

Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа

Химики, 3 курс, VI семестр. Рабочая учебная программа

I. Организационно-методический раздел

1.1. Название курса

«Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа». Курс реализуется в рамках специальности «Химия» по разделу общих естественно-научных дисциплин; относится к федеральной компоненте образовательного стандарта.

1.2. Цели и задачи курса.

Дисциплина «Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа» предназначена для обучения студентов-химиков основам современных инструментальных электрохимических и оптических методов анализа.

Основной целью освоения дисциплины является получение знаний о процессах и механизмах лежащих в основе электрохимических и оптических методов анализа, в т.ч. необходимых для успешного освоения методик в практикуме по инструментальным методам анализа.

Для достижения поставленной цели выделяются такие задачи курса, как освоение основных понятий электрохимии: электрод, электролит, гальванический элемент, электролизёр, получение представлений о равновесных и неравновесных электрохимических системах, особенностях электрохимической кинетики; освоение таких понятий оптики как спектр, полоса поглощения, полоса переноса заряда, получение представлений об основах спектроскопических методов – спектрофотометрии, атомной эмиссионной и абсорбционной спектрометрии, люминесценции и др.

1.3. Требования к уровню освоения содержания курса (дисциплины).

Содержание курса является составной частью профессиональных знаний выпускников по специальности «Химия», служит основой для усвоения специальных курсов и выполнения практических работ.

По окончании изучения указанной дисциплины студент должен

- иметь представление об основных принципах и понятиях, лежащих в основе электрохимических и оптических методов анализа;
- знать основные закономерности, лежащие в основе связи между аналитическим сигналом и количеством (концентрацией) вещества по каждой группе методов анализа;
- иметь представление о нахождении оптимальных условий проведения аналитических измерений;
- уметь правильно рассчитывать, представлять и критически осмысливать результаты анализа;
- уметь выполнять конкретные определения в вышеперечисленных областях инструментального анализа;
- уметь применять полученные знания к модельным ситуациям на примерах решения расчётных задач.

1.4. Формы контроля

Итоговый контроль. Для контроля усвоения дисциплины учебным планом предусмотрен экзамен.

Текущий контроль. В течение семестра выполняются 3 контрольные работы, принимаются 3 расчётных задания. Выполнение указанных видов работ является обязательным для всех студентов, а результаты текущего контроля служат основанием для выставления оценок в ведомость контрольной недели на факультете.

2. Содержание дисциплины.

2.1. Новизна курса. Курс основан как на традиционных, так и на современных научных разработках в инструментальном анализе, осуществляемых как в России, так и за рубежом. Темы и методики курса опираются также и на собственные научные и методические разработки преподавателей кафедры аналитической химии НГУ.

2.2. Тематический план курса (распределение часов).

Наименование разделов и тем	Количество часов				
	Лекции	Семинары	Лабораторные работы*	Самостоятельная работа	Всего часов
Равновесные электрохимические системы	10	4		8	22
Неравновесные электрохимические системы	12	8		8	28
Итого по электрохимии	22	12		16	50
Оптические методы анализа	10			8	18
Итого по курсу:	32	12		24	68

* Выполняются в практикуме по инструментальным методам анализа.

2.3. Содержание отдельных разделов и тем.

1. Основные понятия электрохимии.

Основные разделы современной электрохимии. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные реакции. Химический и электрохимический способы проведения химической реакции. Электронный и ионный проводники. Электрод. Электролит. Законы Фарадея. Ток и потенциал. Электрохимические цепи. Гальванический элемент. Электролизёр. Экспериментальные методы в электрохимии.

2. Основы теории электролитов. Процессы переноса в электролитах

Электролитическая диссоциация. Сольватация ионов в растворе. Активность и коэффициенты активности. Теории межионных взаимодействий. Процессы переноса в электролитах. Диффузия, миграция, конвекция. Электропроводность: удельная и молярная. Зависимость электропроводности от концентрации. Подвижность иона. Аномальные подвижности. Коэффициент диффузии иона. Числа переноса. Электропроводность при бесконечном разбавлении. Закон Кольрауша. Модели электропроводности.

3. Равновесные электрохимические системы.

Причины возникновения потенциала на границе раздела фаз. Электростатические потенциалы фазы: внутренний, внешний, поверхностный. Гальвани- и Вольта- потенциал. Электрохимический потенциал. ЭДС гальванической цепи как сумма межфазных скачков потенциалов. Физические цепи. Концентрационные цепи: с переносом и без переноса. Равновесные и неравновесные электрохимические цепи. Расчет ЭДС и состава электрохимической цепи. Методы и аппаратура для измерения ЭДС. Компенсационный метод. Метод с использованием операционных усилителей. Стандарты ЭДС. Элемент Вестона. Правильно разомкнутая цепь.

Связь изменения потенциала Гиббса и ЭДС. Уравнение Нернста. Стандартный водородный электрод. Соглашение о знаке ЭДС гальванической цепи. Электродные потенциалы: стандартный и формальный. Классификация электродов. Электроды I, II и III рода. Редокс и газовые электроды. Индикаторные электроды и электроды сравнения в электрохимических методах анализа. Абсолютная шкала потенциалов.

Типы жидкостных соединений. Диффузионный потенциал. Вывод уравнения для диффузионного потенциала. Уравнение Гендерсона. Уравнение Льюиса-Сарджента. Способы уменьшения диффузионного потенциала.

Мембранные равновесия. Потенциал Доннана. Равновесия и потенциал на границе двух несмешивающихся жидкостей. Мембранный потенциал.

Ионоселективные электроды. Электроды на основе твердых ионообменников. Стеклоэлектрод. Основной и мешающий ионы. Простая теория Никольского для стеклоэлектродов. Уравнение Никольского. Потенциометрические коэффициенты селективности. Электродная функция. Кислотная и щелочная ошибки стеклоэлектродов. Методы определения коэффициентов селективности. Электроды на основе жидких ионообменников. Электроды на основе нейтральных переносчиков. Электроды на основе галоидных солей серебра. Фторид-селективный электрод. Газочувствительные и ферментные электроды.

4. Неравновесные электрохимические системы

Причина возникновения двойного электрического слоя (ДЭС). Адсорбция на границе раздела фаз. Потенциал нулевого заряда (п.н.з.). Методы изучения ДЭС: адсорбционный; метод электрокапиллярных кривых; методы, основанные на изучении емкости ДЭС. Модели строения ДЭС: Гельмгольца, Гуи-Чапмена, Штерна, Грэма. Современные представления о строении двойного электрического слоя. Плотный и диффузный слой. Токи заряжения.

Кинетика электродных реакций. Основные понятия электрохимической кинетики. Стадийность электродного процесса. Лимитирующая стадия. Поляризация. Перенапряжение. Основные положения теории замедленного разряда. Вывод уравнения Батлера-Фольмера. Гетерогенная константа скорости переноса электрона. Коэффициент переноса электрона. Ток обмена. Поляризационная кривая. Уравнение Тафеля. Влияние строения двойного электрического слоя на скорость электрохимической реакции. Уравнение Фрумкина. Исправленные тафелевские зависимости. Электродные реакции, контролируемые скоростью массопереноса. Уравнение Нернста-Планка. Стационарная диффузия. Концепция стационарного слоя Нернста. Коэффициент массопереноса. Уравнение поляризационной кривой. Вывод уравнений обратимой и необратимой поляризационных кривых. Потенциал полуволны. Критерий обратимости. Электрохимические процессы, осложненные гомогенными химическими реакциями. Предшествующая химическая реакция. Концепция реакционного слоя Визнера-Брдички. Кинетический ток. Уравнение кинетической волны. Последующая химическая реакция. Каталитические реакции. Определение констант скоростей гомогенных химических реакций электрохимическими методами. Смешанный (коррозионный, стационарный) потенциал. Вывод уравнения для стационарного потенциала для различных частных случаев

5. Электрохимические методы анализа.

Классификация электрохимических методов анализа. Сопоставление их основных метрологических характеристик с известными инструментальными методами.

Кондуктометрия. Схемы и аппаратура для измерения электропроводности. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Возможности и ограничения кондуктометрии как метода анализа.

Потенциометрия. Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование. Ионметрия. Применение ионоселективных электродов. Метод добавок. Возможности и ограничения потенциометрии как метода анализа.

Электрохимические методы, основанные на протекании электродных реакций. Организация электрохимического эксперимента. Хроноамперометрия. Уравнение Коттрела. Аналитическое применение хроноамперометрии.

Полярография. Уравнение Ильковича. Информативность полярографической волны. Ток заряжения. Достоинства, недостатки и области применения классической полярографии.

Специальные полярографические и вольтамперометрические методы. Импульсная полярография. Переменноточковая полярография.

Вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала и циклическая вольтамперометрия (ЦВА). Обратимая и необратимая волна в ЦВА. Ток заряжения в ЦВА. Достоинства ЦВА. Осциллографическая полярография.

Амперометрия и амперометрическое титрование.

Методы, основанные на электролизе: кулонометрия, электрогравиметрия, электроразделение. Потенциостатические методы. Расчет потенциала и времени электролиза, необходимых для достижения определенной степени превращения.

Гальваностатические методы. Выход по току. Кулонометрическое титрование.

Гидродинамические методы. Электролиз на вращающемся дисковом электроде. Инверсионная вольтамперометрия.

5. Оптические методы анализа

Спектроскопические методы. Адсорбция и эмиссия. Оптическая область. Спектр. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Использование в анализе. Изучение превращений в растворе: матрица плотностей, определение стехиометрии и констант устойчивости форм в растворе. Устройство приборов для оптической спектроскопии. Основные узлы: источники излучения, монохроматоры, фотоприемники. Отклонения (кажущиеся) от закона Бера. Характеристики полосы поглощения - положение, интенсивность, форма. Правила запрета. Аналитические выражения для формы полосы и факторы, влияющие на ее ширину. Типы полос в молекулярных системах. Переходы в молекулах органических соединений. Хромофоры, ауксохромы. Влияние сопряжения. Полосы переноса заряда в комплексных соединениях, d-d и f-f полосы. Влияние положения центрального атома в группе и периоде на энергию перехода. Влияние природы лигандов. Спектрохимический ряд. Диаграммы Танабе-Сугано. Полосы переноса на растворитель (CTTS). Влияние температуры и среды на характеристики полос. Атомная эмиссионная и абсорбционная спектроскопия (АЭС и ААС). Достоинства и недостатки методов. Законы светопоглощения и светопропускания. Форма линий атомных спектров - Лоренцово, Допплерово уширения, Штарк-эффект. Люминесценция. Ее виды. Стоксово смещение. Квантовый выход. Использование в анализе. Тушение. Вопросы математической обработки результатов спектрофотометрического эксперимента. Экспериментальные зависимости и работа с ними. Оценка параметров моделей по МНК и ММП. Весовой МНК. Распространение ошибок. Погрешности спектрофотометрического анализа, влияние погрешностей первичных данных, числа измерений.

3. Учебно-методическое обеспечение дисциплины

3.1. Курсовые работы.

Курсовые работы могут выполняться по желанию студентов и по согласованию с преподавателями в практикуме по инструментальным методам анализа.

3.2. Литература по разделу «Электрохимия»

Основная литература.

1. Савинова Е.Р., Коваленко Г.А., Венедиктов А.Б. Равновесные электрохимические системы. Сборник задач. Часть 1. Новосибирск, НГУ, 2000.
2. Савинова Е.Р., Коваленко Г.А., Венедиктов А.Б. Неравновесные электрохимические системы. Сборник задач. Часть 2. Новосибирск, НГУ, 2001.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987.

5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1983.
6. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир, Бином. 2003.
7. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. М.: Мир, 1985.
8. Байрамов В.М. Основы электрохимии. М., Издательский центр «Академия», 2005.

Дополнительная литература

1. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т.4. Аналитическая химия. М.: 1985.
2. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия. 1987.
3. Сонгина О.А.. Амперометрическое титрование. М.: Химия. 1967.
4. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. Пер.с англ. М.: Мир. 1965.
5. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И.. Вольтамперометрия с модифицированными и ультрамикрoэлектродами. М.: Наука. 1994..
6. Корыта И., Дворжак И., Богачкова И. Электрохимия. М.: Мир, 1977.
7. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука. 1972.
8. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.Н., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987.
9. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.:Химия. 1980.
10. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1989.
11. Ионоселективные электроды. Под. ред. Р. Дарста. М., Мир, 1972.
12. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985.
13. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. М.: Химия, 1983.
14. Зозуля А.П. Кулонометрический анализ. Л., Химия, 1968, 160 с.
15. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980.
16. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия. 1988. 240 с.
17. Турьян Я. И., Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М., Химия, 1989.
18. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А., Теоретическая электрохимия. Л., Химия, 1981.

3.2. Литература по разделу «Оптика»

1. Основы оптических методов анализа. Методическое пособие. Новосибирск, НГУ, 1991.
2. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979, т.2.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1980, т.2.
4. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976, с. 67-110, 242-276.
5. Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии. М.: МГУ, 1977.