | 18.06.01 | ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ |
| Профиль подготовки: | <i>код</i> ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ | <i>наименование</i> КОМПОЗИТОВ |
| Форма обучения: | | <i>наименование</i> Очная, заочная |
| Квалификация выпускника | Исследователь. Преподаватель-исследователь. | |
| Кафедра-разработчик рабочей программы | Химической технологии твердых ракетных топлив, лепленпродуктов и полимерных композиций | |

Красноярск 2017

Основы электрохимии

Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты. Термодинамическая активность электролита. Прохождение тока через электролит: электропроводность, подвижность ионов, законы Фарадея.

Равновесия ионных реакций обмена. Ионное произведение воды. Гидролиз. Буферные растворы. Произведение растворимости малорастворимых солей и оснований. рН гидратообразования.

Механизм возникновения скачка потенциала на границе металл-электролит. Строение двойного электрического слоя. Влияние адсорбции на его строение. Потенциал точки нулевого заряда и адсорбция ПАВ.

Термодинамика электрохимического элемента. Обратимый электродный потенциал. Классификация электродов. Опытное определение ЭДС элементов. Необратимый электродный потенциал. Приложение термодинамики электрохимического элемента к процессам коррозии металлов и электролиза.

Основные стадии электродного процесса. Электрохимическая и диффузионная кинетика. Возникновение электродной поляризации. Электрохимическая и концентрационная поляризация. Методы измерения электродной поляризации.

Электрохимическая кинетика. Скорость и энергия активации электрохимической кинетики, поляризационные кривые: частные и суммарная. Уравнение Тафеля. Ток обмена и поляризуемость электродов. Перенапряжение выделения водорода. Влияние адсорбции ПАВ на скорость электрохимической реакции.

Диффузионная кинетика. Условия возникновения диффузионного тока. Неподвижный слой Нернста. Конвективная диффузия. Уравнение диффузионной плотности тока. Предельный ток. Уравнение концентрационной поляризации. Нестационарная диффузия. Смешанная кинетика. Полная поляризационная кривая. Механизм и кинетика разряда комплексных ионов.

Анодные процессы. Кинетика, анодного растворения металла. Анодная пассивность металла. Кинетика анодного выделения газов.

Основы коррозии металлов

Электрохимическая природа коррозионных процессов в растворах электролитов. Межфазная разность потенциалов. Строение и уравнение двойного электрического слоя. Потенциал нулевого заряда. Термодинамика электрохимической коррозии металлов.

Кинетика электродных процессов. Зависимость скорости электродных процессов от потенциала. Равновесный потенциал и ток обмена.

Поляризация электродных процессов. Общие причины поляризации электродов. Электрохимическая поляризация.

Термодинамические основы. Классификация анодных процессов. Диаграммы Пурбэ. Закономерности анодного растворения металлов. Электрохимические реакции перехода.

Уравнение электрохимической поляризации (перенапряжение перехода). Влияние природы растворителя на анодное растворение. Анодные процессы в водных и водно-органических средах. Роль молекул растворителя. Растворение металлов в растворах электролитов по химическому механизму.

Влияние анионов на кинетику анодного растворения. Анодное растворение в активном состоянии. Ингибирующее действие анионов.

Анодное растворение в активном состоянии. Термодинамические основы растворения сплавов. Кинетика растворения сплавов.

Коррозия металлов с водородной депполяризацией. Термодинамическая

возможность разряда ионов водорода на катоде. Схема процесса.

Перенапряжение водорода и его теории. Процесс Фольмера, процесс Гейровского, процесс Тафеля.

Концентрационная поляризация. Коррозия металлов с кислородной депполяризацией.

Термодинамическая возможность ионизации кислорода на катоде. Схема процесса. Механизм электрохимического восстановления кислорода.

Сложный электрод. Условие стационарности. Расчет скорости растворения металла по уравнению Тафеля. Влияние концентрации водородных ионов на скорость коррозии металлов.

Теория местных коррозионных элементов. Факторы дифференции поверхности металла. Влияние анодной и катодной поляризации на работу простого коррозионного элемента.

Разностный и защитный эффект. Теория макрокоррозионных пар. Макрокоррозионные пары неравномерного доступа окислителя к металлу. Термогальванические макропары.

Определение и характеристики пассивного состояния. Пассиваторы и активаторы. Анодная поляризационная кривая пассивирующегося металла и его характеристика.

Теория пассивности металлов. Перепассивация металлов и ее теории. Практическое значение пассивности металлов.

Анодная защита, катодное легирование. Амorfизация металлов, как фактор повышения пассивируемости.

Коррозионно-механическое разрушение металлов. Коррозия под напряжением. Коррозионное растрескивание. Влияние циклических напряжений. Коррозионная усталость. Способы защиты.

Водородная коррозия металлов. Водородное охрупчивание. Наводороживание и кинетика разряда ионов водорода. Влияние состава сплава и структуры его поверхности. Способы защиты.

Основные принципы коррозионностойкого легирования

Пути повышения коррозионной стойкости металлов легированием. Перспективные методы создания коррозионностойких сплавов.

Обоснование выбора коррозионностойких сплавов в конкретных условиях эксплуатации.

Газовая коррозия железа и стали: окисление, обезуглероживание, водородная хрупкость, рост чугунов. Электрохимическая коррозия железа и стали: термодинамическая стойкость, влияние внешних и внутренних факторов на коррозионную стойкость железа, стали, чугуна.

Проблема коррозионного растрескивания и наводороживания низколегированных углеродистых сталей. Коррозия в сероводородных средах. Техно-экономические показатели углеродистых и низколегированных сталей.

Классификация коррозионностойких железных сплавов по составу и структуре назначения основных легирующих компонентов. Коррозионная стойкость хромистых сталей: влияние структуры и содержания хрома на газовую коррозию в электролитах. Хромоникелевые аустенитные стали. Коррозионная стойкость сталей: газовая коррозия, общая электрохимическая коррозия, пассивность.

Локальные виды коррозии хромистых и хромоникелевых сталей. Межкристаллитная, точечная, щелевая коррозия, коррозионное растрескивание. Основные направления разработки хромоникелевых сталей. Проблемы экономии

дефицитных легирующих компонентов.

Коррозионностойкие чугуны. Легирование чугунов для повышения их стойкости против газовой и электрохимической коррозии. Техничко-экономические показатели коррозионностойких сплавов на основе железа.

Медь и ее сплавы. Применение и технологические свойства. Электрохимическая коррозия меди и ее сплавов. Газовая коррозия меди. Электрохимическая и газовая коррозия сплавов меди: бронз, латуней. Коррозионное растрескивание и обесцинкование латуней. Техничко-экономические показатели применения медных сплавов.

Никель и его сплавы. Электрохимическая и газовая коррозия никеля. Принципы коррозионностойкого легирования никеля. Применение и технико-экономические показатели сплавов никеля.

Алюминий и его сплавы. Электрохимическая коррозия алюминия. Межкристаллитная коррозия, коррозионное растрескивание, расслаивающаяся, точечная коррозия алюминиевых сплавов. Методы их устранения оптимальным легированием, термообработкой и низкотемпературной механической обработкой.

Магний и его сплавы. Электрохимическая и газовая коррозия магния. Коррозионная стойкость сплавов на основе магния. Локальные виды коррозии магниевых сплавов. Методы защиты магниевых сплавов от коррозии.

Титан и его сплавы. Электрохимическая и газовая коррозия титана. Коррозионная стойкость титановых сплавов.

Методы исследования коррозионных процессов

Цели исследования коррозионных процессов. Требования, предъявляемые к методам исследований и научные принципы их применения к изучению процессов коррозии. Классификация методов исследований. Основные этапы подготовки проведения коррозионных исследований.

Методы коррозионных исследований, их развитие и области применения. Гравиметрия. Объемные методы. Резистометрические измерения. Исследование механических свойств, исследование жидких и газовых коррозионных сред. Химические, радиохимические, полярографические, фотокалориметрические и хроматографические методы.

Электрохимические методы исследований. Измерение электродных потенциалов. Методы снятия поляризационных кривых в различных режимах и их анализ. Кулонометрические измерения. Импульсные методы. Измерение импеданса. Аппаратура для электрохимических исследований.

Оптические методы коррозионных исследований. Макро- и микроскопические исследования поверхности корродирующего металла. Измерение отражательной способности. Эллипсометрия, ее научные основы, возможности применения и аппаратное оформление. Метод фотоэлектрической поляризации.

Методы коррозионных испытаний: цели и классификация. Лабораторные коррозионные испытания: при полном погружении, испытания на коррозию по ватерлинии. Внелабораторные испытания: атмосферные, испытания в почве, в естественных водных средах. Метод ускоренных коррозионных испытаний.

Методы испытаний на местные (локальные) виды коррозии: на межкристаллитную коррозию (МКК), коррозионное растрескивание (КР), расслаивающую коррозию. Единая система защиты металлов от коррозии и старения (ЕСЗКС).

Классификация методов анализа поверхности твердых тел по виду зондирующего воздействия. Физические основы метода электронной Оже-

спектроскопии (ОЭС). Аппаратурное оформление установки ОЭС. Применение ОЭС для изучения коррозии и окисления металлов и сплавов.

Вопросы:

1. Теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электросинтеза, электролиза и процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии.

2. Электрохимические, химические, физические, биологические и комбинированные методы защиты конструкционных материалов от коррозии.

3. Электрохимические, химические и физические методы нанесения металлических, неметаллических и комбинированных покрытий и гальванопластика.

4. Электрохимические, химические, физические и комбинированные методы обработки поверхности материалов.

5. Технология электрохимического синтеза органических и неорганических веществ, электролиза, электрорафинирования и электроэкстракции.

6. Структура, защитные, механические и декоративные и другие свойства коррозионно-стойких и защитных материалов.

7. Приборы и оборудование для исследований и реализации электрохимических и противокоррозионных технологий.

8. Создание новых и совершенствование традиционных источников электрической энергии.

9. Экологические вопросы коррозии, противокоррозионных и электрохимических технологий. Очистка, регенерация, обезвреживание и утилизация отходов электрохимических производств и использование отходов в противокоррозионной технике.

10. Автоматизация и кибернетизация электрохимических и противокоррозионных технологий.

11. Разделы теоретической электрохимии: теория растворов электролитов; электрохимические системы; электроды и электродные равновесия; двойной электрический слой. Понятия: электрохимическая система, электрод, электролит, внешняя и внутренняя цепи, типы электрохимических систем их особенности и области использования.

12. Законы Фарадея. Число Фарадея и его физический смысл.

13. Основные типы кулометров и реакции, протекающие на электродах. Потенциалы разряда ионов, потенциалы окисления и восстановления ионов и молекул. Причины кажущихся отклонений от законов Фарадея. Первичные, вторичные и побочные реакции.

14. Выход по току. Методы определения выхода по току. Особенности определения выхода по току при импульсном электролизе.

15. Вывод уравнения электродного потенциала (уравнение Нернста). Международные правила о знаке электродного потенциала. Водородная шкала электродных потенциалов. Стандартные электродные потенциалы.

16. Равновесные и стационарные электродные потенциалы.

17. Классификация электродов (условная запись, потенциалопределяющая реакция и уравнение электродного потенциала). Электроды первого, второго, третьего рода.

18. Электрохимический потенциал и свободная энергия Гиббса.

19. Связь равновесной ЭДС электрохимической цепи с максимальной работой и изменением энергии Гиббса.

20. Водородная шкала электродных потенциалов.

21. Химические и концентрационные цепи. Применение концентрационных цепей для определения коэффициентов активности и чисел переноса.
22. Диффузионный потенциал: его оценка и устранение.
23. Механизм возникновения ДЭС и его роль в электрохимических процессах.
24. Модели ДЭС: 1) конденсированный ДЭС (Гельмгольц); 2) диффузный ДЭС (Гуи-Гаппмен); 3) адсорбционный ДЭС (Штерн); 4) хемосорбционный ДЭС (Грем, Фрумкин, Парсонс); 5) дискретный ДЭС (Есин-Шихов, Эршлер); электронный ДЭС (Алпатова и др.).
25. Неравновесные электрохимические системы. Электрохимические ячейки. Основные и побочные продукты электролиза. Понятия: «парциальный ток» и «выход по току».
26. Скорость электрохимической реакции (ЭХР) и ее аналитическое выражение. Электрохимические эквиваленты. Сила и плотность тока как характеристика скорости ЭХР. Истинная плотность тока.
27. Стадийность катодной электрохимической реакции (на примере восстановления комплекса металла). Стадийность анодных реакций на растворимых и не растворимых электродах. Понятие: «лимитирующая стадия ЭХР».
28. Электродная поляризация и перенапряжение электрохимической реакции. Методы измерения потенциала электрода под током.
29. Поляризация и составляющие электродной поляризации. Перенапряжение электрохимической реакции и его слагаемые.
30. Способы определения лимитирующей стадии ЭХР из поляризационных кривых, по кривым спада потенциала электрода при выключении тока и другими методами.
31. Диффузионная кинетика. Понятия: концентрационная поляризация и диффузионное перенапряжение. Распределение концентрации реагентов в приграничном слое электрод-раствор.
32. Стационарная диффузия. Основные уравнения диффузионной кинетики их вывод и анализ. Толщина диффузионного слоя при стационарном и импульсном токе.
33. Концентрационная (диффузионная) поляризация и ее изучение методами: поляризационных кривых, дискового вращающегося электрода, кривыми спада потенциала при выключении тока. Уравнение конвективной диффузии и его использование.
34. Нестационарная диффузия в электрохимических процессах. Второе уравнение Фика и его решение в граничных условиях. Уравнение Санда.
35. Кинетические закономерности стадии разряда-ионизации. Понятия: активационная поляризация и перенапряжение переноса заряда.
36. Теория замедленного разряда. Квантово-механическая трактовка электронных переходов в электрохимических реакциях (Геришер, Маркус). Принцип Франка-Кондона, приближение Борна-Оппенгеймера и их практические следствия для электрохимического восстановления комплексов переходных металлов (поверхностное комплексообразование на электроде).
37. Влияние строения ДЭС на скорость электрохимической реакции.
38. Кинетика катодного выделения водорода. Роль реакции выделения водорода в электрохимии и электрохимической технологии. Доноры протонов в электрохимических реакциях выделения водорода.
39. Влияние природы металла электрода на кинетику и механизм выделения водорода (теории замедленного разряда доноров протонов, замедленной электрохимической десорбции и замедленной рекомбинации).

40. Катодное наводороживание металлов. Ингибиторы электрохимического восстановления доноров протонов.

41. Анодное окисление и пассивность металлов. Суммарная анодная поляризационная кривая пассивирующегося металла и ее анализ. Понятие пассивности и транспассивности.

42. Электрохимическая коррозия металлов и сплавов. Анодные и катодные реакции при коррозии металлов. Эффективные способы защиты металлов от коррозии.

43. Влияние различных факторов на скорость электрохимической реакции. Электродные процессы в условиях медленной химической реакции. Перенапряжение образования новой фазы.

44. Влияние ПАВ на скорость электрохимической реакции (эффект М.А.Лошкарева).

45. Влияние параметров импульсного тока на различные стадии электрохимической реакции и свойства покрытий. Перспективы развития импульсного электролиза в производстве функциональных гальванических покрытий.

Основная литература:

1. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия: учебник для вузов. – М.: Химия, 2006. – 672 с.
2. Каменщиков, Ф.А. Борьба с сульфатовосстанавливающими бактериями на нефтяных месторождениях / Ф.А. Каменщиков, Н.Л. Черных. – М. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика», Институт компьютерных исследований, 2007. – 412 с. – ISBN 978-5-93972-621-4.
3. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия: учебник для хим. и хим. - технол. спец. вузов. 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Высшая школа, 1984. - 520 с.
4. Ротинян, А.Л. Теоретическая электрохимия / под ред. А. Л. Ротиняна. - Л.: Химия, 1981. - 423 с.
5. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. – 424 с.
6. Балмасов, А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. – Иваново: Изд-во ИГХТУ. 2008. – 84 с.
7. Сборник примеров и задач по теоретической электрохимии / А.В. Балмасов, В.Л. Киселева, О.И. Невский, В.Я. Омельченко.- Иваново: Изд. ИГХТУ, 2004. – 80 с.
8. Прикладная электрохимия. Учеб. для вузов./Под ред. проф. А. П. Томилова. — 3-е изд., перераб. — М.: Химия, 1984. – 520 с., ил.
9. Багоцкий, В.С. Химические источники тока / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. - : Энергоатомиздат, 1981. – 360 с.
10. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные материалы / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. - М.: Металлургия, 1986. 359 с.
11. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – М.: Металлургия, 1976. 473 с.
12. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н.Д. Томашов. – М.: Издательство академии наук СССР, 1960. 591 с.
13. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник: Т. 1, 2 / Под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. – Т1 – 240 с., Т2. – 248 с.
14. Гуляев, А.П. Металловедение: учебник. – 5-е изд. / А.П. Гуляев. – М.: Металлургия, 1977. – 647 с.
15. Гафаров, Н.А. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений / Н.А. Гафаров, А.А. Гончаров, В.М. Кушнаренко. – М.: Недра, 1998. – 437 с.

Дополнительная литература:

16. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия: Учебное пособие для вузов. - М.: Высшая школа, 1987. - 295 с.
17. Багоцкий, В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
18. Дамаскин, Б.Б. Практикум по электрохимии: учеб. пособие для хим. спец. вузов. – М.: Высш. школа, 1991. – 228 с.
19. Практикум по физической химии /Под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева: Учебное пособие для вузов,- 5-е изд.- М.: Химия, 1986. - 347 с.
20. Шаталов, А.Я. Практикум по физической химии.- М.: Высшая школа, 1975.- 228 с.
21. Левин, А.И. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. Учебное пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1979. – 312 с.
22. Стеклов, О.И. Испытаний сталей и сварных соединений в наводороживающих средах / О.И. Стеклов, Н.Г. Бодрихин, В.М. Кушнарченко, Б.В. Перунов. – М.: Металлургия, 1992. – 128 с.
23. Эванс, Ю.Р. Коррозия и окисление металлов: Пер. с англ. / Под ред. И.Л. Розенфельда – М.: Машгиз, 1962. – 856 с.
24. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, М.В. Грановский. - М.: Наука, 1971. - 357 с.
25. Николаев, Г. А. Сварные конструкции. Расчет и проектирование / Г. А. Николаев. В. А. Винокуров. - М.: Высш. школа, 1990. - 446 с.
26. Тарасик, В.П. Математическое моделирование технических систем. — Мн.: «Дизайн ПРО». 2004. — 640 с.
27. Феодосьев, В. И. Сопротивление материалов : учебник для ВУЗов / В. И. Феодосьев. -М.:МГТУ,2000.-592с.
28. Шеннон. Р. Имитационное моделирование систем - искусство и наука / Р. Шеннон. - М.: Мир. 1978. - 418

Интернет-ресурсы:

1. <http://www.chemport.ru>
2. <http://www.chem.msu.su/rus>
3. <http://www.school-sector.relarn.ru>