

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Хіміко-технологічний факультет

ЗАТВЕРДЖЕНО

Вченою Хіміко-технологічного факультету
Протокол № 2 від 27 02 2019 р.

Голова вченої ради І.М. Астрелін



ПРОГРАМА

вступного комплексного фахового випробування
для вступу на освітню програму підготовки магістра «Електрохімічні
технології неорганічних і органічних матеріалів»
за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія

Програму рекомендовано кафедрою:

Технології електрохімічних виробництв

Протокол № 8 від 20 02 2019 р.

Зав. кафедри О.В. Лінючева

Київ – 2019

ВСТУП

Головна мета фахових випробувань полягає у виявленні у студентів фахових знань і вмінь з технологічних процесів електрохімічних виробництв з можливістю практичної роботи за напрямом і професійним спрямуванням.

Основними забезпечуючими дисциплінами є: «Теоретична електрохімія», «Технічна електрохімія», а також дисципліни, що входять до навчального плану підготовки студентів за освітньо-кваліфікаційним рівнем «бакалавр».

Головними задачами фахових випробувань є:

- вміння студентів критично розглядати і аналізувати існуючі і перспективні вітчизняні і зарубіжні технологічні схеми гальванічних виробництв;
- вміння чітко виділяти завдання і обов'язки, що покладаються на фахівців освітньо-кваліфікаційного рівня «бакалавр» з хімічної технології та інженерії, а саме: здійснювати кваліфікований вибір раціонального (оптимального) режиму і оперативне його підтримання як в окремому хіміко-технологічному агрегаті, так і в технологічній лінії в цілому при електрохімічних виробництвах та виробництві суміжної продукції, при цьому, особливу увагу звертати на стан сировинної бази України.
- вміння аргументовано аналізувати позитивні сторони і недоліки технологічних процесів на основі науково-технічних маркетингових, менеджерських, екологічних і соціальних оцінок застосованих інженерних рішень з напрацюванням і реалізацією обґрунтованих пропозицій і рекомендацій в напрямку вдосконалення конкретних виробничих професій за фахом.

Комплексні фахові випробування здійснюються у вигляді письмового іспиту. Тривалість письмової підготовки 180 хвилин. До екзаменаційних білетів включено по три питання із фахових дисциплін, які охоплюють різнопланові теоретичні і практичні питання.

Основний виклад

Розділ 1 Рівноважні та не рівноважні явища в розчинах

Предмет та зміст електрохімії

Предмет та зміст електрохімії. Відмінність електрохімічних процесів від хімічних. Поняття про електрохімічну систему. Складові частини електрохімічних систем та їх можливий стан. Види електрохімічних систем. Короткі історичні відомості про розвиток електрохімії. Основні області застосування електрохімії та перспективи її розвитку. Роль електрохімії в розв'язанні проблеми раціонального використання енергетичних ресурсів та охорони навколишнього середовища.

Хімічна дія електричного струму

Хімічна дія електричного струму. Закони Фарадея. Число Фарадея. Вихід за струмом. Кулометри.

Теорія електролітичної дисоціації

Кількісні співвідношення теорії електролітичної дисоціації. Зв'язок між константою та ступенем дисоціації (закон розведення Оствальда). Застосування класичної теорії розчинів електролітів для пояснення осмотичних властивостей, термохімічних ефектів та хімічної рівноваги в розчинах електролітів. Недоліки класичної теорії електролітів та шляхи її удосконалення по Д.І. Менделєєву.

Взаємодія між електролітом та розчином

Сольватація (гідратація) в розчинах електролітів. Фізичні та енергетичні характеристики процесу сольватації. Енергія кристалічної ґратки та її розрахунок. Співвідношення енергії ґратки з теплотою сольватації (гідратації) іонів. Розрахунок енергії та теплоти гідратації по термодинамічним циклам Габера-Борна.

Зв'язок енергії сольватації (гідратації) з властивостями іонів. Визначення енергій гідратації окремих іонів. Ентропії гідратації та числа гідратації. Роль діелектричної проникності в явищах дисоціації електролітів.

Протолітична теорія кислот та основ. Рівняння Бренстеда. Сучасні тенденції в розвитку вчення про рівновагу в розчинах електролітів.

Теорія міжіонної взаємодії

Активність та коефіцієнт активності. Вираз складу розчину через активності та концентрації. Загальна та середня активність електроліту. Середній коефіцієнт активності. Експериментальне визначення коефіцієнтів активності. Іонна сила розчинів.

Основи теорії міжіонної взаємодії. Модель розчину по Гхошу і Дебая-Гюккелю. Перше наближення теорії Дебая-Гюккеля. Припущення, покладені в основу теорії Дебая-Гюккеля.

Зіставлення теорії Дебая-Гюккеля з дослідом. Недоліки першого наближення теорії Дебая-Гюккеля. Удосконалення теорії Дебая-Гюккеля. Друге наближення теорії Дебая-Гюккеля та його уточнення. Формула Гюккеля. Врахування гідратації іонів при розрахунку коефіцієнтів активності. Емпіричні формули для розрахунку коефіцієнтів активності. Емпіричні формули для розрахунку коефіцієнтів активності.

Електропровідність розчинів електролітів

Загальна характеристика нерівноважних явищ в розчинах електролітів. Шляхи доставки речовини до поверхні електрода. Електропровідність електролітів. Основні поняття. Визначення понять "молярна" та "питома" електропровідність. Зв'язок між ними. Рухливість іонів та електричні числа переносу іонів. Принципи експериментального визначення електропровідності чисел переносу та іонних рухливостей.

Експериментальні дані по електропровідності. Вплив концентрації, температури, тиску на електропровідність розчинів електролітів. Закони Кольрауша. Зв'язок електропровідності з властивостями електролітів та природою розчинника. Правило Вальдена-Писаржевського. Кондуктометрія.

Теоретична інтерпретація електропровідності електролітів. Класична (гідродинамічна) теорія електропровідності. Основні положення теорії електропровідності Дебая-Онзагера. Електрофоретичний та релаксаційний ефекти. Удосконалення теорії Дебая-Онзагера. Формула Шидловського. Ефект Віна та дисперсія електропровідності. Кінетична теорія електропровідності. Прототропна теорія електропровідності кислот та основ.

Дифузія в розчинах електролітів

Стаціонарна і нестаціонарна молекулярна дифузія. Закони Фіка. Особливості дифузійних процесів в розчинах електролітів. Дифузійний потенціал. Термодинамічна трактовка дифузійного потенціалу. Теорії Планка та Гендерсона. Методи обчислення дифузійного потенціалу на межі розчинів різної концентрації та з різною рухомістю іонів. Методи його зниження.

Термодинаміка електрохімічних систем

Основні термодинамічні функції. Визначення роботи, відмінної від об'ємно-механічної за допомогою основних термодинамічних функцій. Рівняння Гіббса-Гельмгольца та їх аналіз. Правило Томсона. Температурний коефіцієнт. ЕРС електрохімічної реакції. Тепловий ефект електрохімічної реакції. Корисна робота електрохімічних систем у незворотних умовах.

Рівноважні електродні потенціали

Термодинамічне трактування рівноважних електродних потенціалів. Термодинамічна формула для розрахунку рівноважного електродного потенціалу. Умовний характер величини електродного потенціалу. Воднева шкала потенціалів. Міжнародна конвенція про ЕРС та електродні потенціали.

Класифікація електродів. Електроди першого, другого роду. Газові електроди. Окислювально-відновні електроди. Правило Лютера. Іоноселективні електроди. Стандартні електроди. Використання стандартних потенціалів для оцінки термодинамічної можливості протікання електрохімічних процесів.

Електрохімічні кола

Принципи класифікації електрохімічних кіл. Типи електрохімічних кіл. Фізичні, концентраційні та хімічні кола. Здвоєні хімічні кола. Потенціометрія та її використання при проведенні електрохімічних досліджень.

Теорія виникнення електродного потенціалу та ЕРС

Фізична та хімічна теорії ЕРС та електродного потенціалу. Осмотична теорія Нернста. Сольватаційна теорія Писаржевського-Ізгаришева та її розвиток.

Розділ 2 Кінетика електродних процесів

Електрокапілярні та електрокінетичні явища

Загальна характеристика електрокапілярних явищ. Поверхнева, або погранична фаза, поверхневий надлишок. Метод електрокапілярних кривих. Види адсорбції. Типи поверхнево-активних речовин.

Основи теорії електрокапілярних явищ. Перше та друге рівняння Ліппмана. Формула Гіббса та основне рівняння електрокапілярності. Ємкісні вимірювання. Розрахунок адсорбційних характеристик ПАР за даними електрокапілярних вимірювань. Ізотерми адсорбції ПАР

Нульові точки металів

Потенціал нульового заряду і нульові точки металів. Методи визначення нульових точок. Абсолютна і зведена шкали потенціалів. Використання зведеної шкали потенціалів у електрохімії.

Будова подвійного електричного шару на межі електрод-електроліт.

Дослідні закономірності, на яких засновані сучасні теорії будови подвійного електричного шару. Електрокінетичні явища. Теорія конденсованого подвійного шару. Теорія подвійного дифузійного шару. Адсорбційна теорія подвійного шару. Модель Грема. Будова подвійного електричного шару на межах напівпровідник-розчин, метал-розплав.

Ознаки та характеристики нерівноважних електродних процесів.

Основні ознаки та характеристики рівноважних та нерівноважних електродних процесів. Рівноважний потенціал і струм обміну. Компромісний потенціал і компромісний струм. Потенціал під струмом. Електрорушійна сила поляризації.

Хімічна дія електричного струму

Закони Фарадея. Вихід речовини за струмом. Відхилення від законів Фарадея. Закони Фарадея і швидкість електрохімічних процесів. Електроаналіз. Кулонометрія

Загальна характеристика кінетики електродних процесів

Мета та завдання кінетики електродних процесів. Стадійність електродних процесів. Сповільнена, або лімітуюча стадія електрохімічної реакції. Електродна поляризація та електродна перенапруга. Види електродної перенапруги та класифікація поляризаційних явищ. Внутрішні та зовнішні фактори, які впливають на швидкість електрохімічної реакції. Метод поляризаційних кривих та його використання при вивченні кінетики електродних процесів.

Дифузійна перенапруга

Загальна характеристика дифузійної перенапруги. Причини виникнення дифузійної перенапруги. Термодинамічний метод опису дифузійної перенапруги. Шляхи доставляння реагуючих частинок до поверхні електрода. Теорія дифузійної перенапруги без урахування конвекції (теорія Нернста-Бруннера). Виведення рівняння, яке зв'язує дифузійну перенапругу та густину катодного струму. Поляризаційний опір при дифузійній перенарузі. Гранична катодна дифузійна густина струму. Виведення рівняння, яке зв'язує дифузійну перенапругу і анодну густину струму. Теорія дифузійної перенапруги з урахуванням конвективної дифузії. Практично важливі випадки конвективної дифузії. Обертовий дисковий електрод та електрод з кільцем Шар Прандтля. Обертовий дисковий електрод та дисковий електрод з кільцем. Основи полярографії. Рівняння Ільковича. Рівняння Гейровського-Ільковича. Полярографічні максимуми. Використання метода полярографії в електрохімії. Нестационарна дифузія.

Реакційна (хімічна) перенапруга

Загальна характеристика реакційної перенапруги, її значення в електрохімії. Теорія реакційної перенапруги в умовах сповільненості гетерогенної хімічної реакції. Виведення основного рівняння, яке зв'язує реакційну перенапругу та густину струму. Поляризаційний опір в умовах реакційної перенапруги. Формула Тафеля. Гранична реакційна густина струму. Реакційна перенапруга в умовах сповільненості гомогенної хімічної. Приклади реакцій, у яких загальмована гомогенна хімічна стадія. Концепція

реакційного шару та її використання для розрахунків кінетичних характеристик електрохімічних реакцій.

Електрохімічна перенапруга

Загальна характеристика та природа електрохімічної перенапруги. Основи теорії електрохімічної перенапруги, яка не враховує структуру подвійного електричного шару. Виведення основного рівняння електрохімічної перенапруги. Три окремі випадки цього рівняння. Формула Тафеля при сповільненості електрохімічної стадії, розрахунок її констант.

Теорія електрохімічної перенапруги, яка враховує структуру подвійного шару.

Вплив структури подвійного електричного шару на межі між електродом та електролітом на швидкість перебігу електродних реакцій. Виведення рівняння електрохімічної перенапруги, яке враховує структуру подвійного шару. Формула електрохімічної перенапруги Фрумкіна та її застосування до процесу катодного виділення водню з кислих і лужних електролітів. Розвиток теорії електрохімічної перенапруги. Теорія реорганізації розчинів.

Основні кінетичні характеристики електрохімічної стадії. Струм обміну і коефіцієнт переносу. Порядок електрохімічних реакцій і стехіометричні числа. Звичайний, безбар'єрний та безактиваційний процеси. Стадійність електрохімічного акту. Критерії стадійності електрохімічної стадії.

Фазова перенапруга

Фазові перетворення в електрохімічних процесах. Загальна характеристика фазових перетворень. Формула Томсона. Специфіка фазових перетворень в електрохімічних процесах. Зародження нової фази. Тривимірні та двовимірні зародки. Вивід рівнянь, які зв'язують фазову перенапругу та густину катодного струму при сповільненні утворення тривимірних та двовимірних зародків. Особливості катодного утворення полікристалічних осадків.

Розвиток теорії фазової перенапруги. Кристалохімічна теорія електрокристалізації. Роль мікроструктури і дефектів поверхні в процесах електрокристалізації. Роль явищ дегідратації в процесах катодного виділення металів. Адатоми і адіони. Поверхнева дифузія при електровиділенні металів.

Складні електродні реакції

Аналіз типових поляризаційних кривих, які відповідають основним видам електрохімічної перенапруги. Накладання концентраційної поляризації на дифузійну, реакційну та електрохімічну перенапруги. Електрохімічне осадження сплавів. Дофазове осадження та електрохімічне впровадження металів. Вплив ПАР на швидкість електрохімічних процесів з різними видами перенапруги. Особливості перебігу електрохімічних процесів у напівпровідникових електродах.

Суміщені електродні реакції

Загальна характеристика і приклади суміщених електродних реакцій. Основні положення теорії суміщених реакцій. Принцип незалежності перебігу суміщених реакцій (ПНПСР). Принцип суперпозиції поляризаційних кривих (ПСПК). Результуючі та часткові (парціальні) поляризаційні криві. Одержання результуючої поляризаційної кривої з часткових та її розклад на часткові поляризаційні криві.

Наукові напрямки розвитку сучасної електрохімії

Загальна характеристика електролізу водних розчинів без виділення металів. Електрохімічні ред-оксі-процеси. Електросинтез органічних сполук. Процеси катодного осадження та анодного розчинення металів. Корозія металів, приклад суміщених електродних реакцій. Електрометалургія і гальванотехніка. Хімічні джерела струму, хімотроніка. Електрохімічні методи аналізу.

Розділ 3 Основи процесів осадження і розчинення металів

Процеси розчинення і осадження металів у промисловості.

Осадження та розчинення металів у виробництвах гальваностегії, гальванопластики, гідроелектрометалургії, порошкової металургії та електрохімічної обробки металів (ЕХО).

Вимоги до осадів металів, сплавів та композиційних електрохімічних покриттів (КЕП)

Загальні вимоги. Структура металевих осадів: ознаки структури; методи вивчення структури; вимоги до структури осадів у виробництвах. Відсутність пор, піттингу, тріщин у покриттях. Катодні та анодні металеві покриття, механізм захисної дії металу - основи цими покриттями. Рівномірність за товщиною осадів металів на поверхні, що покривають. Адгезія металу-покриття з металом-основи; фактори, що впливають на міцність зчеплення. Сталість складу і структури сплавів та КЕП за товщиною.

Катодні процеси. Вплив різних чинників на перенапругу виділення металу, його структуру і властивості

Зв'язок перенапруги виділення металу, його структури і властивостей. Класифікація металів за величиною металічної перенапруги при їх виділенні із розчинів простих солей Вплив компонентів простих кислих і комплексних лужних електролітів, їх концентрації на перенапругу виділення металу, структуру і властивості одержуваного осаду. Механізм дії ПАР на катодне виділення металу. Критерії вибору ПАР для електролітів осадження металів. Блискоутворювачі, їх класифікація і механізм дії.

Вплив умов (режимів) електролізу: густини струму, температури, відносного руху електроліту і електроду, різних режимів поляризуючого струму - на перенапругу виділення металу, його структуру і властивості.

Сумісне виділення металу і водню.

Потенціали металевих електродів у розчинах їх солей та їх значення для процесів електроосадження. Застосування діаграми Пурбе води для прогнозування можливості виділення водню при електроосадженні металів із електролітів.

Сумісний розряд іонів металів і електрохімічне одержання сплавів

Основні закономірності суміщеного розряду іонів різних металів. Вплив різних факторів на електроосадження сплавів.

Композиційні електрохімічні покриття (КЕП) і матеріали

Види композиційних електрохімічних покриттів і сфери їх застосування. Електроліти - суспензії та їх властивості. Порошкові матеріали, що використовуються для одержання КЕП.

Розподіл струму і металу на катодній поверхні

Природа розсіювальної здатності електролітів і механізм перерозподілу струму в них. Вплив різних факторів на розподіл струму і металу. Способи оцінки розсіювальної здатності електролітів.

Адгезія електролітичних осадів металів до поверхні, яка покривається

Фактори, які впливають на адгезію осадів до поверхні, що покривають.

Підготовка поверхні виробів перед осадженням металів. Механічні способи підготовки. Хімічні та електрохімічні способи підготовки поверхні виробів перед осадженням металів. Контактний обмін металів (цементация) в технічній електрохімії. Механізм і кінетика контактного обміну металів (цементации).

Осадження покриттів на легкі метали

Осадження металів на алюміній, магній, титан та їх сплави.

Анодні процеси. Анодна поведінка металів у процесах гальванотехніки, ГЕМ та ЕХО

Використання розчинних і нерозчинних анодів у гальванотехніці, ГЕМ та ЕХО. Анодне розчинення чистих металів і металів, які містять металеві і неметалеві домішки.

Електрохімічне і хімічне полірування

Основи теорії процесів електрохімічного і хімічного полірування. Електрохімічне і хімічне полірування сталі.

Неметалеві покриття, які одержують при анодному розчиненні металу-основи

Загальні відомості. Теорія процесів утворення оксидних і фосфатних плівок на сталі. Механізм утворення анодних плівок на алюмінії та його сплавах.

ПРИКІНЦЕВІ ПОЛОЖЕННЯ

Критерії оцінювання Комплексного фахового випробування за системою ECTS (100 балів).

Кожний білет Комплексного фахового випробування складається із трьох питань. Питання з розділу 1 включає теоретичне запитання і розрахункову задачу, оцінюється максимально у 40 балів, питання розділів 2 і 3 вміщують тільки теоретичні запитання і оцінюються у 30 балів кожне.

Критерії оцінювання, у балах ECTS:

Для запитання до розділу 1:

<u>40–30 балів:</u>	повна і безпомилкова відповідь на запитання з елементами оригінального, творчого підходу до пояснення прийнятих рішень, бездоганне обґрунтування цих рішень на основі демонстрації вмінь залучати фундаментальні знання з теоретичної хімії. Повне і вірне розв'язування задачі.
<u>29–22 балів:</u>	повна і взагалі вірна відповідь на запитання з 1–5 незначними помилками або зауваженнями математичного, хімічного, методичного характеру або з зауваженнями щодо наукової і літературної грамотності оформлення і викладення матеріалу. В основному вірне розв'язування задачі із незначними помилками.
<u>21–13 балів:</u>	взагалі вірна відповідь на запитання з 5–6 незначними помилками та 1–2 зауваженнями принципового характеру, пов'язаного з неповнотою знань з фундаментальних основ хімії. Невірно розв'язана задача, але присутні правильно записані формули.
<u>12–8 балів:</u>	вірна відповідь на 51-75 % запитання. Невірно розв'язана задача, відсутні правильні формули, що стосуються розв'язку задачі.
<u>7–0 балів:</u>	вірна відповідь на 35-50 % запитання. Відсутній розв'язок задачі.

Для запитань розділів 2 і 3:

- 30–27 повна і безпомилкова відповідь на запитання з елементами
балів: оригінального, творчого підходу до пояснення прийнятих рішень, бездоганне обґрунтування цих рішень на основі демонстрації вмінь залучати фундаментальні знання з теоретичної хімії.
- 26–23 повна і взагалі вірна відповідь на запитання з 1–5 незначними
балів: помилками або зауваженнями математичного, хімічного, методичного характеру або з зауваженнями щодо наукової і літературної грамотності оформлення і викладення матеріалу.
- 22–16 взагалі вірна відповідь на запитання з 5–6 незначними помилками
балів: та 1–2 зауваженнями принципового характеру, пов'язаного з неповнотою знань з фундаментальних основ хімії.
- 15–9 балів: вірна відповідь на 51-75 % запитання.
- 8–0 балів: вірна відповідь на 35-50 % запитання.

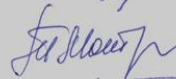
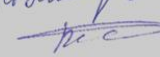
Для отримання студентом відповідних оцінок (ECTS – European Credit Transfer System – Європейської кредитно-трансферної та акумулюючої системи – та традиційних) його оцінка за сумою набраних балів з трьох питань білета переводиться згідно з таблицею:

Бали	Оцінка
95 ÷ 100	Відмінно
85 ÷ 94	Дуже добре
75 ÷ 84	Добре
65 ÷ 74	Задовільно
60 ÷ 64	Достатньо
Менше 60	Незадовільно

Рекомендована література

1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. - К.: Либідь, 1993, 544 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. - М.: Высшая школа, 1987, 295 с.
3. Кукоз Ф.И. Сборник задач по теоретической электрохимии. - М.: Высшая школа, 1989, 285 с.
4. Вржосек Г.Г., Вржосек Н.И., Чвирук В.П. Методические указания к самостоятельному изучению курса "Теоретическая электрохимия, часть II". - К.: КПИ, 1990, 67с.
5. Вржосек Г.Г., Вржосек Н.И. Фатеев Ю.Ф., Чвирук В.П. Методические указания к лабораторным работам по курсу "Теоретическая электрохимия" - К.: КПИ, 1993, 80 с.
6. Практикум по электрохимии. Под ред. Б.Б. Дамаскина - М.: Высшая школа, 1991, 228 с.
7. Якименко Г.Я, Артеменко В.М. Технічна електрохімія, Харків: НТУ «ХП», 2006.-272с.
8. Сосновский Г.Н., Сосновская Н.Г. Основы электрохимической технологии.- Ангарск:АГТА, 2004.-108с.
9. Технічна електрохімія. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з кредитного модуля «Основи процесів осадження і розчинення металів» // Укл. В.Ф. Панасенко, М.І. Донченко, Т.І. Мотронюк, О.В. Лінючева, С.В. Фроленкова.-Київ:НТУУ «КП», 2011.-52с.
10. Дасоян М.А., Пальмская И.И., Сахарова Е.П. Технология электрохимических покрытий. - Л: Машиностроение, 1989. - 391с.
11. Практикум по прикладной химии: Учебное пособие для вузов/ Под ред. В.Н. Варыпаева, В.Н. Кудрявцева, Л:Химия, 1990.-304с.

Укладачі програми:

 проф. Лінючева О.В.
 проф. Погребова І.С.
 доц. Мотронюк Т.І.
 доц. Бик М.В.