

Продолжение курса «Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа»

Месяц	Март				Апрель				Май			
Дата	6	13	20	27	3	10	17	24	8	15	22	29
9.00-10.35	КР-1	К2	К4	К5	Ш2	КР-2	Ш3	Ш5	Ш7	Ш8	Ш9	КР-3
10.50 - 12.25	К1	К3	С1	С2	С3		Ш4	Ш6	С4	С5	С6	

Лекции: Ш – О.В. Шерстюк, К – В.В. Коковкин, - в ауд. 119А;

С – семинар, КР – контрольная работа

семинары – 119А; 342 г.к., 231 л.к., 201 л.к., 234 л.к., 415 гл.к.

1) выдаем задания (РЗ-2 и РЗ-3) на первом С1 и четвертом С4 семинарах.

2) решенные задания собираем:

РЗ-2 → 30.03, а РЗ-3 → 18.05 до 14.00 в помещении практикума по электрохимическим методам анализа (309 к. лаб.корп. НГУ).

3) разбор заданий на семинарах С3 и С6.

Не смотря на МНСК 24.04.18 г. занятия проводятся.

Стоимость каждой из РЗ (**РЗ-2** и **РЗ-3**) составляет **1006**.

В этой части курса (электрохимической) максимально можно набрать **1200 б**.

Оценка выставляется по итогам сдачи всего курса с учетом «Оптических методов анализа» (100б. за РЗ-1 и 500б за КР-1). Суммарно это составляет **1800** баллов.

Итого по курсу «автомат» получают те, кто наберут:

Отлично	Хорошо	Удовлетворительно
≥1500 б	1500-1200 б	1200-900 б

Литература для подготовки из библиотеки НГУ

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М. 2001.
2. Будников Г.К. и др. Основы современного электрохимического анализа. М. 2003.
3. Коваленко Г.А., Галкин П.С., Коковкин В.В. *Равновесные электрохимические системы. Сборник задач. Новосибирск: НГУ, 2014.*
4. Коваленко Г.А., Галкин П.С., Коковкин В.В. *Неравновесные электрохимические системы. Сборник задач. Новосибирск: НГУ, 2014.*
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1983.
6. Байрамов В.М.- Основы электрохимии. М., Издательский центр «Академия», 2005.

Литература

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.- Электрохимия: Учебник для вузов - 2-е изд.,испр. и перераб. - М., Колосс, 2008, 672 с.
2. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. - Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. 424 с.
3. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. – М.: ЗАО РИЦ «Техносфера», 2008. 360 с.
4. Электроаналитические методы. Теория и практика / под ред. Ф. Шольца; Пер. с англ. под ред . В.Н. Майстренко. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 326
5. Справочник по электрохимии/ Под. ред. А.М.Сухотина.-Л., Химия. 1981. 488с.
6. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М.: Мир, 1980. 368 с.

Некоторая интернет-литература

1. Коваленко Г.А., Галкин П.С., Коковкин В.В. Равновесные электрохимические системы. Сборник задач. Новосибирск: НГУ, 2014: <http://www.nsu.ru/xmlui/handle/nsu/786>
2. Коваленко Г.А., Галкин П.С., Коковкин В.В. Неравновесные электрохимические системы. Сборник задач. Новосибирск: НГУ, 2014: <http://www.nsu.ru/xmlui/handle/nsu/787>
3. Коковкин В.В., Миронов И.В., Патрушев Ю.В., Бейзель Н.Ф., Притчина Е.А., Галкин П. С., Коваленко Г.А., Плюснин П.Е., Полякова Е.В., Уткин В.А., Шашков М.В., Шерстюк О. В. Инструментальные методы анализа. УМК.

http://www.nsu.ru/xmlui/bitstream/handle/nsu/749/UMK_Instr_Meth_2013.pdf

План

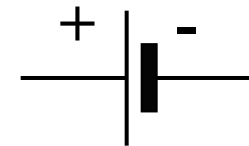
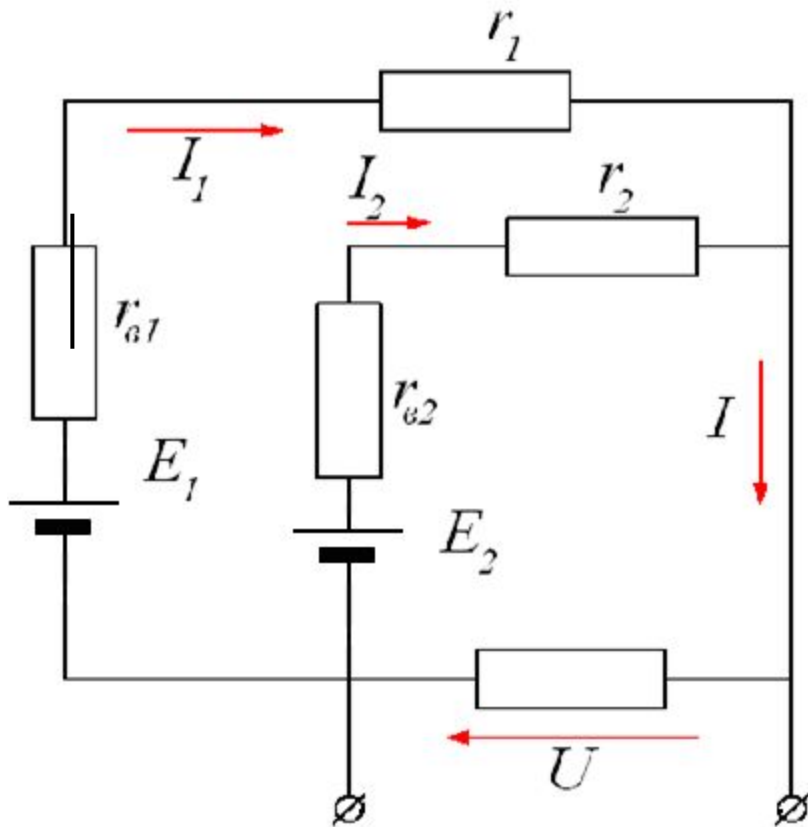
1. Химическая и электрическая работа систем с химическими реакциями. Специальные устройства для проведения и изучения электрохимических реакций. Гальванический элемент и электролизер. Схемы записи. Полная реакция и полуреакция.
2. Источники тока: первичные, аккумуляторы и топливные элементы. Токообразующие реакции. Равновесные и неравновесные процессы.
3. Электрод и гальванический элемент. Электростатический и электрохимический потенциалы. Виды электростатических потенциалов: внутренний, внешний, поверхностный, а также Гальвани- и Вольта- потенциалы.
4. Термодинамическое описание равновесных цепей. Связь ЭДС с составом фаз гальванической цепи. Уравнение Нернста.

Напоминание: Физика, 2 курс 3 семестр

7. Электрический ток в проводниках. Плотность тока. Уравнение неразрывности. Закон Ома для плотности тока. Удельная проводимость, удельное сопротивление. Закон Ома для однородного проводника. Закон Джоуля-Ленца. Примитивная электронная теория протекания тока через металл. Ток в газах, жидких и твердых телах.

Электродвижущая сила. Закон Ома для произвольного участка цепи. Правила Кирхгофа.

Напоминание: электрические цепи в электрофизике



Гальванический элемент

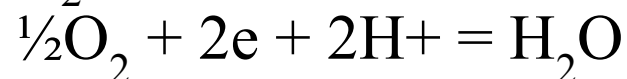
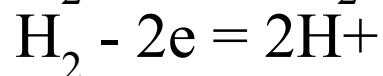
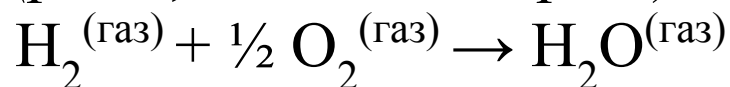
Одним из элементов электрических цепей является *источник тока*. В электрофизике не рассматривались вопросы происхождения, структуры, конструкции, механизма работы, природы токообразующей реакции и т. п. Все эти вопросы рассматривает *электрохимия*.

Термин «электрохимия» объединяет два вида явлений: **электрические и химические.**

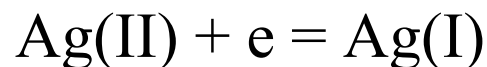
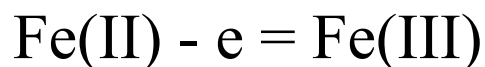
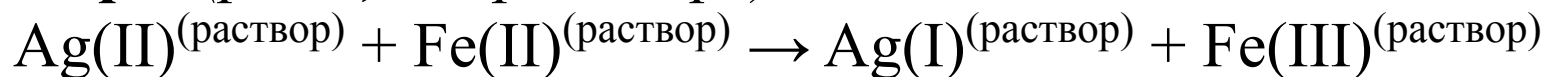
Проявление этих различий рассмотрим на примере проведения химической и электрохимической реакций.

1) **Химические реакции** протекают за счет столкновений молекул друг с другом, в результате возникают продукты с новыми внутримолекулярными связями, в пространство выделяется (поглощается) тепловая энергия:

Пример 1 (реакция в газовой фазе)



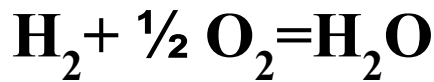
Пример 2 (реакция в растворе)



2) Электрохимические реакции протекают в особых условиях, когда нет прямого взаимодействия реагентов.

Пример 1

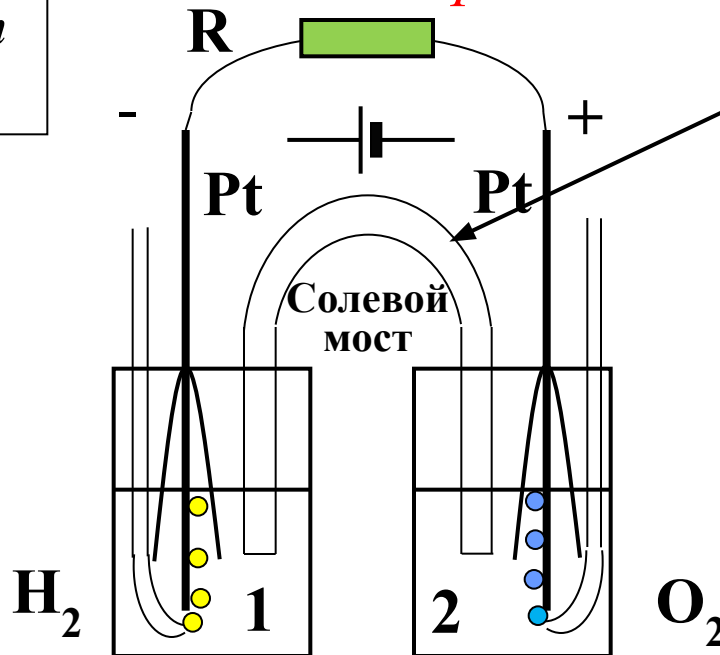
Между электродами возникает градиент потенциала



Сток электронов

Между растворами возникает градиент ионов

Окислителем выступает электрод



Восстановителем выступает электрод

Процессы на электродах должны протекать одновременно!!!

Катод: $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{Pt}) + 2\text{e}^-(\text{Pt}) + 2\text{H}^+(\text{раствор } 2) = \text{H}_2\text{O}(\text{раствор } 2)$ -восст.

Анод: $\text{H}_2(\text{Pt}) = 2\text{H}^+(\text{раствор } 1) + 2\text{e}^-(\text{Pt})$ -ОКСЛ.

$\Sigma: \text{H}_2(\text{Pt}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{Pt}) + 2\text{H}^+(\text{раствор } 2) = \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+(\text{раствор } 1) \pm$
переносимые ионы

или формально: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$

Пример 2



Между электродами
возникает градиент
потенциала

Сток электронов

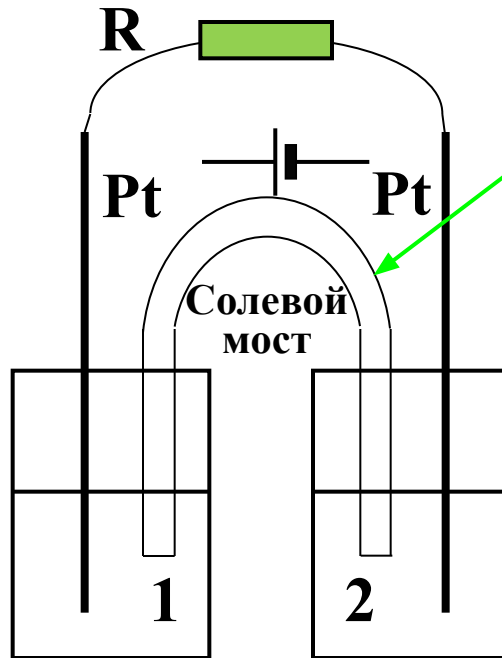
Между растворами
возникает градиент
ионов

Процессы на электродах долж-
ны протекать одновременно!!!

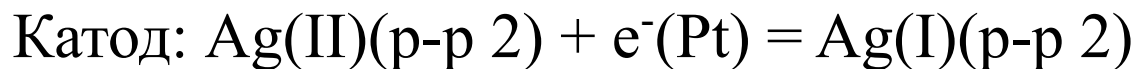
Окислителем
выступает
электрод

Восстановителем
выступает
электрод

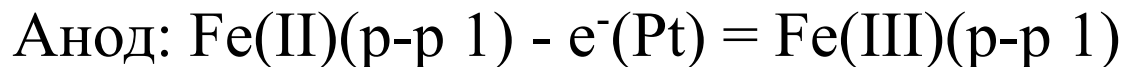
Fe(III)/Fe(II)



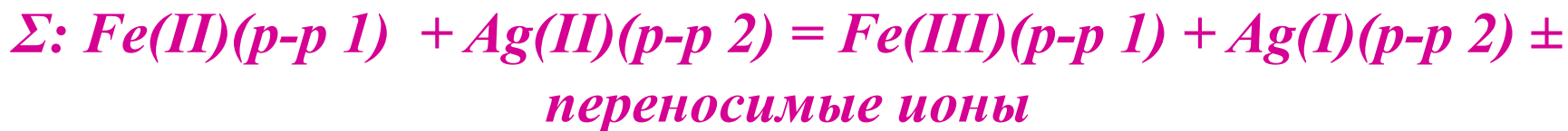
Ag(II)/Ag(I)



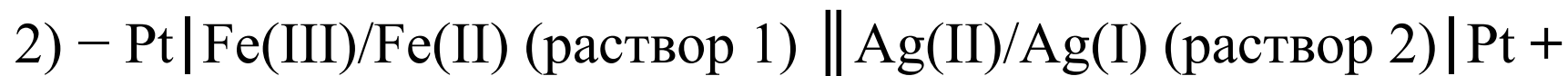
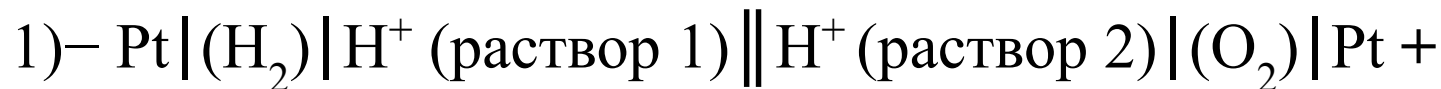
восст.



окисл.



Формальная запись гальванических элементов отображается в следующем виде:



Обращаем внимание!

При протекании электрического тока на границах раздела фаз
меняется тип проводимости

- электронный на ионный и наоборот. Этот процесс осуществляется в электродной реакции. Такие контакты можно отнести к т.н. трансдюсерам (transducer). В нашем случае – энергия электрона в энергию иона.

- жидкостной контакт электролитов (диффузионный потенциал)

Гальванический элемент – это устройство, в котором в определенном порядке сочетаются проводники **первого и **второго** рода.**

Проводники **первого** рода – это металлы с электронной проводимостью. Скорость передвижения электронов в металле $\sim 10^6$ м/с.

Проводники **второго** рода – это, как правило, растворы электролитов. Ионы (катионы и анионы) двигаются в растворах гораздо медленнее. Скорость движения ионов в растворе $\sim 10^{-3}$ м/с.

К проводникам **второго** рода относятся также твердые неорганические соли типа галогенидов серебра, некоторые органические соли – ионные жидкости.

Важный вопрос – это механизм и природа проводимости электролитов для выравнивания градиентов зарядов. Проводимость зависит от характеристик растворителя, характеристик движущихся ионов и т.д.

Удельные электропроводности некоторых веществ

Металлы, κ , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$

Серебро $6,7 \cdot 10^7$

Медь $6,45 \cdot 10^7$

Свинец $5,6 \cdot 10^7$

Растворители, $\kappa \cdot 10^4$, $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$

Вода 0,044

Метанол 0,223

Ацетонитрил 7,0

Электролиты, κ , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$

H_2SO_4 10% 39,15

40% 68,00

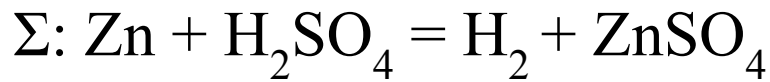
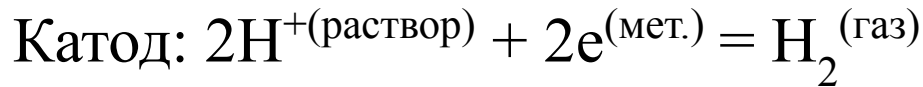
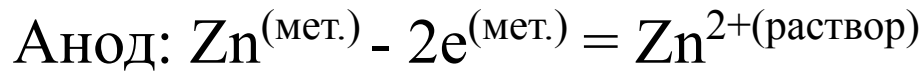
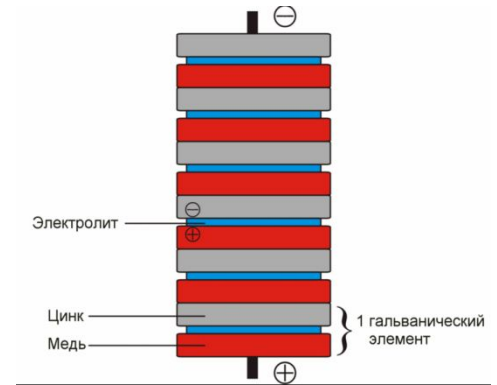
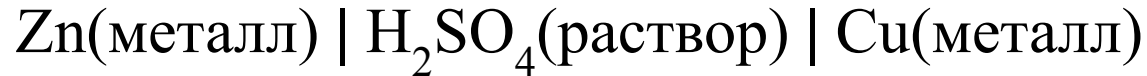
NaOH 30% 20,74

NaCl 10% 12,11

25% 21,35

Наиболее эффективные ГЭ имеют высокую проводимость электролитов. Наилучший вариант, когда электролит и растворитель совпадают. Это имеет место в случае ионных жидкостей (ИЖ), например, некоторых четвертичных солей аммония. Для них $T_{пл.} < 100$ °С. Интерес в электрохимии представляют ИЖ, находящиеся в жидком состоянии при низкой температуре.

Первый гальванический элемент, изобретенный А. Вольта



- окисление

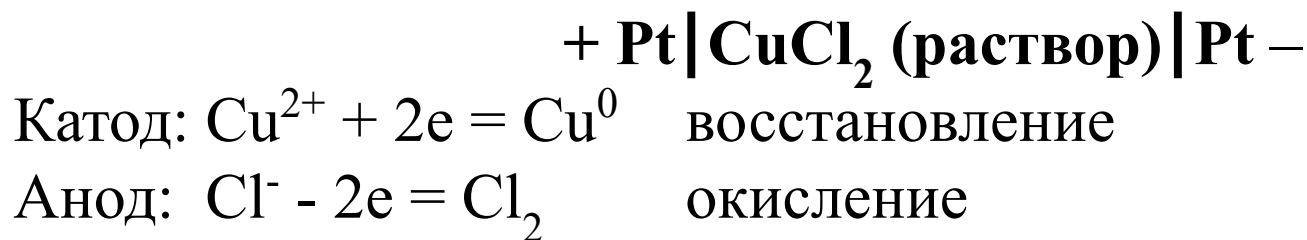
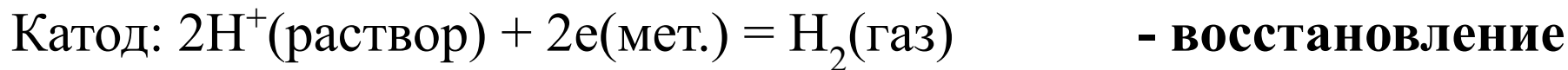
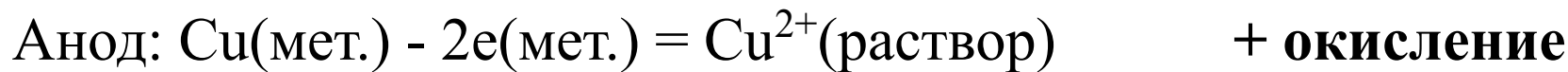
+ восстановление

Обратимая или необратимая эта хим. реакция? Если обратить процесс за счет внешнего приложенного напряжения, то какие реакции будут проходить на электродах?

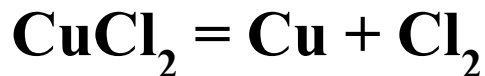
При наложении на электролитическую ячейку внешнего источника тока - электролиз:

Примеры процесса в электролизере:

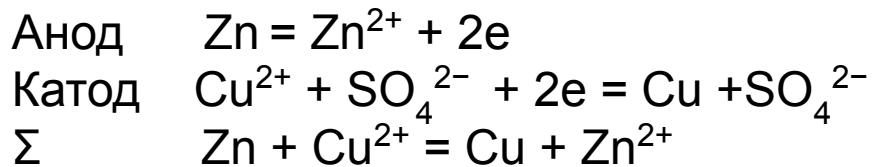
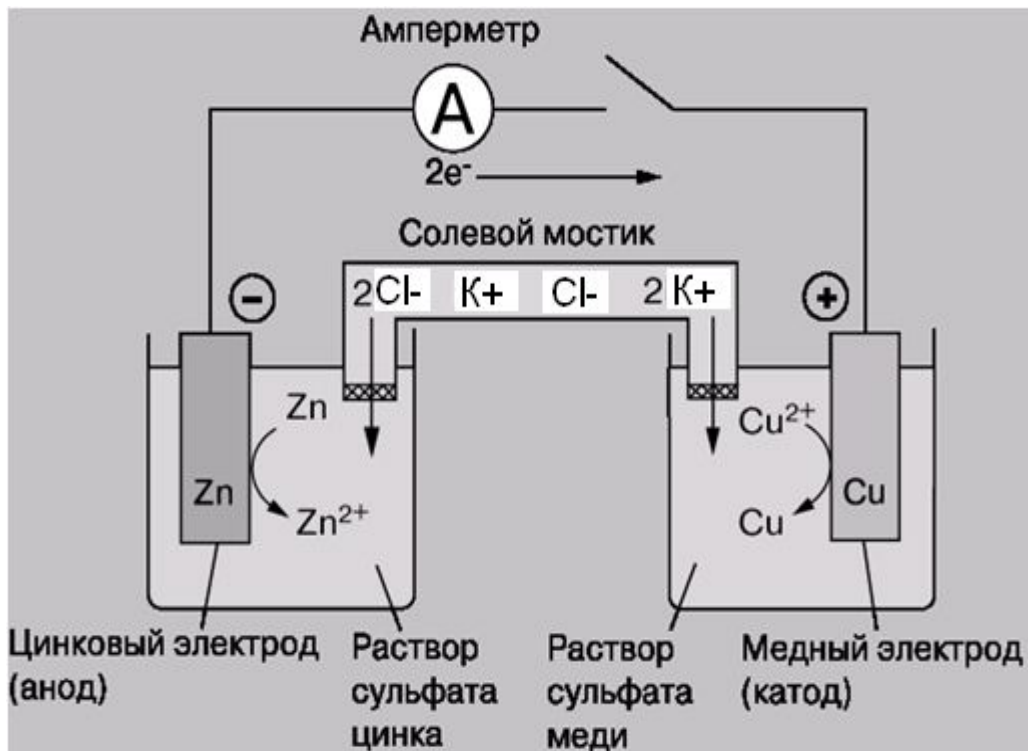
Если приложить напряжение на электроды, то будем иметь



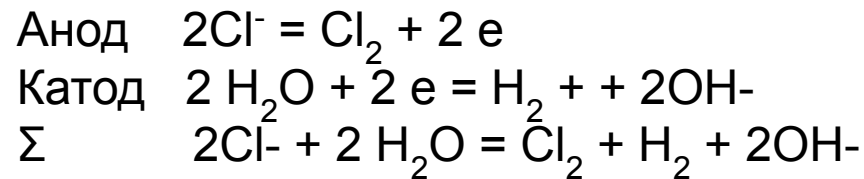
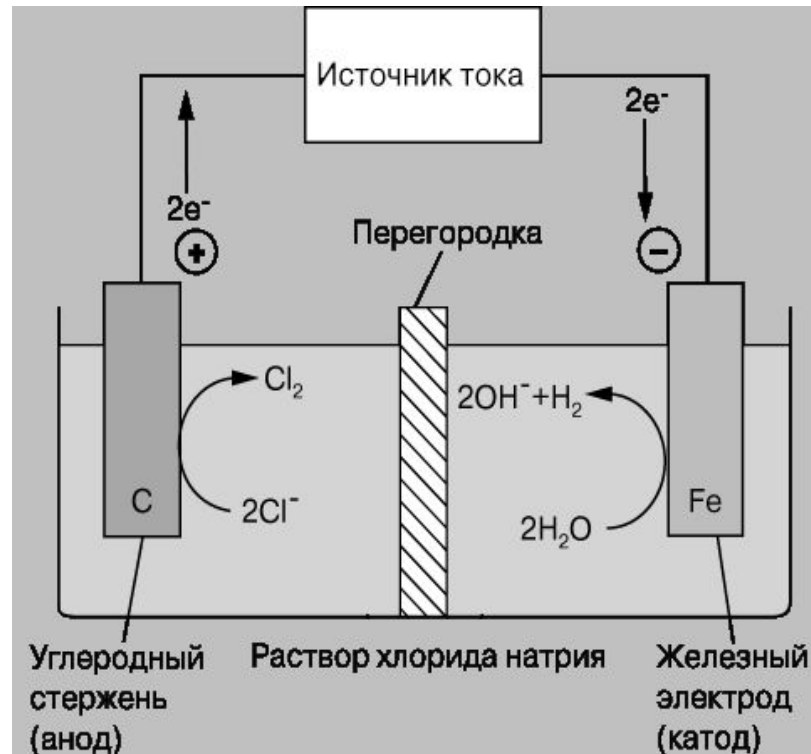
Суммарная реакция:



Саморазряд в гальваническом элементе



Электролиз в электролизере



Законы электролиза

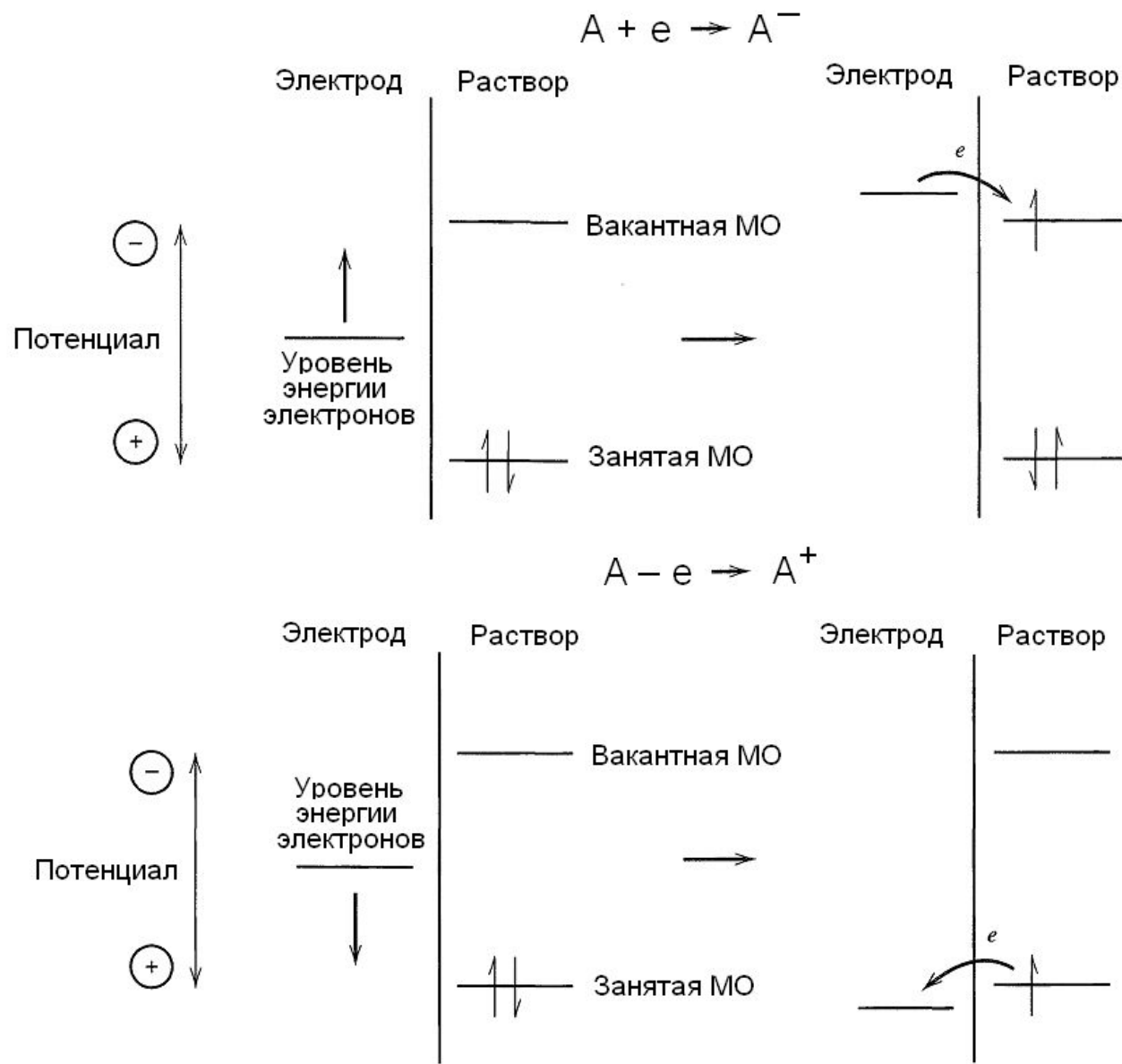
1. Масса каждого из участников электродной реакции, претерпевших превращение, прямо пропорциональна количеству прошедшего электричества, при условии, что протекает только одна электродная реакция.

$$m = g \int_0^t I dt \qquad g = \frac{M}{nF}$$

m – масса, g – электрохимический эквивалент, I – ток, t – время, M – молярная масса, n – число электронов, F – постоянная Фарадея.

2. Массы участников реакции, претерпевших превращения, относятся друг к другу как химические эквиваленты.

Схема реакций окисления и восстановления частиц А в растворе



Энергетическая проблема – главная современная проблема человечества.

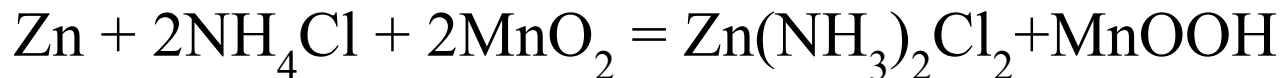
Химические источники тока (ХИТ)

1) **Первичные** (после использования выбрасывают)

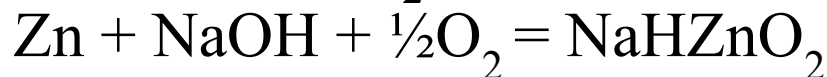
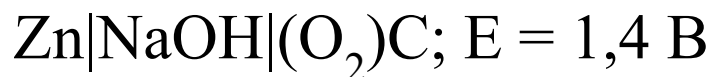
- элемент Лекланше



Токообразующая реакция



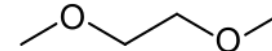
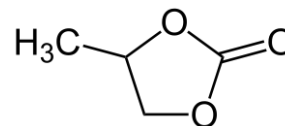
- воздушно-цинковый (Крона-ВЦ)



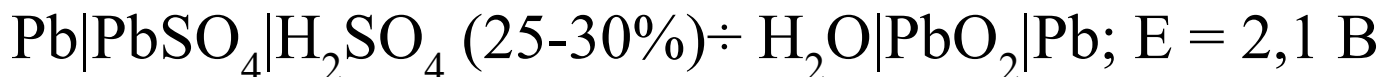
- литиевые источники с апротонным растворителем (однократные)



2) **Аккумуляторы** (возобновляемые)



- свинцовый кислотный



- щелочные железо- или кадмий-никелевый



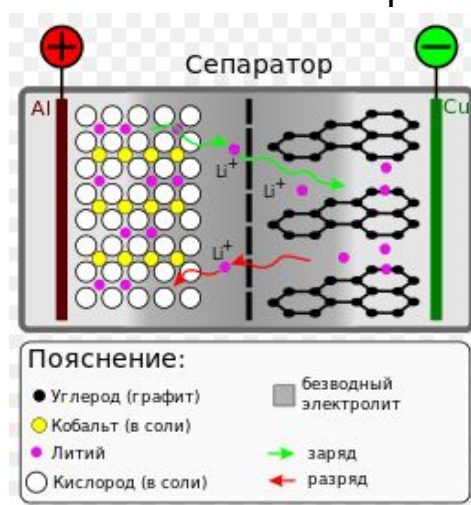
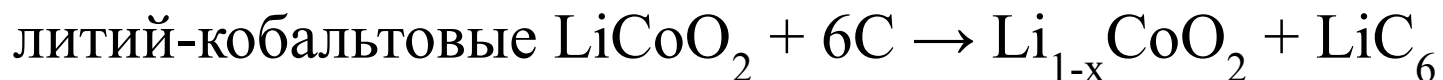
Токообразующая реакция $\text{Fe} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Fe(OH)}_2$

-серебряно-цинковый



-литий-ионный аккумулятор

максимальное напряжение: 4,2 - 4,4 В, большое число циклов разряда/заряжения, токообразующие реакции литий-ионных аккумуляторов:



3) Электрохимические генераторы (топливные элементы)

Преимущество – прямое получение электрической энергии без промежуточного образования тепловой энергии. КПД более 60%.

Топливо |Электрод| жидкостное соединение |Электрод |
Окислитель

Топливо и окислитель поставляются по мере потребления.

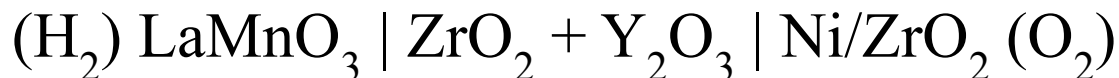
- Низкотемпературные топливные элементы 20 - 240 °С



- Среднетемпературные топливные элементы 190- 205 °С



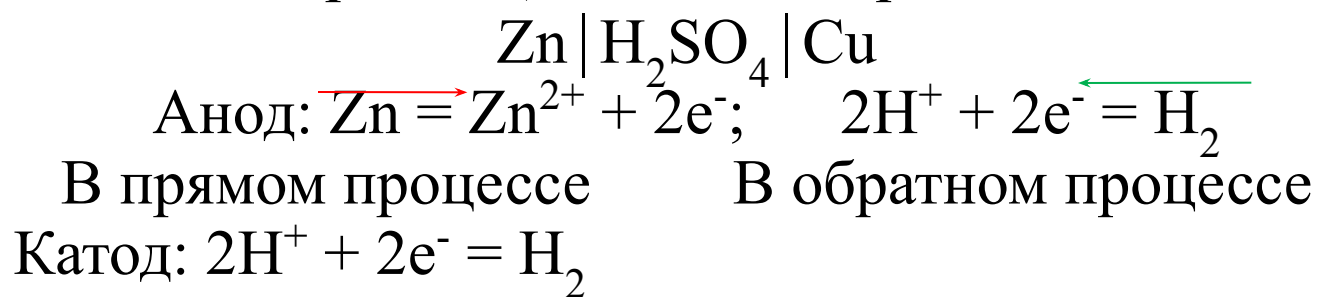
- Высокотемпературные топливные элементы 900 – 1000 °С



Равновесные и неравновесные системы

Равновесные системы. Критерий равновесия в ГЦ - обратимость химического процесса. Измерения E в условиях приложенного противо-ЭДС (компенсационный метод) или т.н. потенциал на концах разомкнутой цепи.

Замечание. Некоторые ГЦ являются неравновесными. Пример:



Неравновесные системы. ГЦ в неравновесных условиях:

- а) в условиях разряда на внешнее сопротивление,
- б) при приложенном внешнем потенциале или токе.

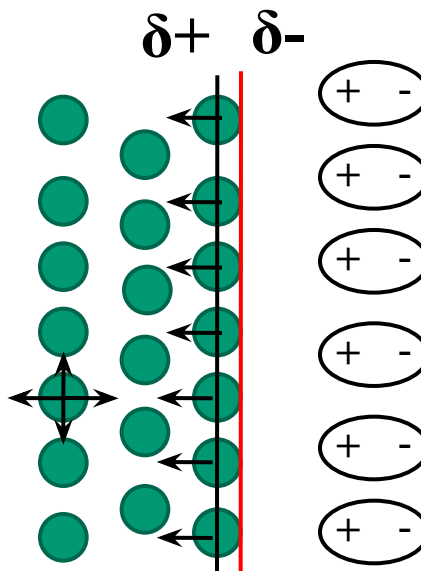
Некоторые вопросы к функционированию гальванических элементов:

1. Где и как возникает градиент потенциала в гальваническом элементе?
2. Что такое электролит и как переносится в нем заряд?

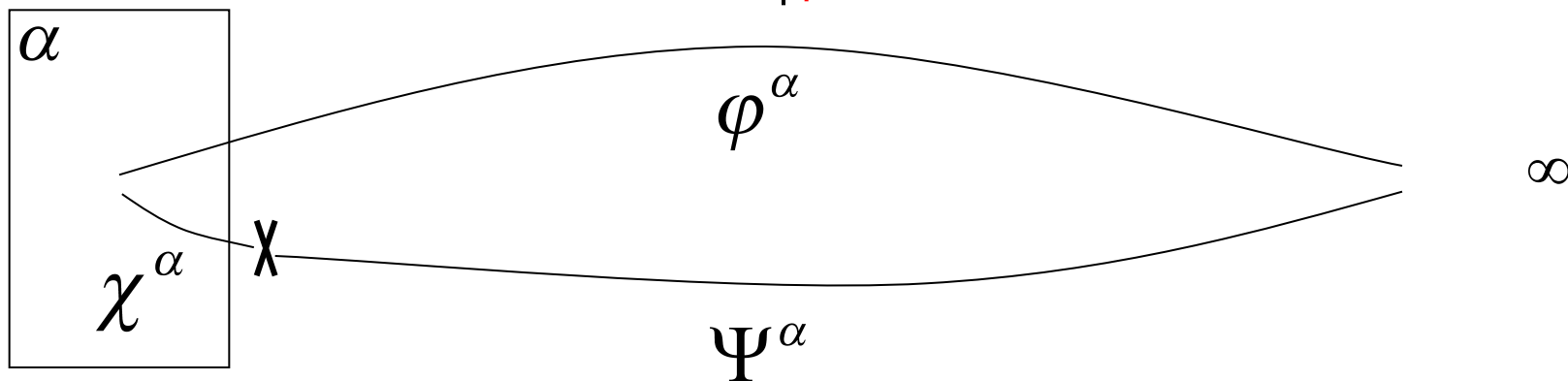
Компоненты электростатического потенциала фазы

А) Отдельная фаза

На поверхности металла
возникает поляризация

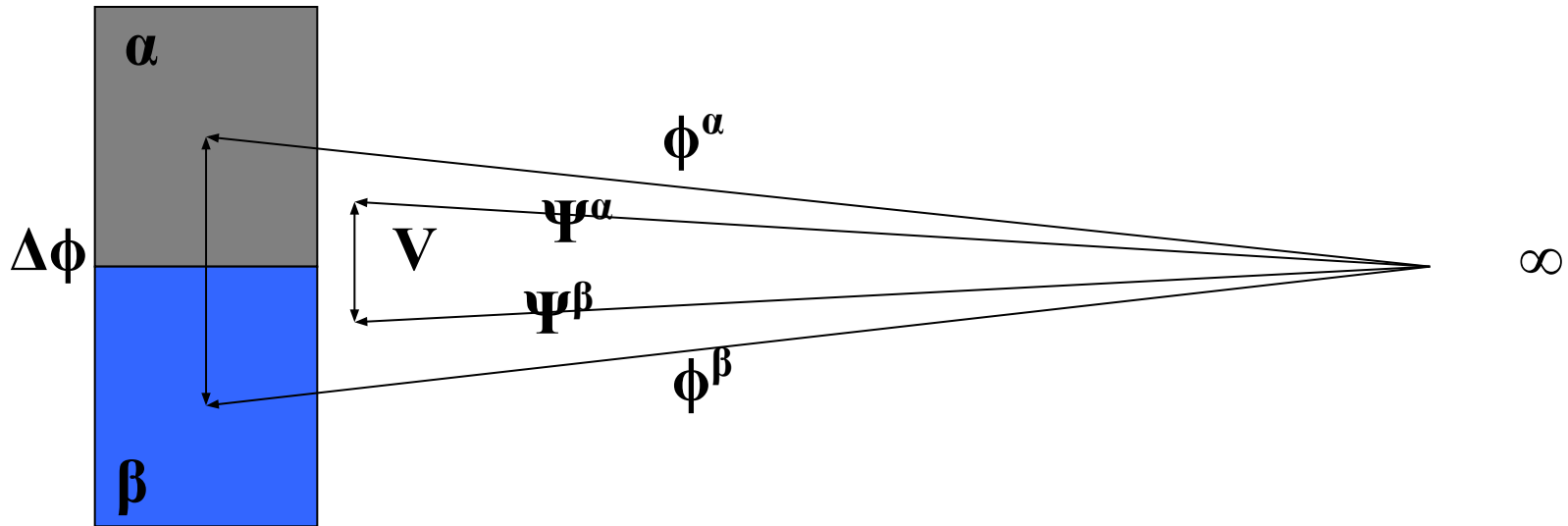


Поверхность раствора
тоже поляризована



ϕ^α - внутренний, Ψ^α - внешний и χ^α - поверхностный
электростатические потенциалы фазы α .

Б) Контакт фаз

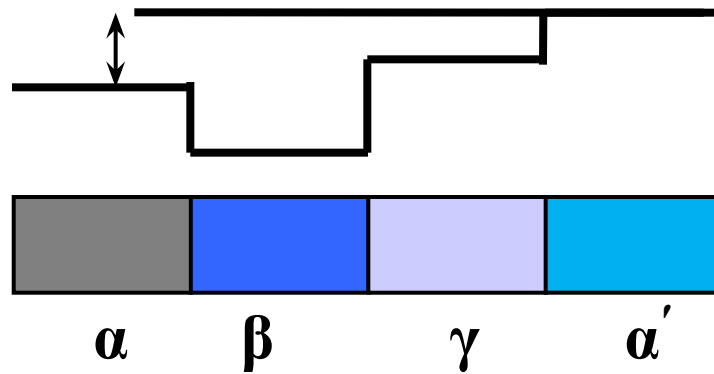


$\Delta\phi$ - внутренний межфазный потенциал (Гальвани-потенциал); V - внешний межфазный потенциал (Вольта-потенциал)

СВЯЗЬ ЭДС С СОСТАВОМ ФАЗ

ЭДС ГЦ = Σ скачков потенциалов

E

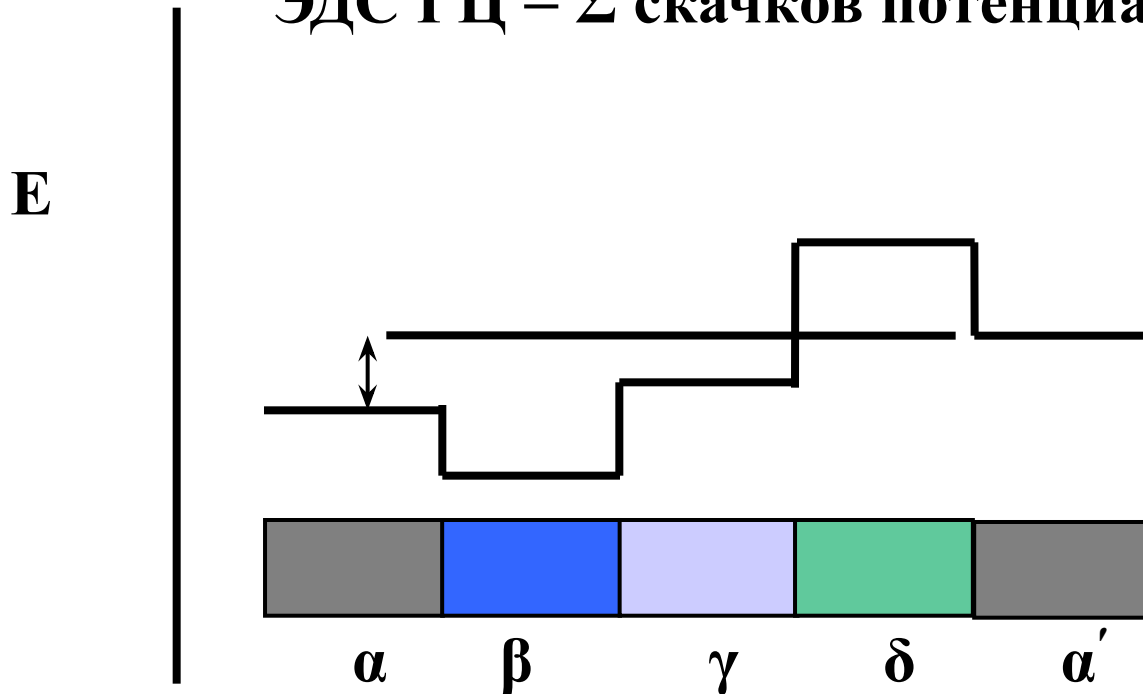


A,E \Leftrightarrow E,B \Leftrightarrow B,A \Leftrightarrow A,E

$$E = \phi^{\text{прав.}} - \phi^{\text{лев.}} = \phi^{\alpha'} - \phi^{\alpha} = (\phi^{\alpha'} - \phi^{\gamma}) + (\phi^{\gamma} - \phi^{\beta}) + (\phi^{\beta} - \phi^{\alpha});$$

СВЯЗЬ ЭДС С СОСТАВОМ ФАЗ

ЭДС ГЦ = Σ скачков потенциалов



Правильно разомкнутая цепь
(лев.) Pt | H₂ | HCl | Cl₂ | Pt (прав.)

$$E = \phi^{\text{прав.}} - \phi^{\text{лев.}} = \phi^{\alpha'} - \phi^{\alpha} =$$
$$(\phi^{\alpha'} - \phi^{\delta}) + (\phi^{\delta} - \phi^{\gamma}) + (\phi^{\gamma} - \phi^{\beta}) + (\phi^{\beta} - \phi^{\alpha});$$

Электрохимический потенциал компонента фазы:

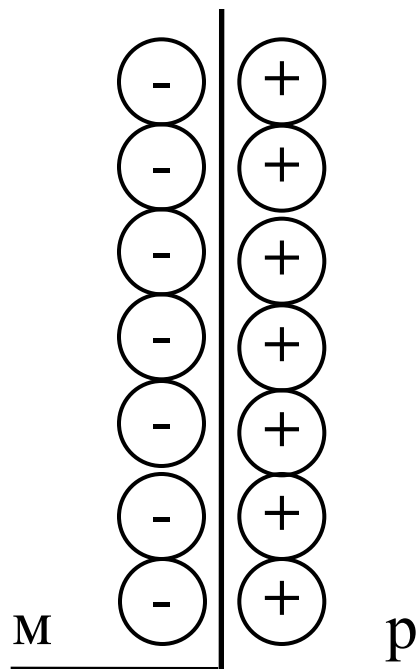
$$\bar{\mu}_i = \mu_i + zF\varphi$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \bar{\mu}_i; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \mu_i$$

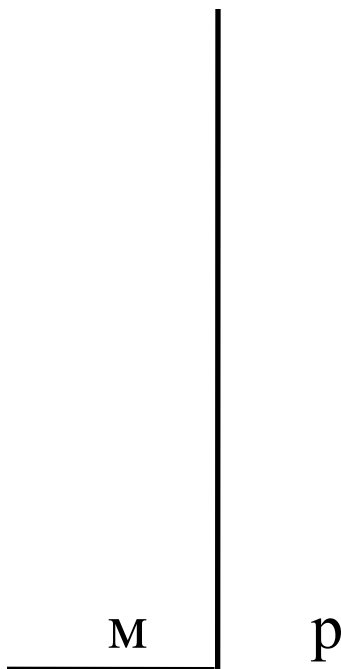
заряженный

незаряженный

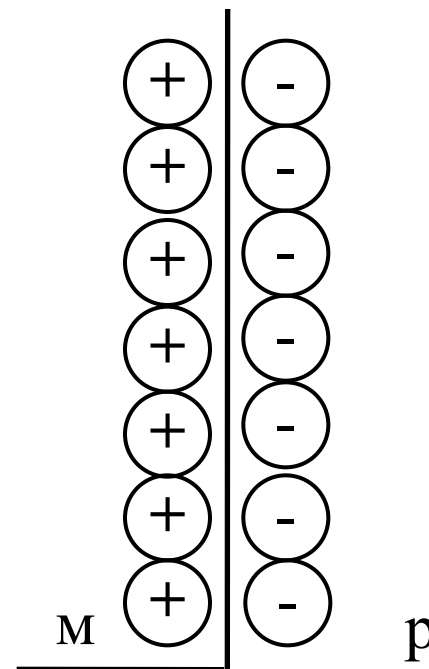
$$\Delta\mu = \mu_{M+(M)} - \mu_{M+(p-p)} > 0$$



$$\Delta\mu = 0$$

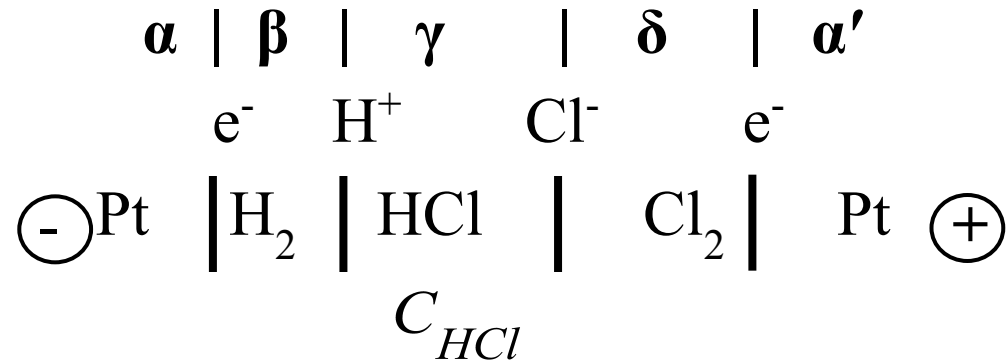


$$\Delta\mu < 0$$



металл | раствор

1) Связь ЭДС с составом фаз. Вывод из межфазных равновесий



$$E = \phi^{\text{прав.}} - \phi^{\text{лев.}} = \phi^{\alpha'} - \phi^{\alpha} =$$

$$(\phi^{\alpha'} - \phi^{\delta}) + (\phi^{\delta} - \phi^{\gamma}) + (\phi^{\gamma} - \phi^{\beta}) + (\phi^{\beta} - \phi^{\alpha});$$

$$\bar{\mu}_e^{\alpha} = \bar{\mu}_e^{\beta}$$

$$\bar{\mu}_{H^+}^{\beta} = \bar{\mu}_{H^+}^{\gamma}$$

$$\bar{\mu}_{Cl^-}^{\gamma} = \bar{\mu}_{Cl^-}^{\delta}$$

$$\bar{\mu}_e^{\delta} = \bar{\mu}_e^{\alpha'}$$