

История электрохимии. 7. Первые поляризационные кривые

Измерение потенциала, уравнение Нернста

Поляризации электродов, Леблан (Le Blanc); перенапряжение

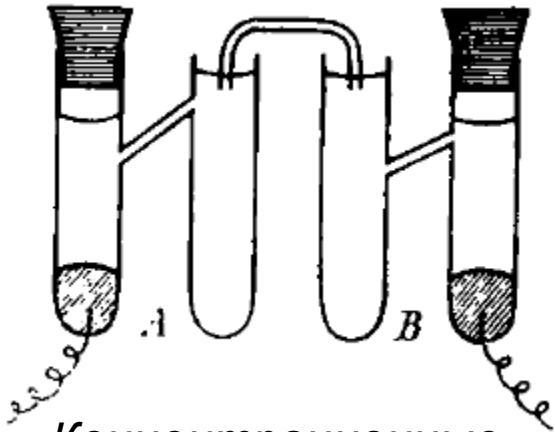
Первые фундаментальные книги, обобщения

Экспоненциальные поляризационные кривые до Тафеля

Уравнение Коттрелла, 1903

Уравнение Тафеля, 1905

Электрохимическая кинетика в МГУ



Концентрационные
цепи

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}$$

(в такой форме – в Нобелевской лекции, 1921)

«Упругость растворения»

(elektrolytische Lösungstension) p :

$$dE = - \overset{RT}{p_0} dp \text{ und somit integriert } E = A - p_0 \ln p.$$

Bringen wir die Integrationskonstante unter den Logarithmus, so können wir den für E erhaltenen Ausdruck auf die Form bringen:

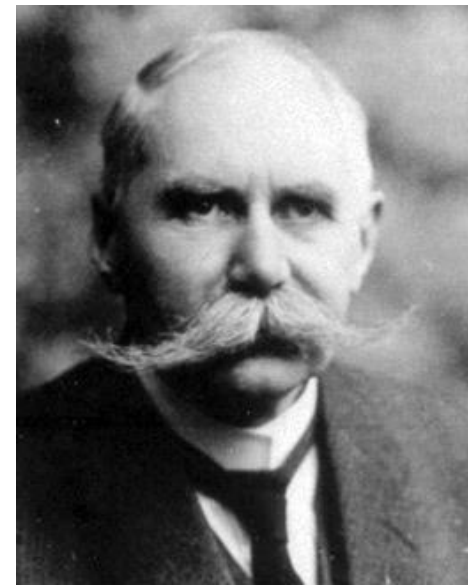
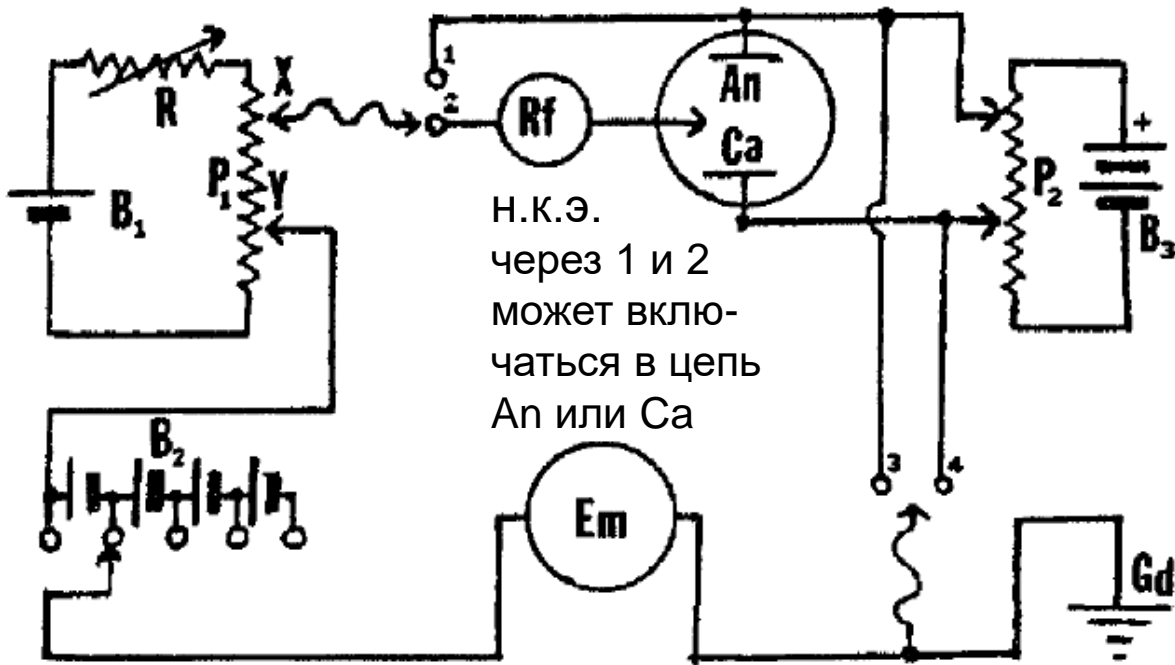
$$(6) \quad E = p_0 \ln \frac{P}{p}, \quad \leftarrow \text{осмотическое давление}$$

wo P dann eine andere Konstante ist. Führen wir schliesslich für p_0 den oben ermittelten Wert ein, so wird

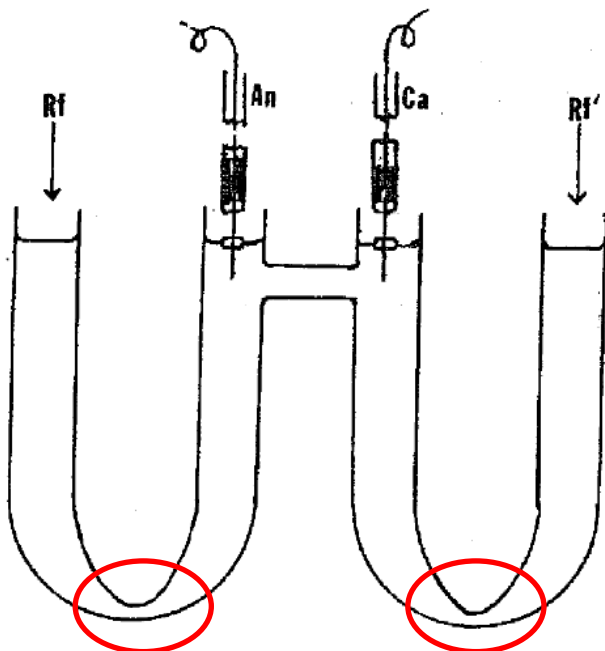
$$(7) \quad E = 0.860 T \ln \frac{P}{p} \times 10^{-4} \text{ Volt.}$$



**Walther Hermann
Nernst**
(1864 – 1941)



**Max Julius Louis
Le Blanc**
(1865 – 1943)



Измерение потенциалов анода и катода в связи с исследованием «напряжения разложения» разных электролитов.

«цепкость» (Haftintensität)

M. Le Blanc, Z. phys. Chem. 8 (1891) 299-330;
12 (1893) 333-358.

Пересказ: Bull. History Chem. 21 (1998) 44-50.

1898

Grundriss

der

Technischen Elektrochemie

auf theoretischer Grundlage.

Von

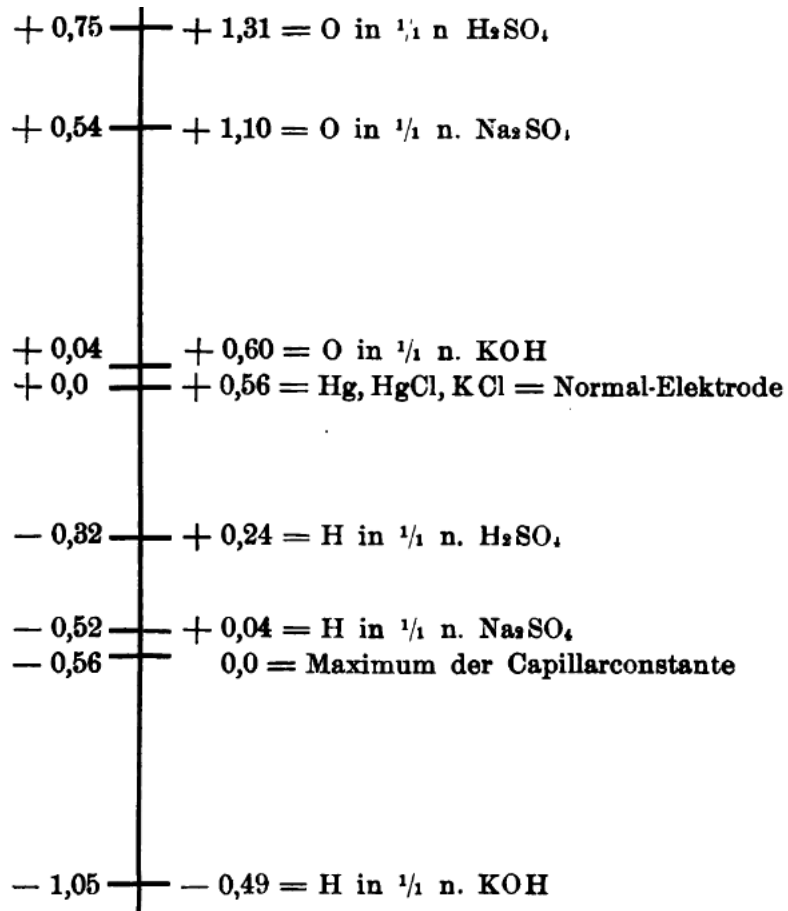
Dr. F. Haber

Privatdozent für technische Chemie an der technischen Hochschule
Karlsruhe i. B.

München und Leipzig.

Druck und Verlag von R. Oldenbourg.

1898.



Изобретение
капилляра
Луггина(-Хабера)

Hans Luggin
(1863 – 1899)



Более точное
измерение
потенциала
электрода

Fritz Haber
(1868 – 1934)



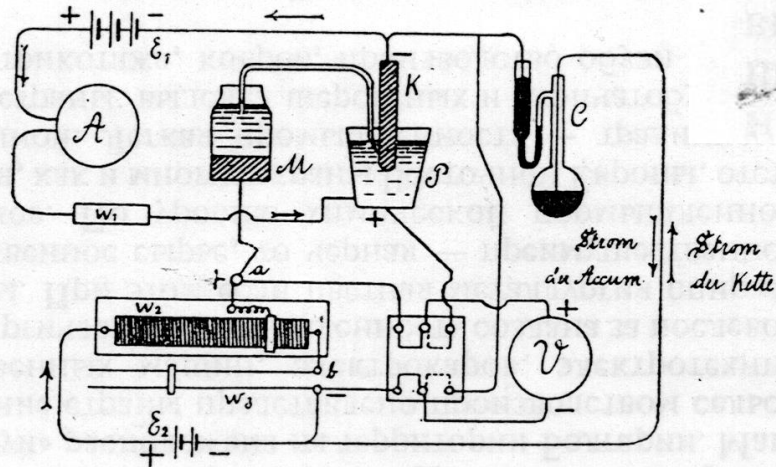
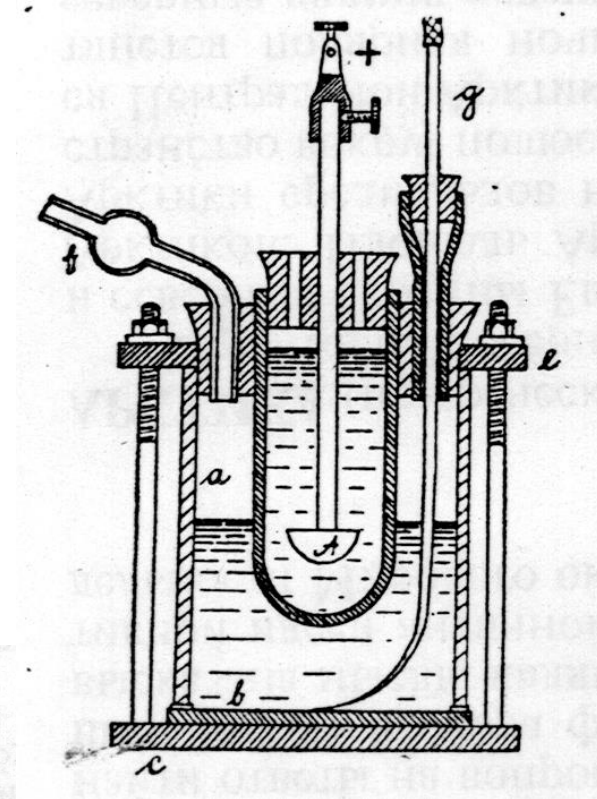
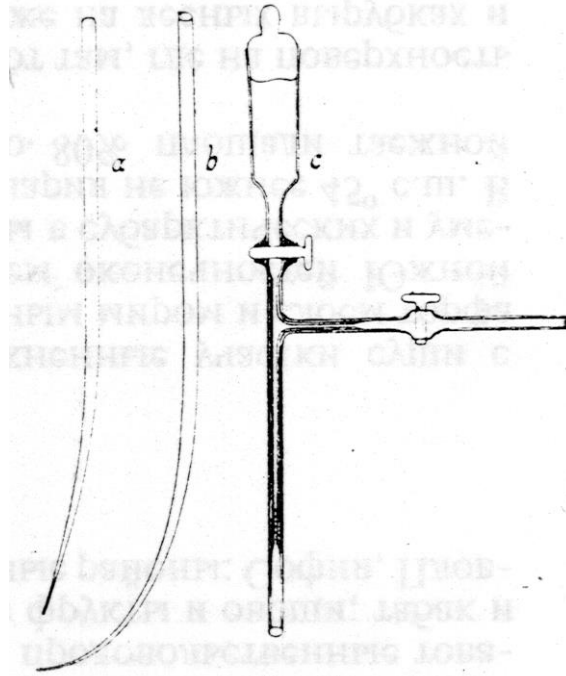
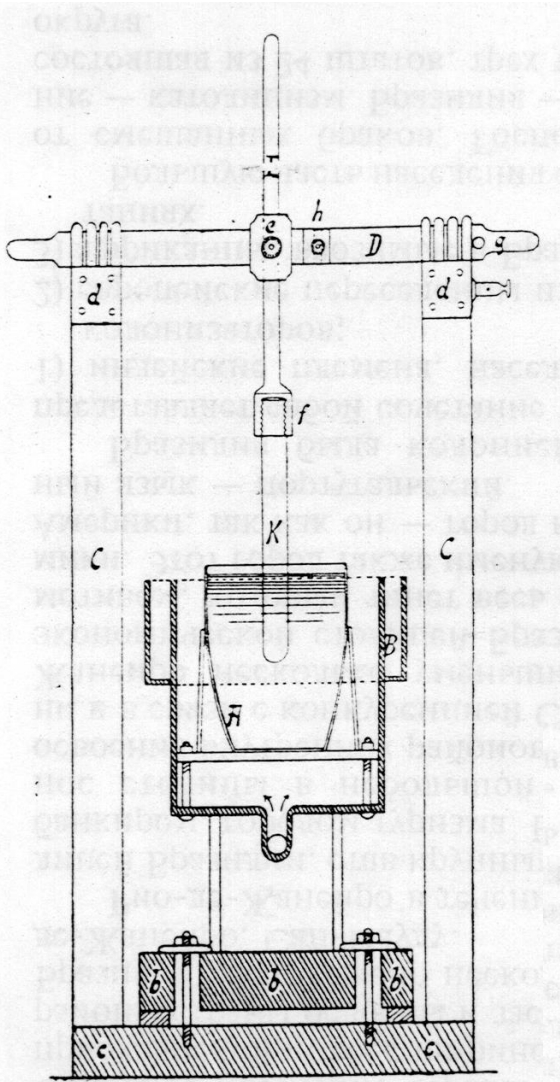
OSTWALD: Handbuch physiko-chemischer Messungen. Leipzig 1893. — GRUNMACH: Lehrbuch der magnetischen und elektrischen Maasseinheiten. Stuttgart 1895. — KOHLRAUSCH: Leitfaden der praktischen Physik. Leipzig 1896. — KITTLER: Handbuch der Elektrotechnik, Bd. I. Stuttgart 1892. — BENISCHKE: Elektrizität und Magnetismus. Berlin und München 1896. — GRAETZ: Die Elektrizität. Stuttgart 1897.

OSTWALD: Allgemeine Chemie Bd. II Theil I, zweites Buch, Cap. 3 bis 7. Leipzig 1893. — WIEDEMANN: Elektrizität Bd. I, A, Cap. III und Bd. II, Buch IV. Braunschweig 1894. — LE BLANC: Elektrochemie. Leipzig 1896. — LÜPKE: Grundzüge der wissenschaftlichen Elektrochemie. Berlin 1896.

OSTWALD: Allgemeine Chemie, Bd. II Theil I, zweites Buch Cap. 7 bis 9. Leipzig 1893. — WIEDEMANN: Elektrizität. Bd. I. A. Cap. 1. Braunschweig 1893. — LE BLANC: Elektrochemie. Leipzig 1896. — LÜPKE: Grundzüge der Elektrochemie. Berlin 1896.

NEUMANN: Analytische Elektrolyse. Halle 1897. — CLASSEN: Quantitative Analyse durch Elektrolyse. Berlin 1897. — SMITH: Elektrochemische Analyse, deutsch von EBELING, Berlin 1895.

Трехэлектродные ячейки, капилляр Луггина

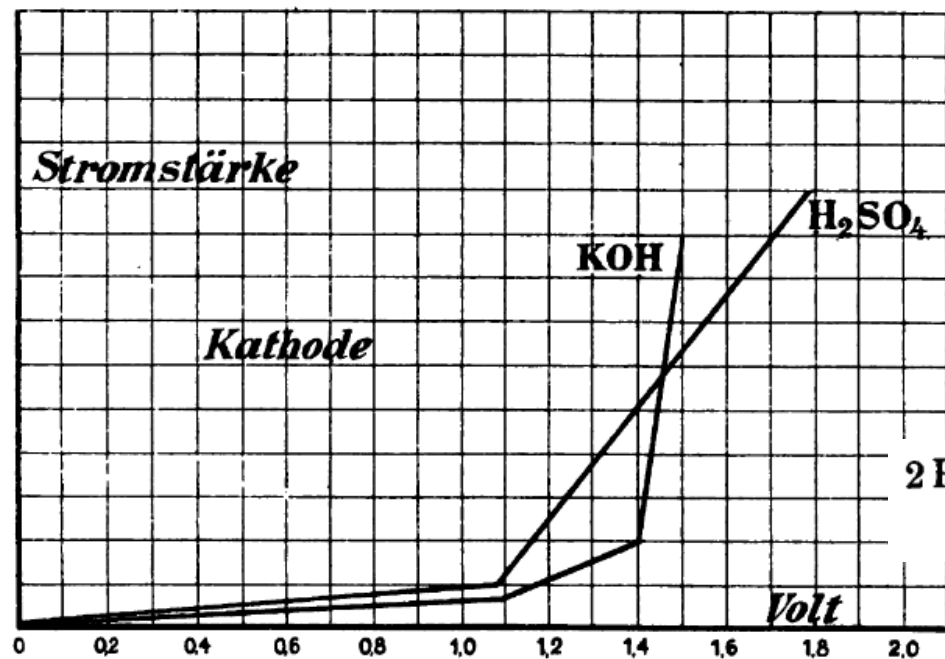
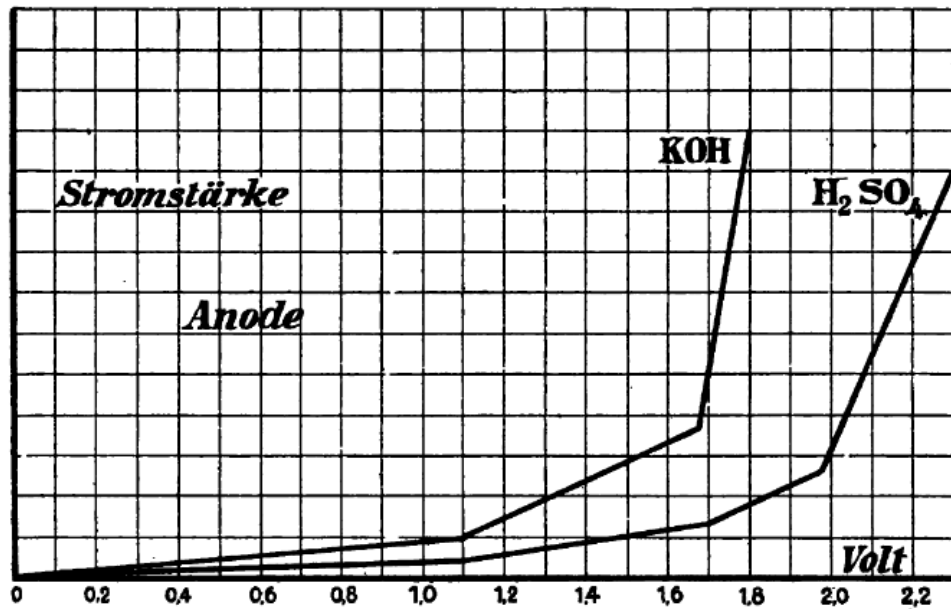


I. Potentialsprünge von Metallen gegen $\frac{1}{2}$ n. Lösungen ihrer Salze.

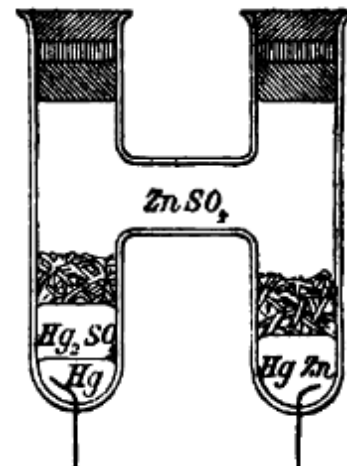
Metall	Sulfat	Chlorid	Nitrat	Acetat
Magnesium	+ 1,239	+ 1,231	+ 1,060	+ 1,240
Aluminium	+ 1,040	+ 1,015	+ 0,775	—
Mangan	+ 0,815	+ 0,824	+ 0,560	—
Zink	+ 0,524	+ 0,503	+ 0,473	+ 0,522
Cadmium	+ 0,162	+ 0,174	+ 0,122	—
Thallium	+ 0,114	+ 0,151	+ 0,112	—
Eisen	+ 0,093	+ 0,087	—	—
Kobalt	— 0,019	— 0,015	— 0,078	— 0,004
Nickel	— 0,022	— 0,020	— 0,060	—
Blei	—	— 0,095	— 0,115	— 0,079
Wasserstoff	— 0,238	— 0,249	—	— 0,150
Wismut	— 0,490	— 0,315	— 0,500	—
Arsen	—	— 0,550	—	—
Antimon	—	— 0,376	—	—
Zinn	—	— 0,085	—	—
Kupfer	— 0,515	—	— 0,615	— 0,580
Quecksilber	— 0,980	—	— 1,028	—
Silber	— 0,974	—	— 1,055	— 0,991
Palladium	—	— 1,066	—	—
Platin	—	— 1,140	—	—
Gold	—	— 1,356	—	—

Шкала потенциалов перевернута!
(так был введен знак Оствальдом)

$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	— 0,794
KFe_2 Oxalat	— 0,846
$(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)$ alkalisch	— 0,886
J_2, KJ	— 0,888
(HNO_3)	— 0,95
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	— 0,982
$(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)$ sauer	— 1,021
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	— 1,062
(H_2O_2) sauer	— 1,078
KNO_3	— 1,137
$\text{Cl}_2 \cdot \text{KOH}$	— 1,186
(6%ige HNO_3)	— 1,23
FeCl_3	— 1,238
HNO_3	— 1,257
HClO_4	— 1,267
$\text{Br} \cdot \text{KOH}$	— 1,315
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	— 1,397
HClO_3	— 1,416
$\text{Br}_2 \cdot \text{KBr}$	— 1,425
$(\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4)$	— 1,440
KJO_3	— 1,489
(95%ige HNO_3)	— 1,52
$\text{MnO}_2 \cdot \text{KCl}$	— 1,628
$\text{Cl}_2 \cdot \text{KCl}$	— 1,666
KMnO_4	— 1,763

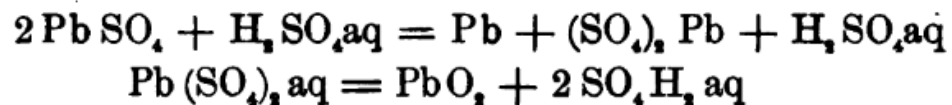


Стабильные цепи
(элементы Вестона
по-прежнему
востребованы и
сейчас)

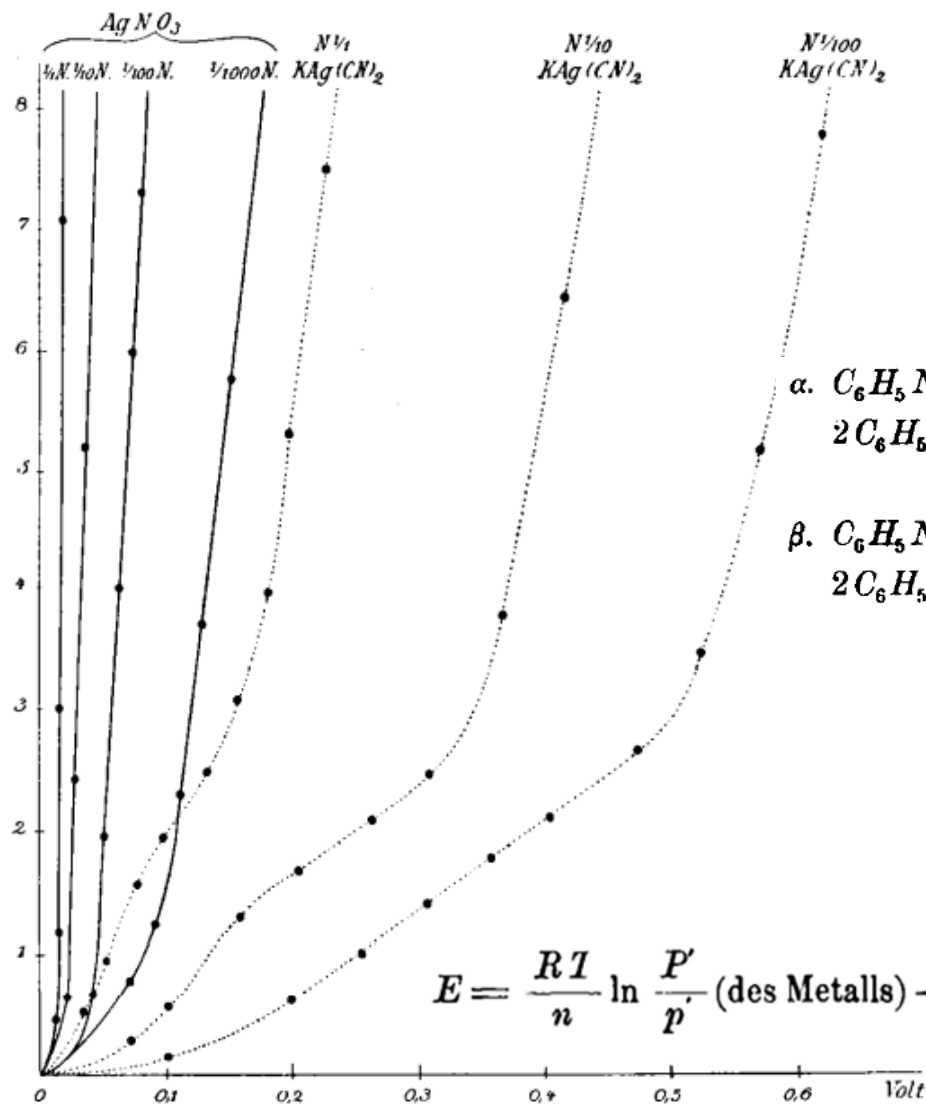


Hg / Hg₂SO₄ ZnSO₄ / Zn (Clark),
 Hg / Hg₂SO₄ CdSO₄ / Cd (Weston),
 Hg / HgO ZnSO₄ / Zn (Gouy),
 Hg / Hg₂Cl₂ Cl₂ / Zn / Zn (Helmholtz).

Реакции в свинцовом аккумуляторе



Перенапряжение

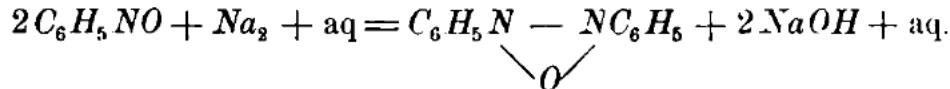
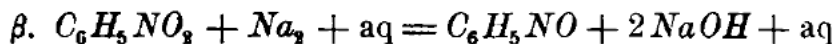
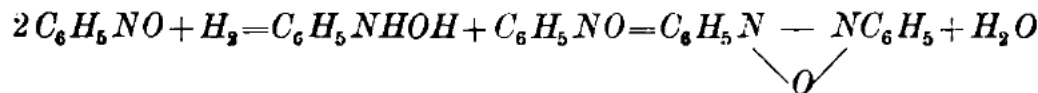
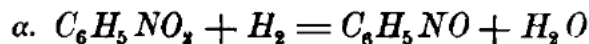


Экспоненциальные зависимости

$$\epsilon n F = RT \ln \frac{P}{p}$$



$$\epsilon n \dot{F} = RT \ln \frac{C_R}{c_R}$$



$$\epsilon = 0.0290 \log^{10} \frac{I}{Ca} - \text{konst.}$$

$$E = \frac{RI}{n} \ln \frac{P'}{p'} (\text{des Metalls}) - RT \ln \frac{P}{p} (\text{des H})$$

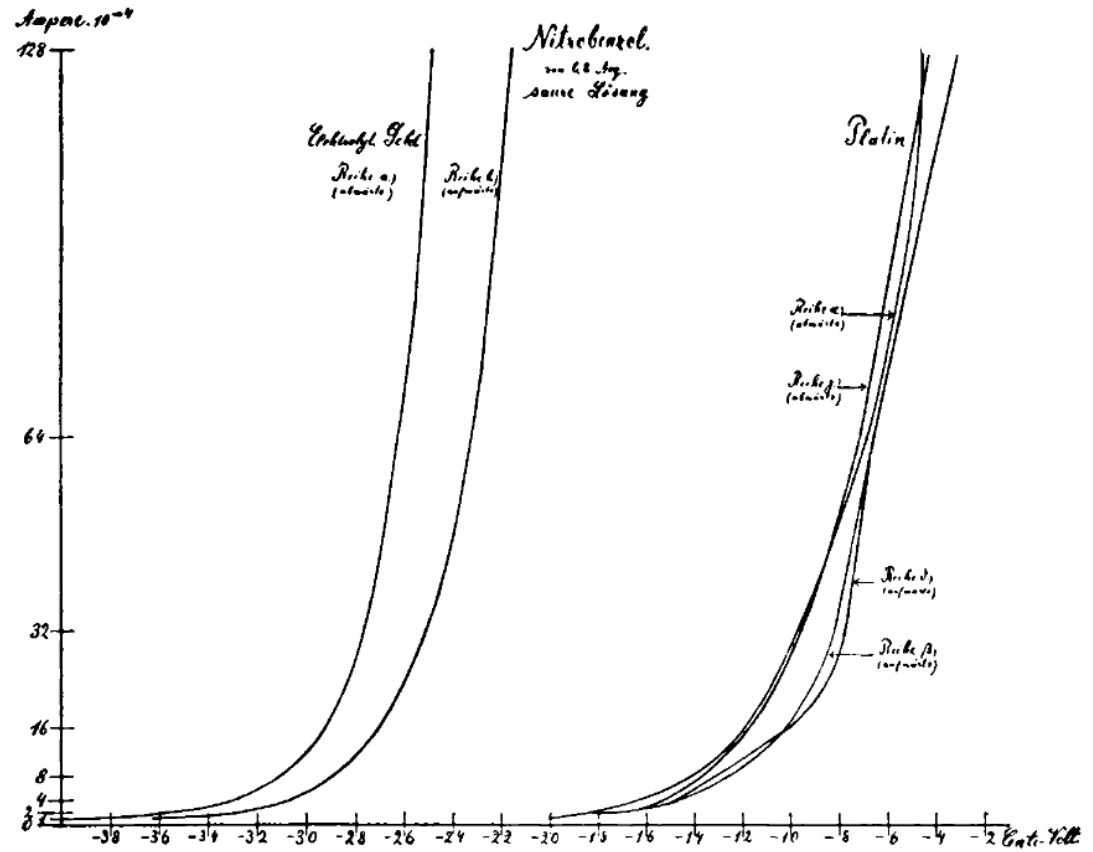
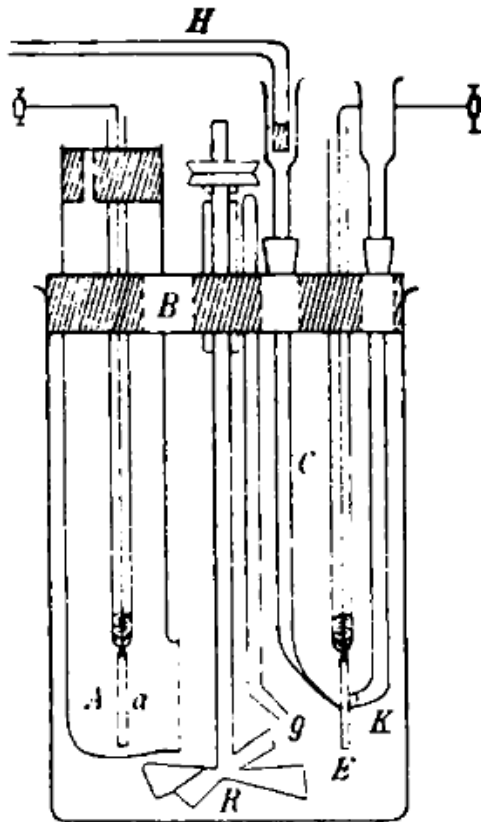
Verhalten Funktionen von der Form:

$$1. E = k \log J \pm K.$$

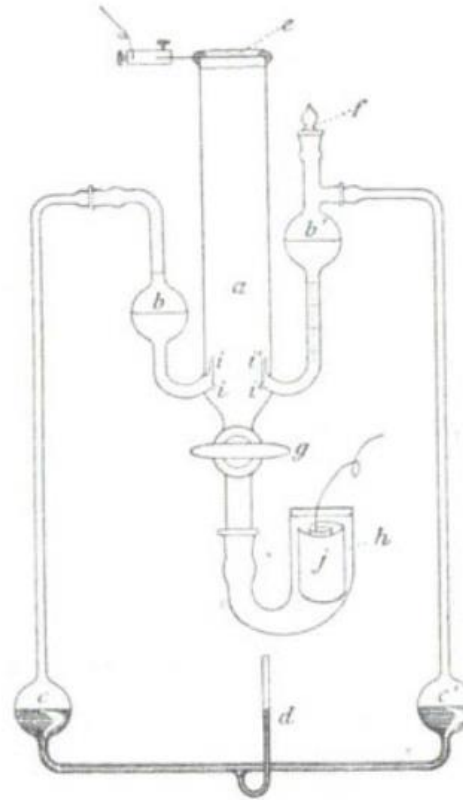
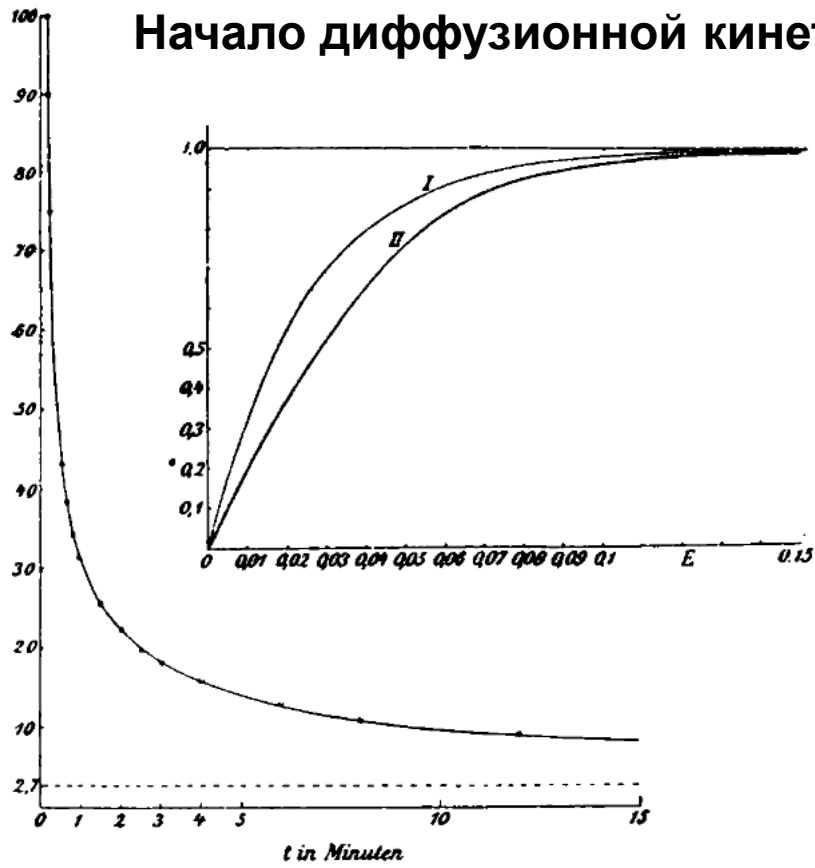
$$2. E = k \log (J \pm \alpha) \pm K,$$

bezw.:

wo E die elektromotorische Kraft (Elektrodenpotential), J die Stromstärke bedeutet, während k , K und α Konstanten sind

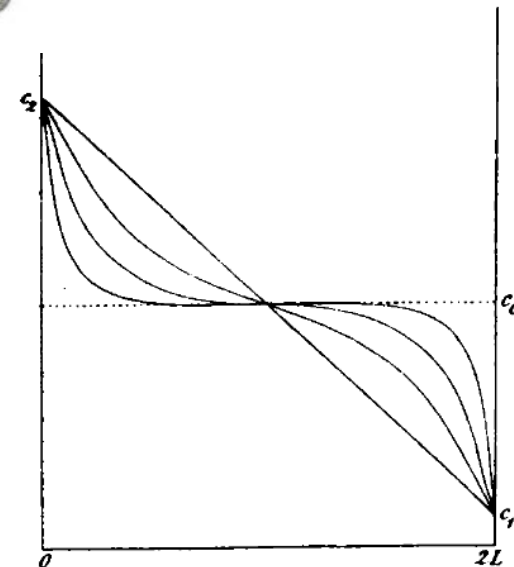


Начало диффузионной кинетики



Frederick Gardner Cottrell
(1877-1948)

$$I = -nFq(c_0 - c_1) \sqrt{\frac{k}{\pi t}}$$



Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung.

Von
Julius Tafel.

(Mit 15 Figuren im Text.)

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Oktober 1904.



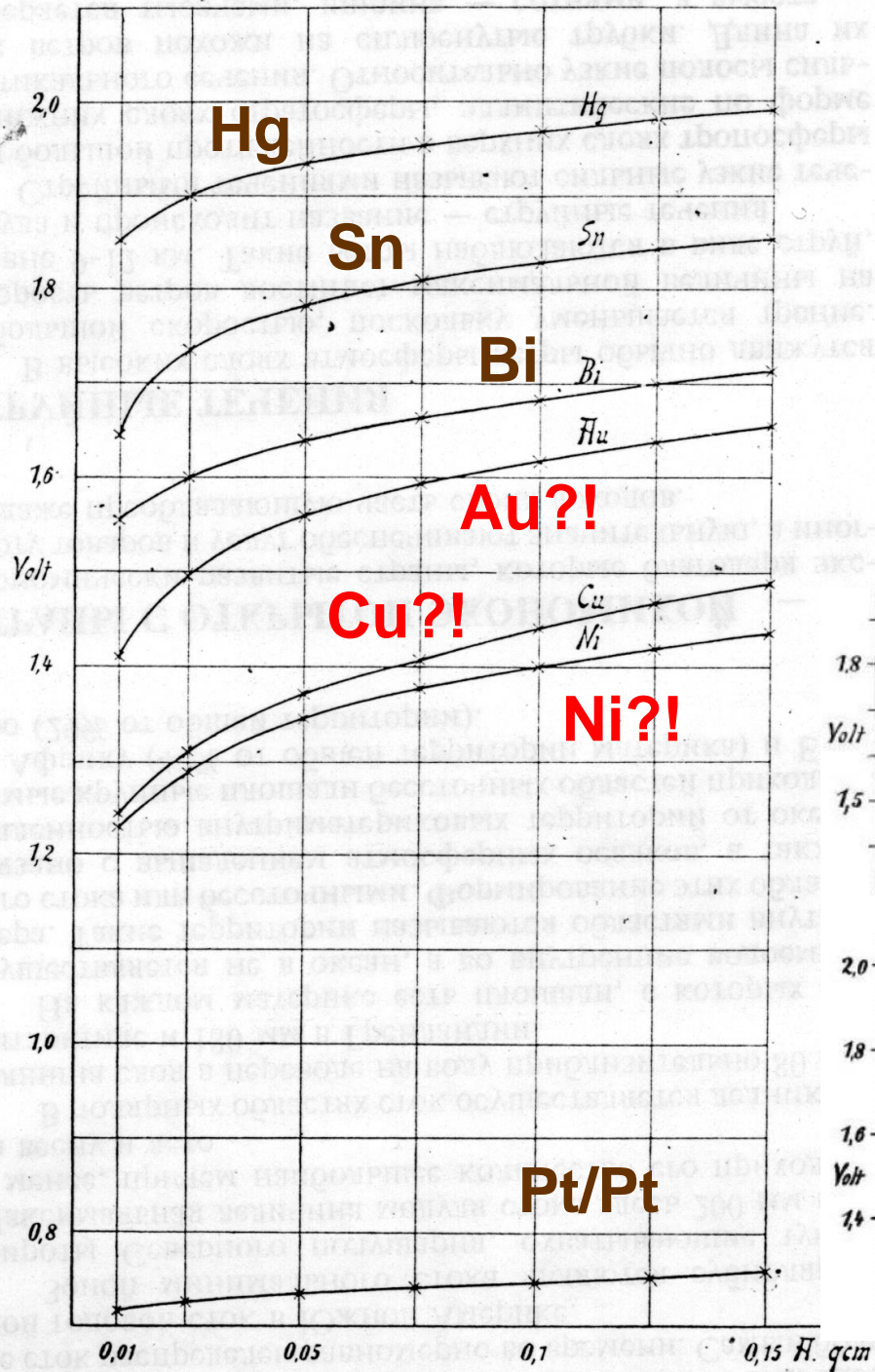
Julius Tafel
1862-1918

Z. Phys. Chem. 50 (1905) 641-712

11. An Quecksilber (und annähernd auch an Blei und Kadmium) wurde für die Abhängigkeit des Kathodenpotentials ε von der Stromdichte J die Gleichung:

$$\varepsilon = a + b \log J$$

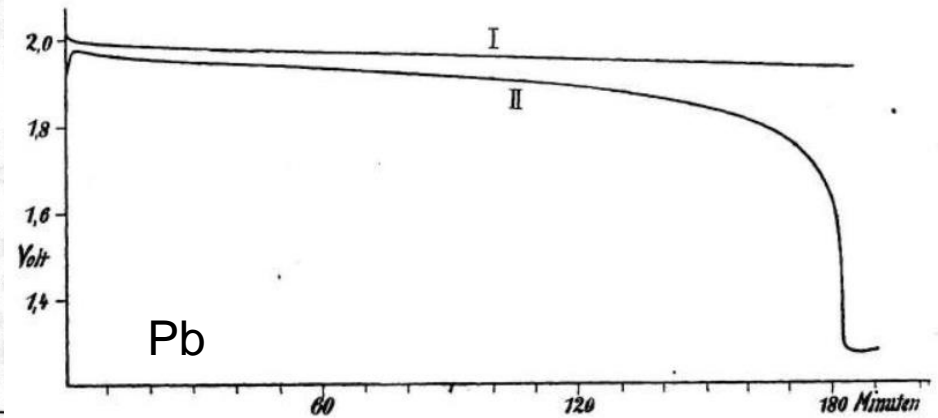
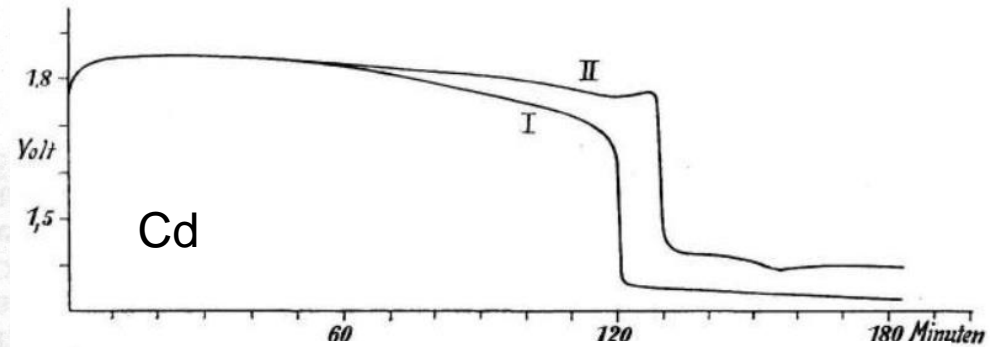
bestätigt gefunden, worin a und b Konstante sind. Der Wert für b fand sich bei 12° zu 0.107.

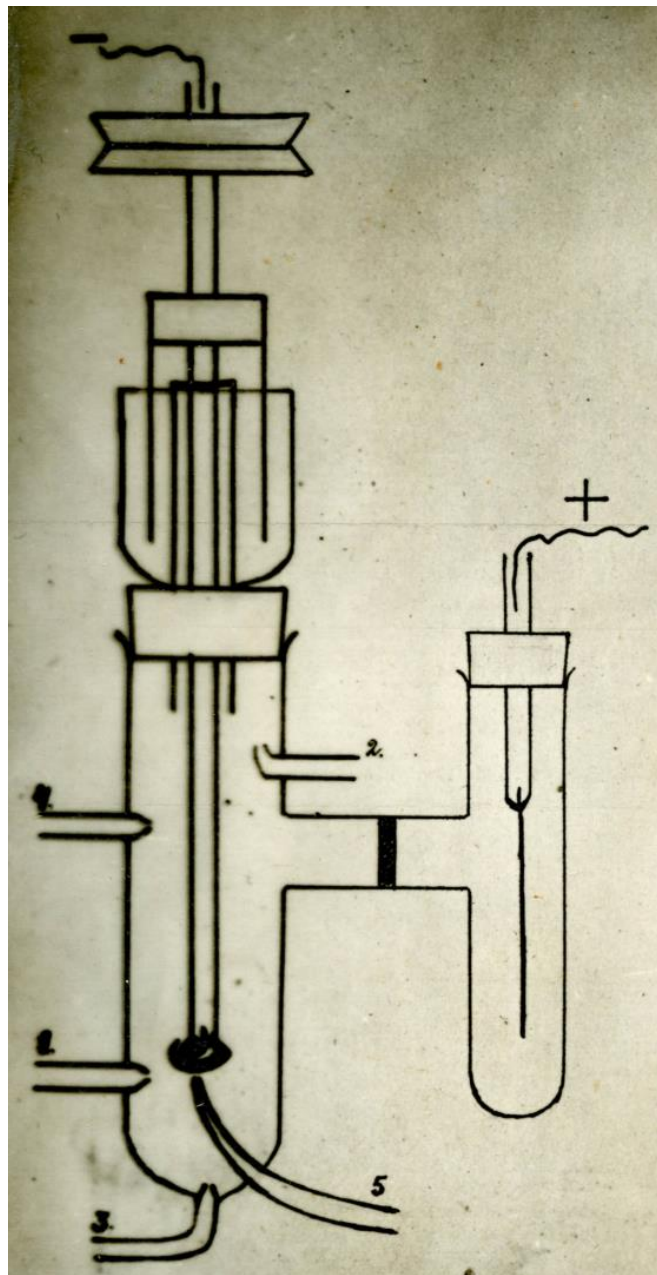


$$-\frac{dc_H}{dt} = kc_H^n$$

$$E = R \cdot T \ln \frac{c_H}{C_H}$$

$$\varepsilon = \frac{0.0002 \cdot T}{n} \log I + a$$





- А - аккумуляторная батарея
 R - реостат
 V - вольтметр
 М.А - миллиамперметр
 Galv - Гальванометр
 W - нормальный элемент Вестона
 В.Э. - вспомогательный каломельный электрод
 К.М.Р. - Коммутатор
 g - включение Гальванометра
 M - " измерительной цепи
 P " поляризующего тока.

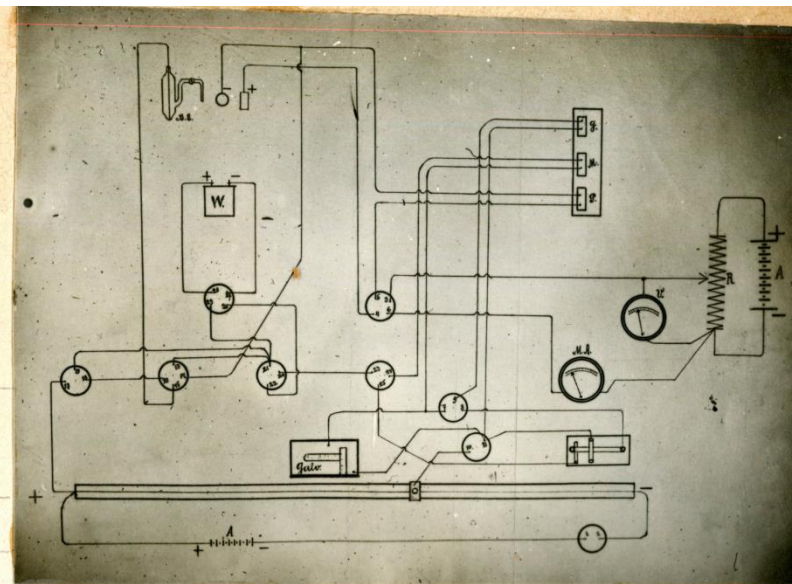


Рис. 2.

Эксперименты в лаборатории Шпитальского в МГУ

Практикум Шпитальского по физической химии и Электрохимии – с 1907; его курс «Специальные Научные работы в области катализа и электрохимии» - с 1914

F. Haber, A. Moser, Das Generatorgas-
und das Kohlenelement,
Z. Elektrochemie 11 (1905) 593–609

A. Moser, F. Haber, Die elektrolytischen Prozesse
B. der organischen Chemie.
Halle a.S. : W. Knapp, **1910**.

A. Moser, N. Izgarischew, Beitrag zur Kenntnis der
Chemischen Wirkung der Stillen Elektrischen
Entladung. Z. Elektrochemie 16 (1910) 613-620



**Александр Эдмундович
Мозер**
(1879 – 1958)



Преподавал техническую
электрохимию в МГУ в
послереволюционные
годы

Устройство Мозера для исполнения
цветомузыки (музей Скрябина)



**Николай Алексеевич
Изгарышев**
(1884 – 1956)

РХТУ, МВТУ, ИФХ – российские
школы прикладной электрохимии
(коррозия, гальваника)

Адсорбция, в том числе
адсорбция электролитов



**Николай Алексеевич
Шилов**
(1872 – 1930)

Исследования в области электродных процессов. М., 1914.

Электрохимия и ее техническое применение. Изд. 2-е. Л., 1930.

Электрохимия цветных и благородных металлов. Л., 1933.

Курс теоретической электрохимии. М.; Л., 1951 (с С.В. Горбачёвым).