

# 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 **100б.**

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**

≥1500 б

**Хорошо**

1500-1200 б

**Удовлетворительно**

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

# План

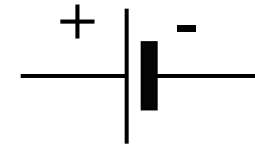
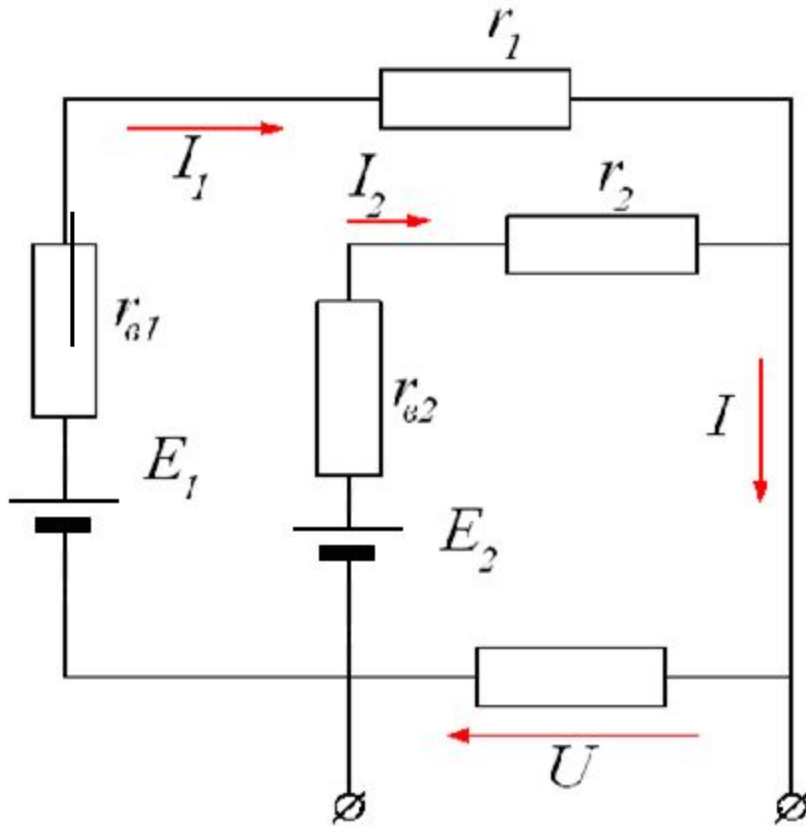
1. Химическая и электрическая работа систем с химическими реакциями. Специальные устройства для проведения и изучения электрохимических реакций. Гальванический элемент и электролизер. Схемы записи. Полная реакция и полуреакция.
2. Источники тока: первичные, аккумуляторы и топливные элементы. Токообразующие 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*

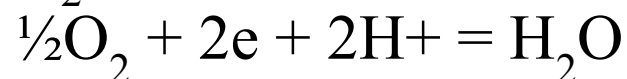
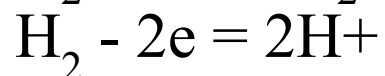
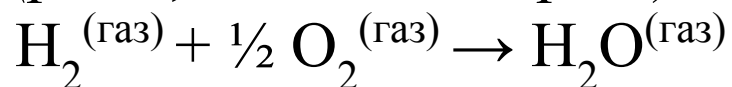
Одним из элементов электрических цепей является *источник тока*. В электрофизике не рассматривались вопросы происхождения, структуры, конструкции, механизма работы, природы токообразующей реакции и т. п. Все эти вопросы рассматривает *электрохимия*.

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

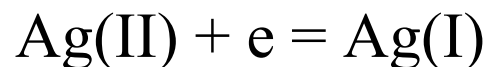
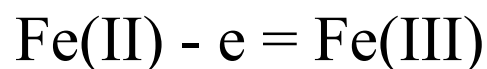
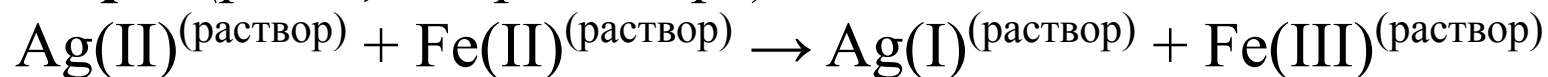
Проявление этих различий рассмотрим на примере проведения химической и электрохимической реакций.

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)*



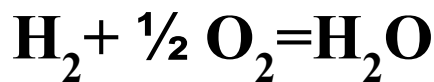
***Пример 2** (реакция в растворе)*



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

### Пример 1

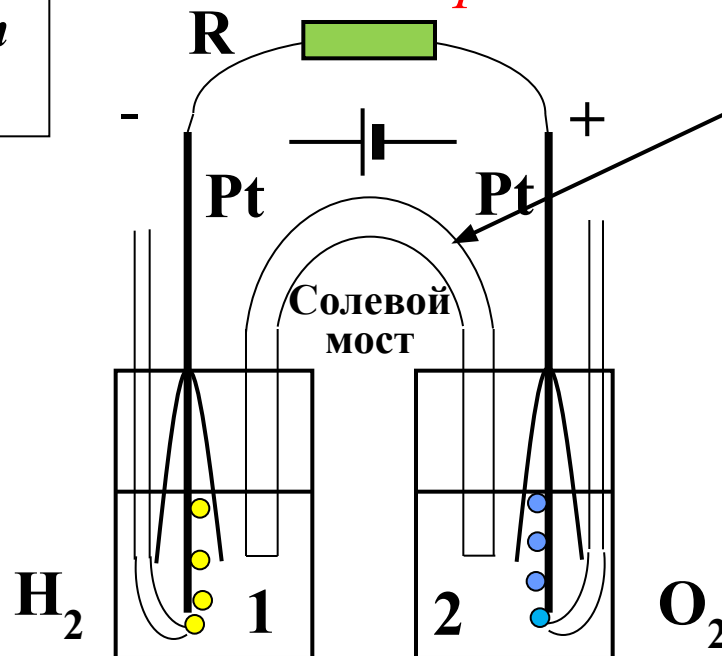
Между электродами возникает градиент потенциала



Сток электронов

Между растворами возникает градиент ионов

Окислителем выступает электрод

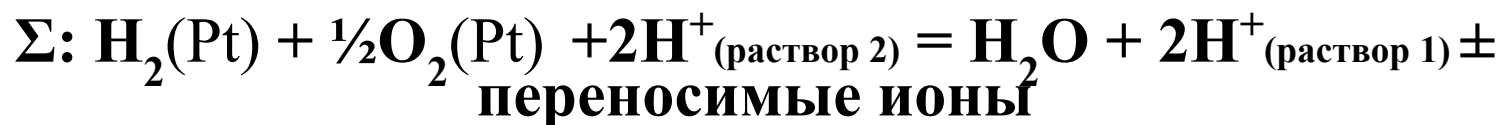


Восстановителем выступает электрод

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



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

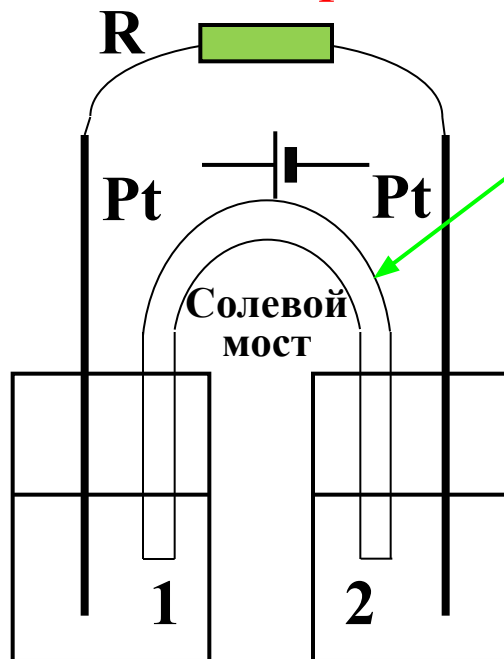
Процессы на электродах долж-  
ны протекать одновременно!!!

Окислителем  
выступает  
электрод

Восстановителем  
выступает  
электрод

Fe(III)/Fe(II)

Ag(II)/Ag(I)

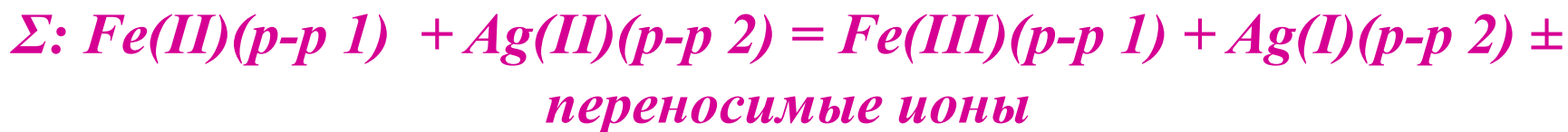


Катод:  $Ag(II)_{(p-p\ 2)} + e^-(Pt) = Ag(I)_{(p-p\ 2)}$

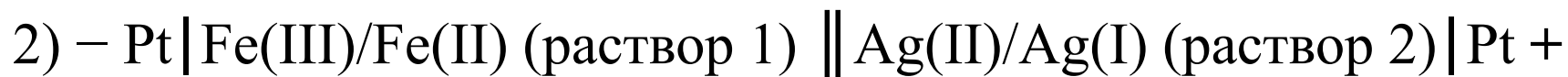
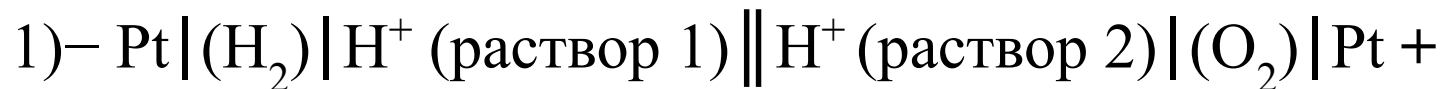
восст.

Анод:  $Fe(II)_{(p-p\ 1)} - e^-(Pt) = Fe(III)_{(p-p\ 1)}$

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,  $\kappa$ ,  $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$**

**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,  $\kappa$ ,  $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$**

**$\text{H}_2\text{SO}_4$  10%** 39,15

**40%** 68,00

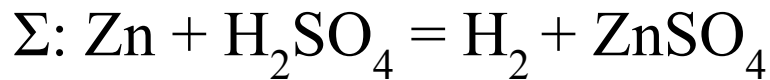
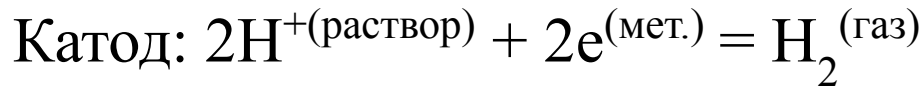
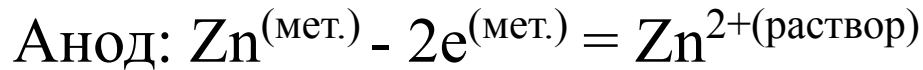
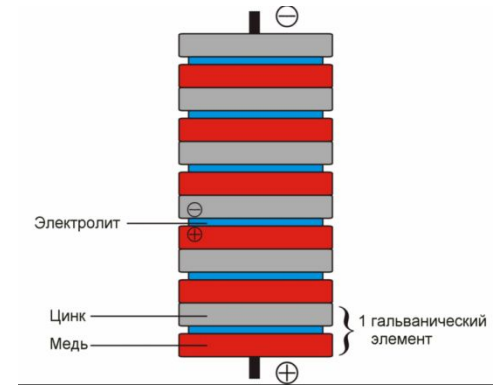
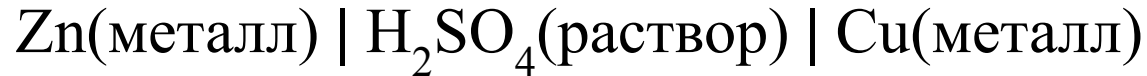
**$\text{NaOH}$  30%** 20,74

**$\text{NaCl}$  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  $T_{\text{пл.}} < 100\text{ }^\circ\text{C}$ . 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

Анод:  $\text{Cu(мет.)} - 2\text{e(мет.)} = \text{Cu}^{2+}(\text{раствор})$  **+ окисление**

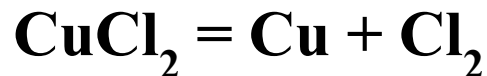
Катод:  $2\text{H}^+(\text{раствор}) + 2\text{e(мет.)} = \text{H}_2(\text{газ})$  **- восстановление**

**+ Pt | CuCl<sub>2</sub> (раствор) | Pt –**

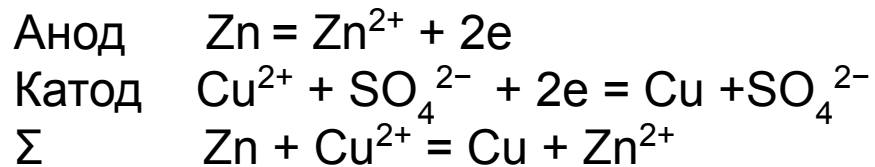
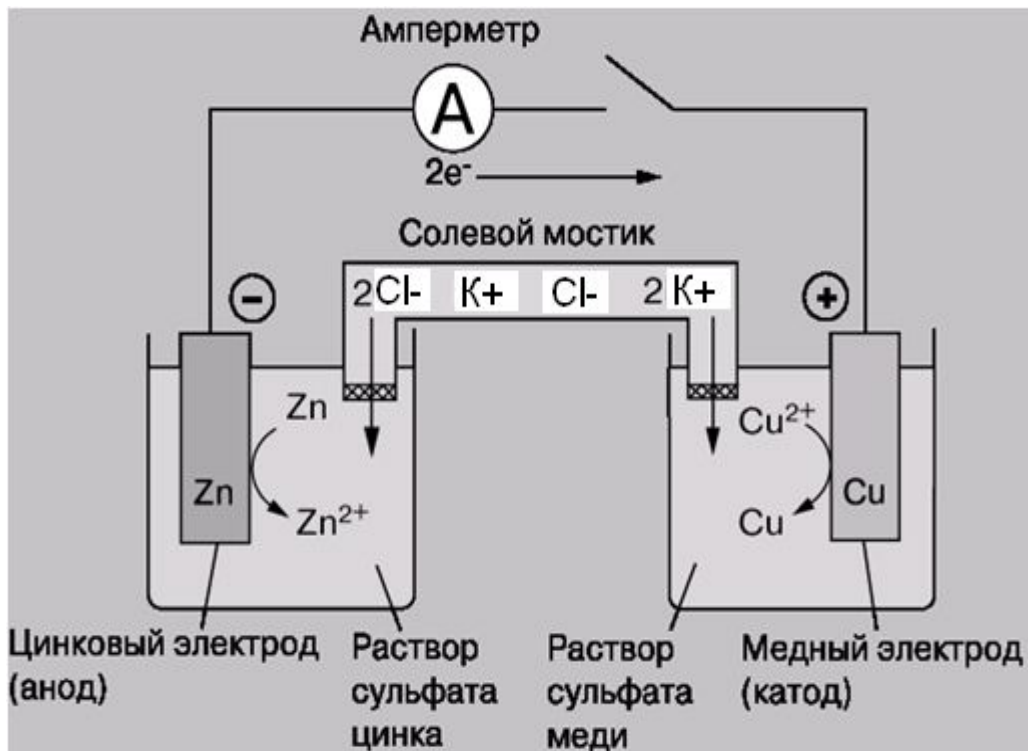
Катод:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}^0$  **восстановление**

Анод:  $\text{Cl}^- - 2\text{e} = \text{Cl}_2$  **окисление**

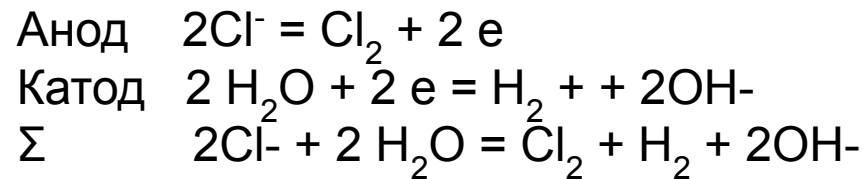
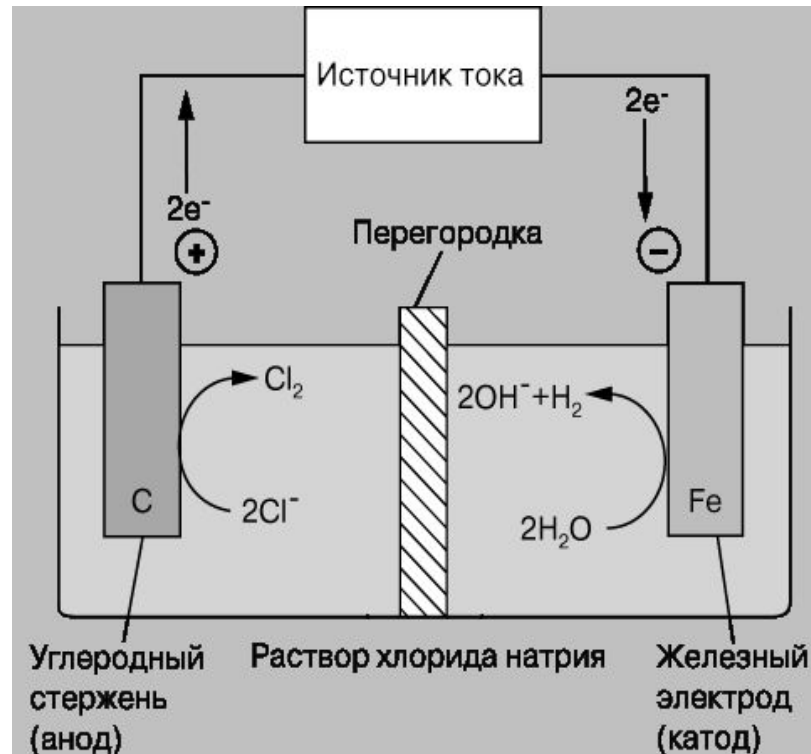
Суммарная реакция:



## 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.

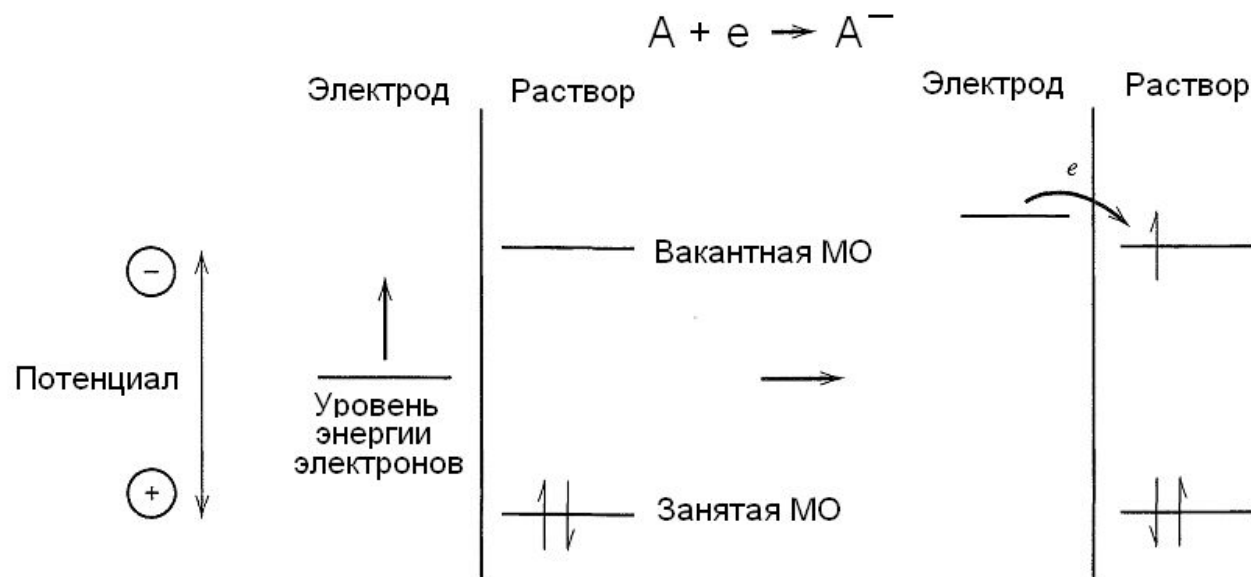
$$m = g \int_0^t I dt \qquad g = \frac{M}{nF}$$

$m$  — 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.

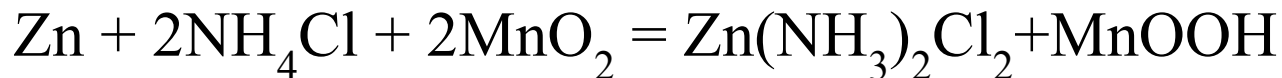
## Химические источники тока (ХИТ)

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

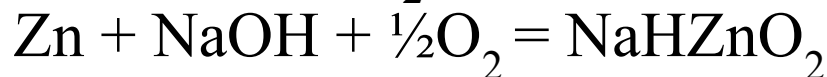
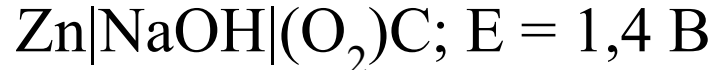
- элемент Лекланше



Токообразующая реакция



- воздушно-цинковый (Крона-ВЦ)

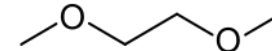
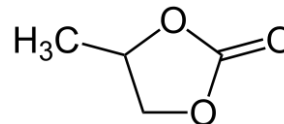
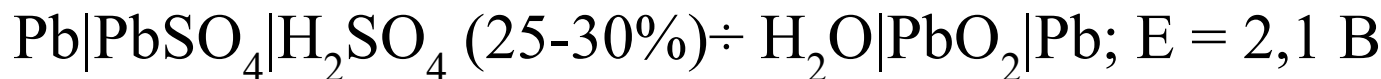


- литиевые источники с апротонным растворителем (однократные)



2) **Аккумуляторы** (возобновляемые)

- свинцовый кислотный



- щелочные железо- или кадмий-никелевый



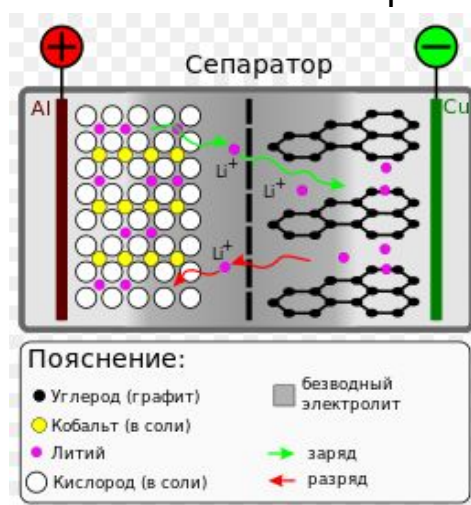
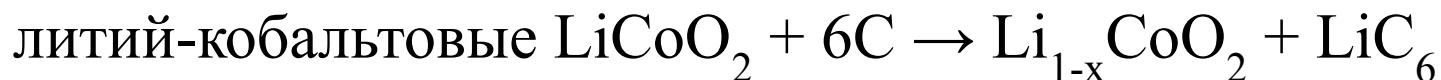
Токообразующая реакция  $\text{Fe} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Fe(OH)}_2$

-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.**

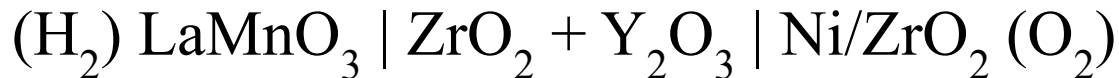
- Низкотемпературные топливные элементы 20 - 240 °С



- Среднетемпературные топливные элементы 190- 205 °С



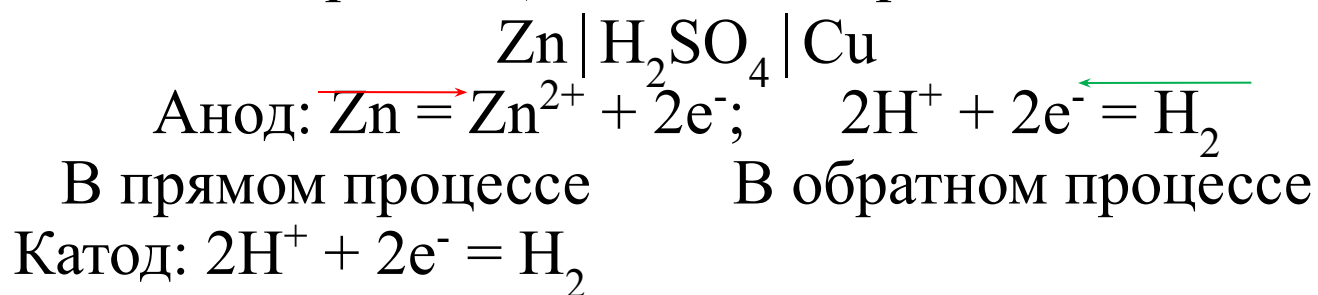
- Высокотемпературные топливные элементы 900 – 1000 °С



# 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.

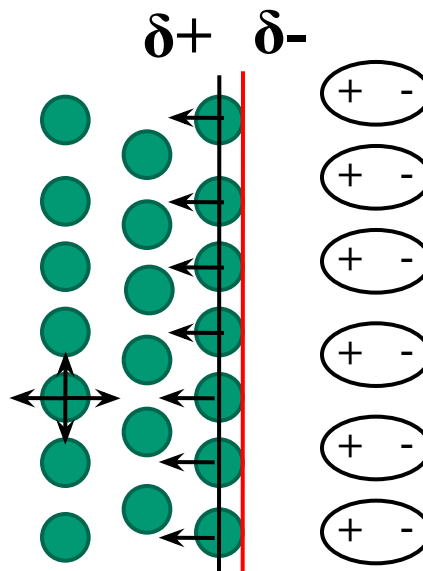
**Некоторые вопросы к функционированию гальванических элементов:**

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

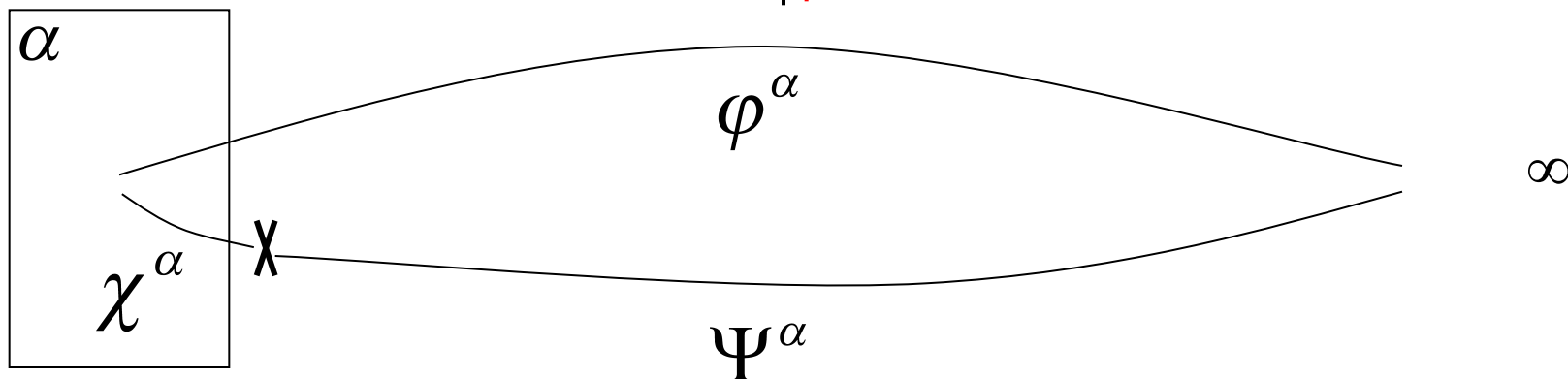
# Компоненты электростатического потенциала фазы

## А) Отдельная фаза

На поверхности металла  
возникает поляризация

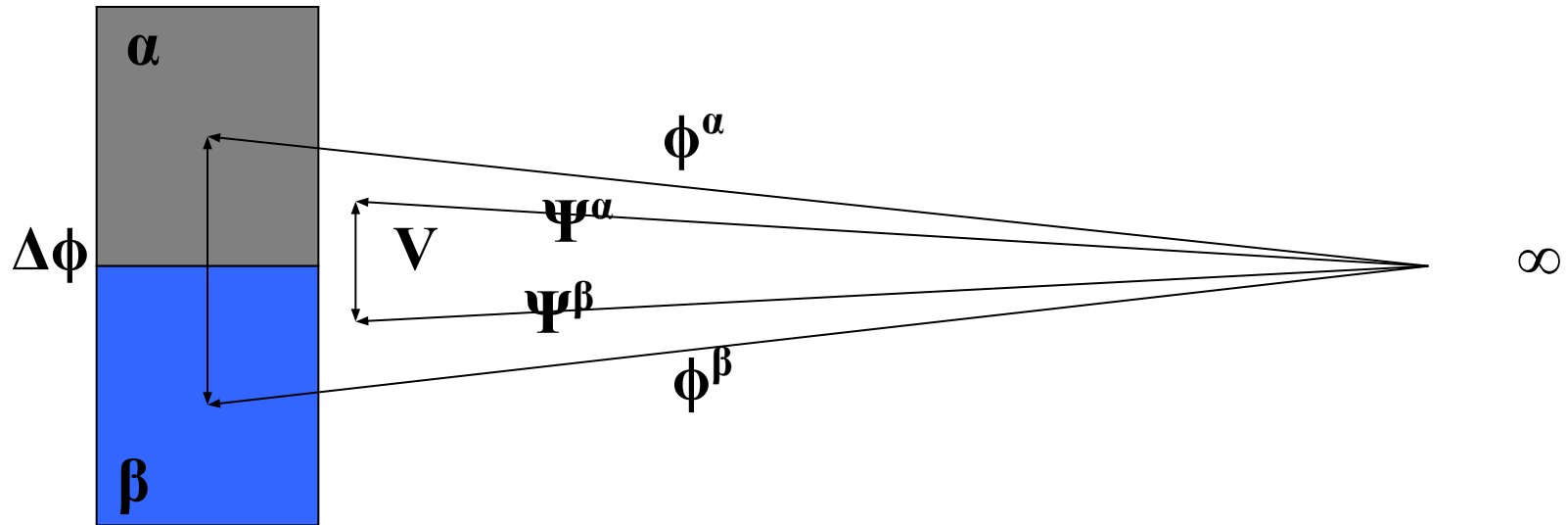


Поверхность раствора  
тоже поляризована



$\phi^\alpha$ - внутренний,  $\Psi^\alpha$ - внешний и  $\chi^\alpha$ - поверхностный  
электростатические потенциалы фазы  $\alpha$ .

## Б) Контакт фаз

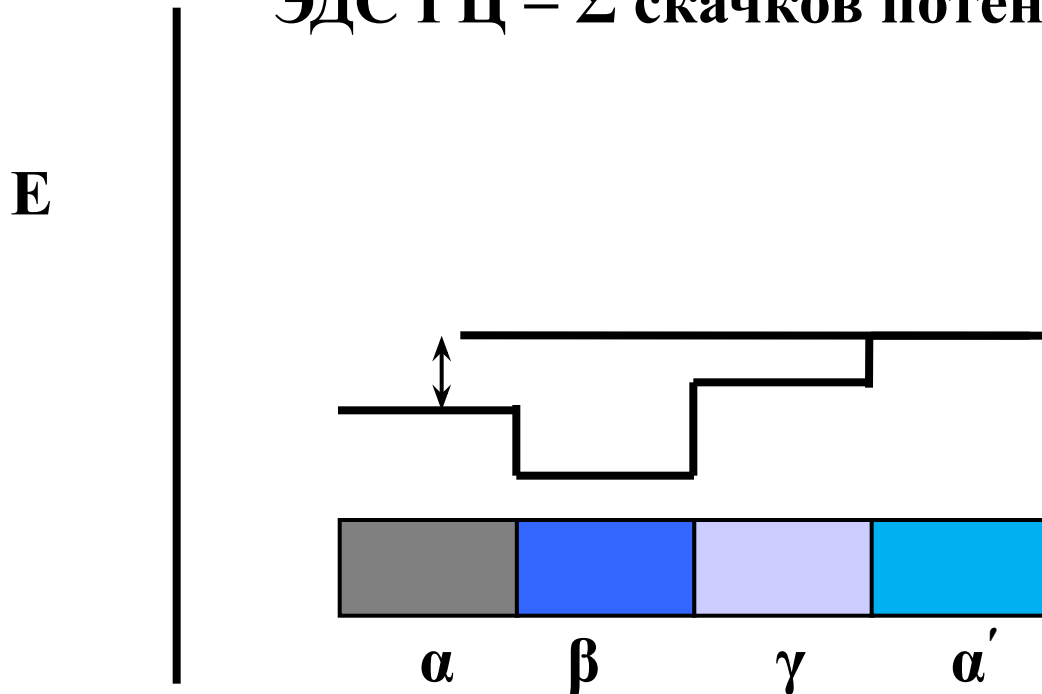


$\Delta\phi$  - внутренний межфазный потенциал (Гальвани-потенциал);  $V$ - внешний межфазный потенциал (Вольта-потенциал)



# СВЯЗЬ ЭДС С СОСТАВОМ ФАЗ

ЭДС ГЦ =  $\Sigma$  скачков потенциалов

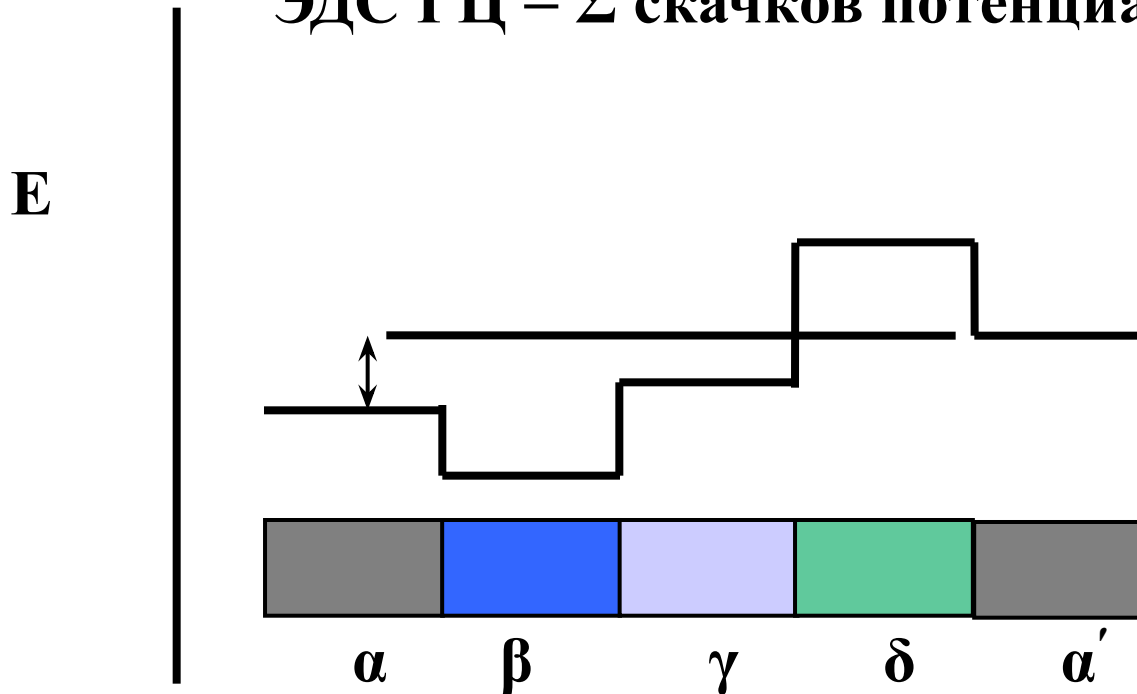


$A, E \rightleftharpoons E, B \rightleftharpoons B, A \rightleftharpoons A, E$

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

# СВЯЗЬ ЭДС С СОСТАВОМ ФАЗ

ЭДС ГЦ =  $\Sigma$  скачков потенциалов



Правильно разомкнутая цепь  
(лев.) Pt |  $H_2$  | HCl |  $Cl_2$  | 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:

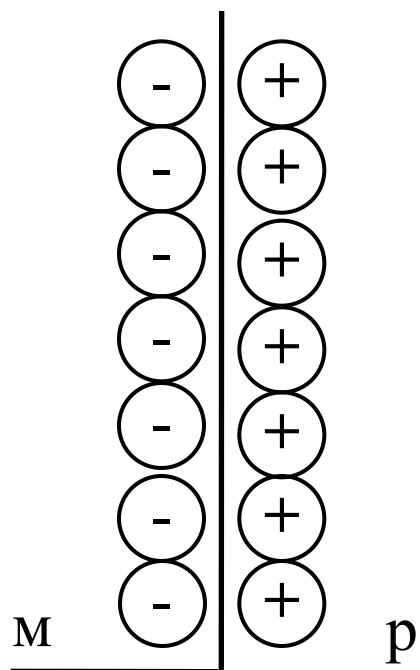
$$\bar{\mu}_i = \mu_i + zF\varphi$$

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

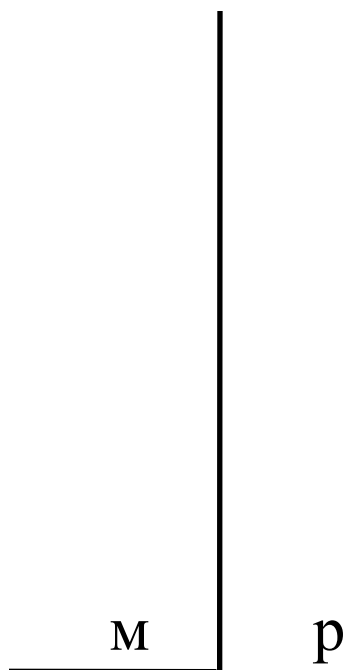
заряженный

незаряженный

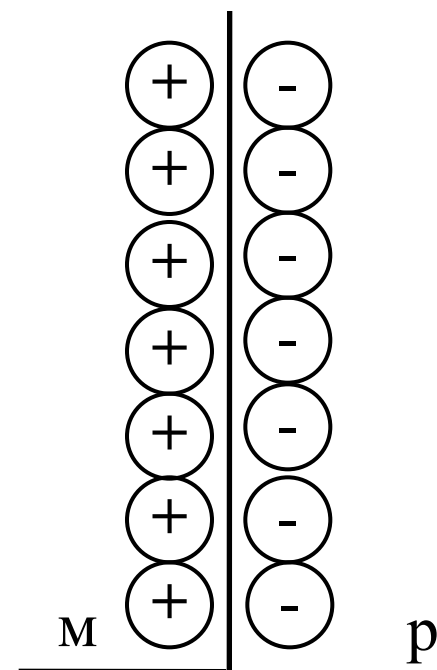
$$\Delta\mu = \mu_{M+(M)} - \mu_{M+(p-p)} > 0$$



$$\Delta\mu = 0$$

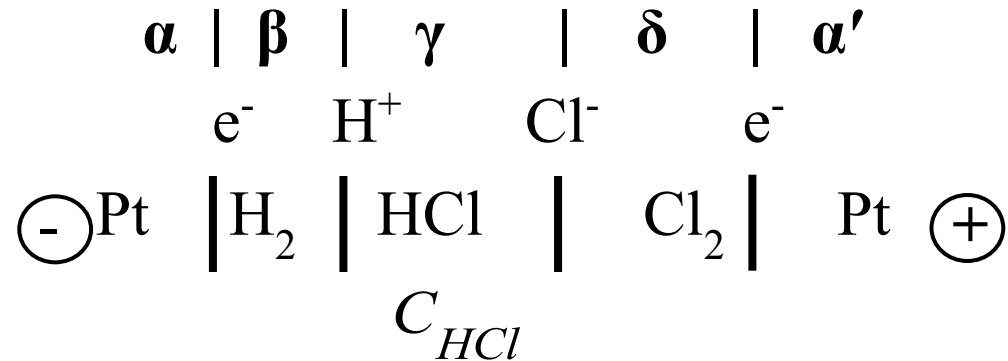


$$\Delta\mu < 0$$



металл | раствор

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



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

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

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

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

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

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