Элементы электрохимии
Уравнение Нернста
Химические источники тока

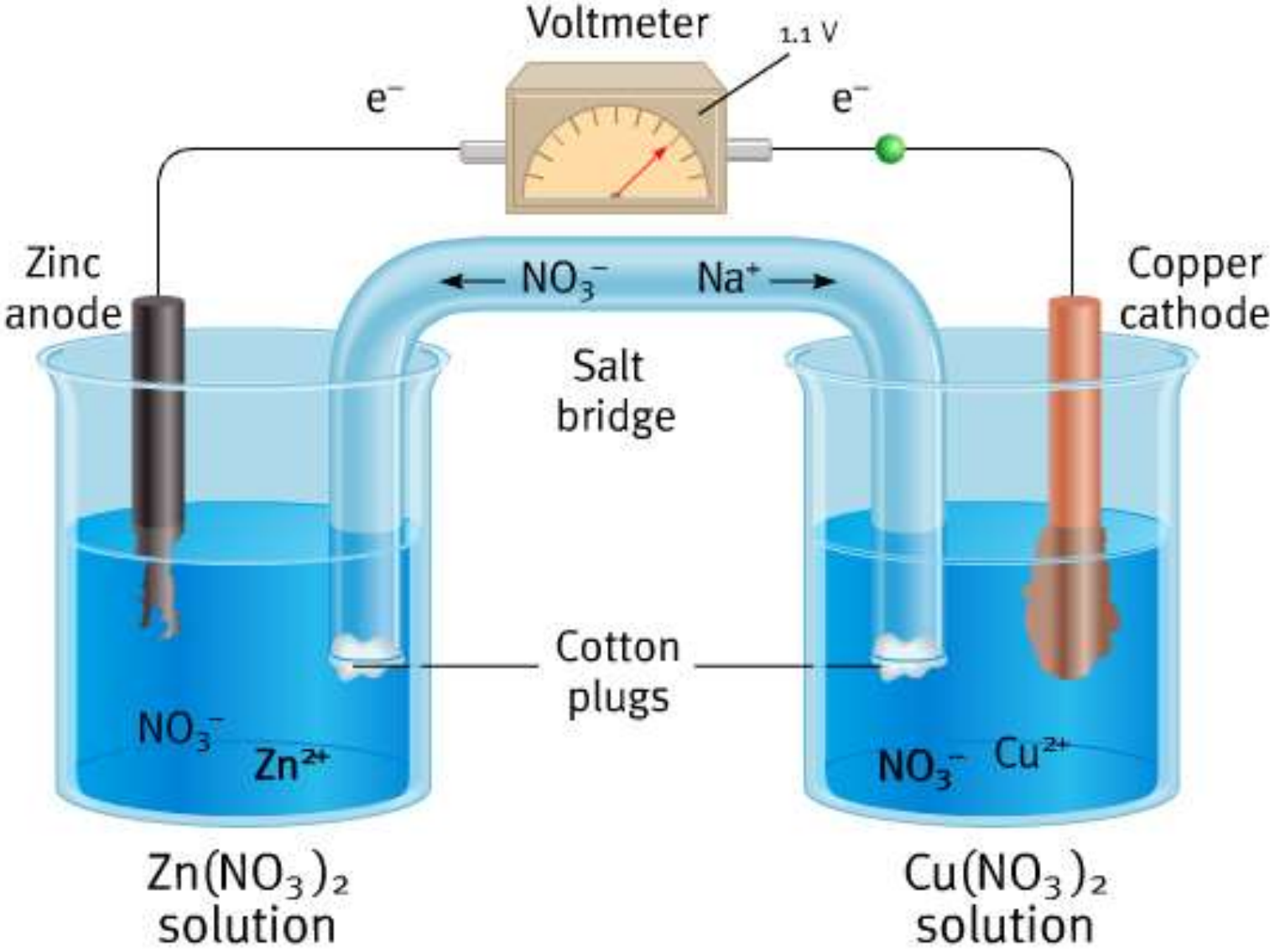
В.В.Загорский

Лекция курса

«Общая и неорганическая химия»

для 11-х классов СУНЦ

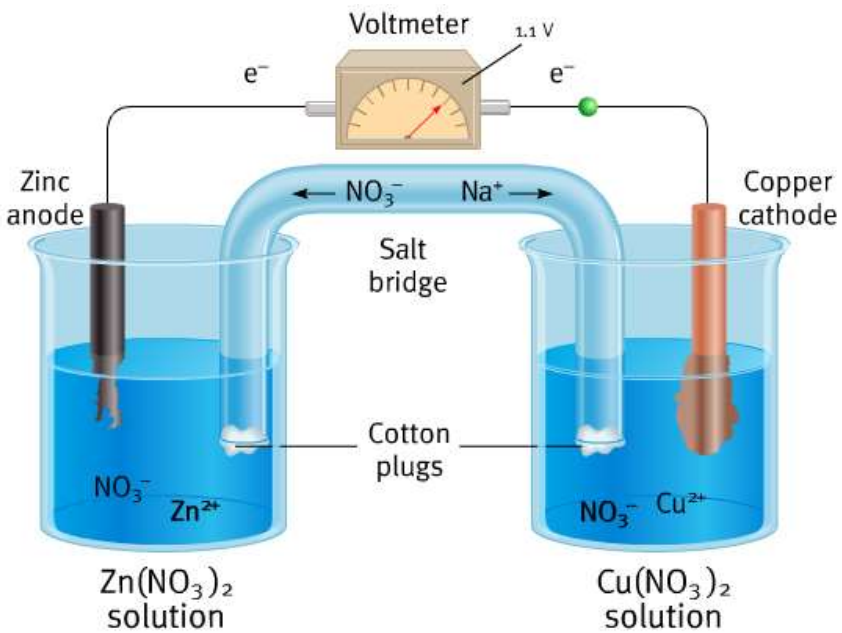
Уравнение Нернста (1)



$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/flash.mhtml

Уравнение Нернста (2)



Вальтер Фридрих Герман Нернст (1864-1941)

$$\mathbf{Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu}$$

Уравнение Гиббса:

(для твердых металлов активности равны 1)

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C(Zn^{2+})}{C(Cu^{2+})}$$

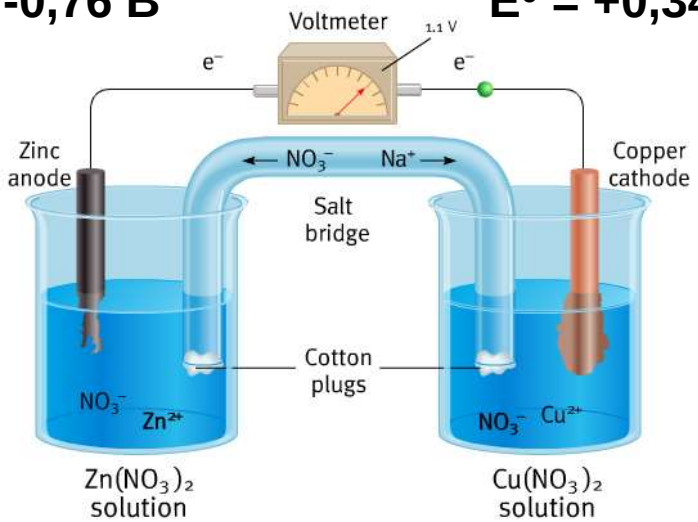
Энергия может быть выражена через электрические величины:

$$\Delta G = -nFE$$

Уравнение Нернста (3)

E^0 = -0,76 В

E^0 = +0,34 В



Вальтер Фридрих Герман Нернст (1864-1941)

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(Zn^{2+})}{C(Cu^{2+})}$$

n = 2

$$E = E^0 - \frac{0,058}{n} \lg \frac{C(Zn^{2+})}{C(Cu^{2+})}$$

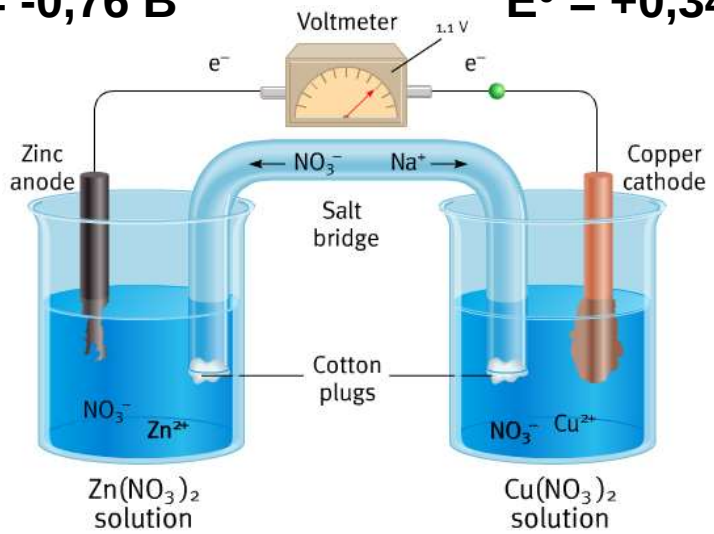
При стандартных концентрациях 1 М получим:

$$E = E^0_{окисл} - E^0_{восст} = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

Уравнение Нернста (4)

E^0 = -0,76 В

E^0 = +0,34 В



Вальтер Фридрих Герман Нернст (1864-1941)

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

Для цинкового электрода потенциал процесса $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$:

E^0 = -0,76 В

$$E = E^0 - \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{(Zn^{2+})} = E^0 + \frac{0,058}{2} \lg C(Zn^{2+})$$

При уменьшении концентрации **$C(Zn^{2+})$** потенциал становится более отрицательным (больше по модулю)

Уравнение Нернста (5)

Для процесса: $\mathbf{Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu}$

При стандартных концентрациях 1 М получим:

$$\mathbf{E = E^0_{окисл} - E^0_{восст} = +0{,}34 – (-0{,}76) = 1{,}1\ В}$$

Для двух <u>водородных</u> электродов:

$$\mathbf{E = E_2 - E_1 = (0{,}058/n)lg([H^+]_2/[H^+]_1) = 0{,}058\ lg([H^+]_2/[H^+]_1)}$$

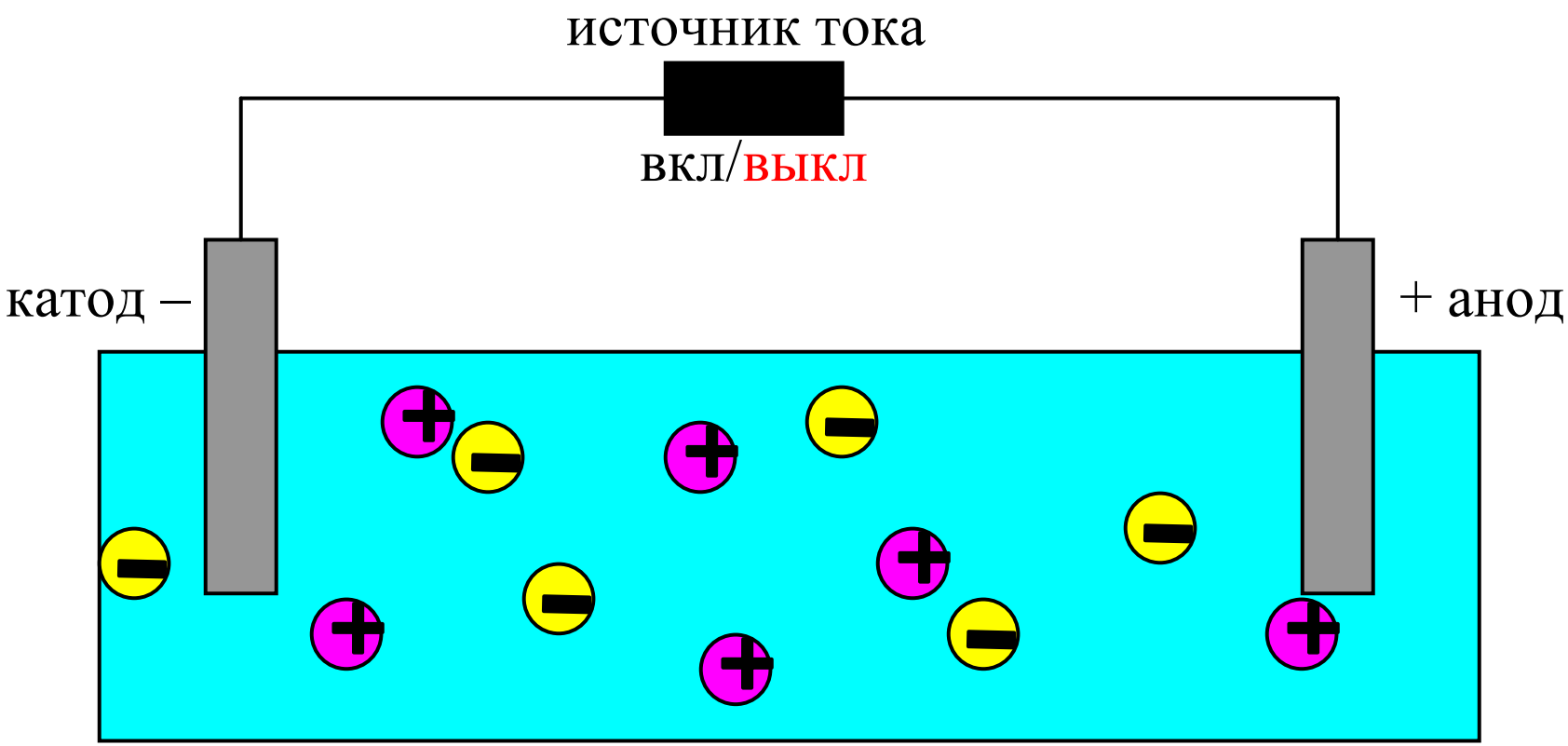
Если для одного из электродов $\mathbf{[H^+]_1 = 1\ M}$

(стандартный раствор), получим:

$$\mathbf{E = 0{,}058\ lg[H^+]_2 \text{ или } E = -\ 0{,}058\ pH}$$

Электролиз

- – это ОВ процесс, протекающий при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита.



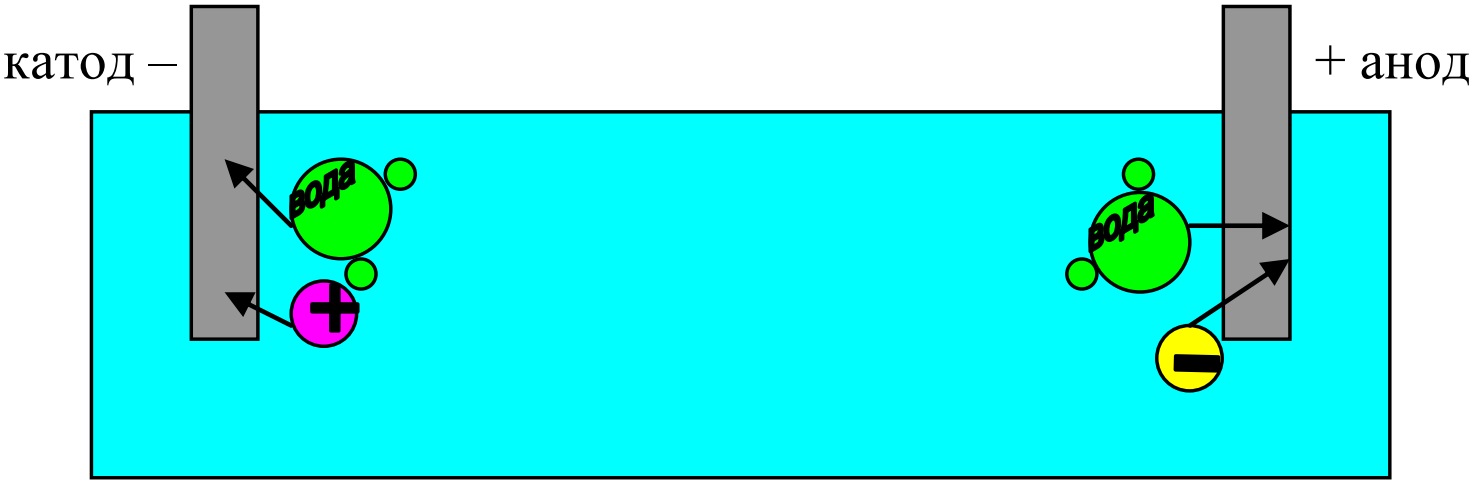
Электролиз растворов (вода)

- Катод (-): $2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-$

  $M^{n+} + ne^- = M$

- Анод (+): $2H_2O – 4e^- = O_2\uparrow + 4H^+$

  $A^{m-} – me^- = A$



Электролиз растворов

Катод (-)

Li K Ba Ca Na Mg Al	Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb	(H) Cu Hg Ag Pt Au
$2\ H_2O + 2\ e^- =$ $= H_2\uparrow + 2\ OH^-$	$M^{n+} + ne^- = M$ $2\ H_2O + 2\ e^- = H_2\uparrow + 2\ OH^-$	$M^{n+} + ne^- = M$

Анод (+)

I^- Br^- Cl^- S^{2-} (OH^-)	SO_4^{2-} NO_3^- (и др. кислородсодержащие) F^-
$A^{m-} - me^- = A$ $2\ Br^- - 2e^- = Br_2$	$2\ H_2O – 4e^- = O_2\uparrow + 4\ H^+$

органические кислоты: $2\ RCOO^- - 2e^- = R\text{-}R + 2\ CO_2$

Законы электролиза

На катоде в **водном растворе** выделяются:

все металлы правее Н, а также металлы от свинца до цинка

вместо металлов от лития до алюминия выделяется водород

На аноде **НЕ** разряжаются F^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-} -

вместо них выделяется кислород ;

из Cl^-, Br^-, I^- выделяются галогены;

Органические кислоты: $2\ RCOO^- - 2e^- = R\text{-}R + 2\ CO_2$

Законы электролиза

$$CuSO_4 + H_2O \rightarrow Cu + H_2SO_4 + ½\ O_2$$

$$Cu^{2+} + 2\ e = Cu$$

$$2\ OH^- - 2\ e = H_2O + ½\ O_2$$

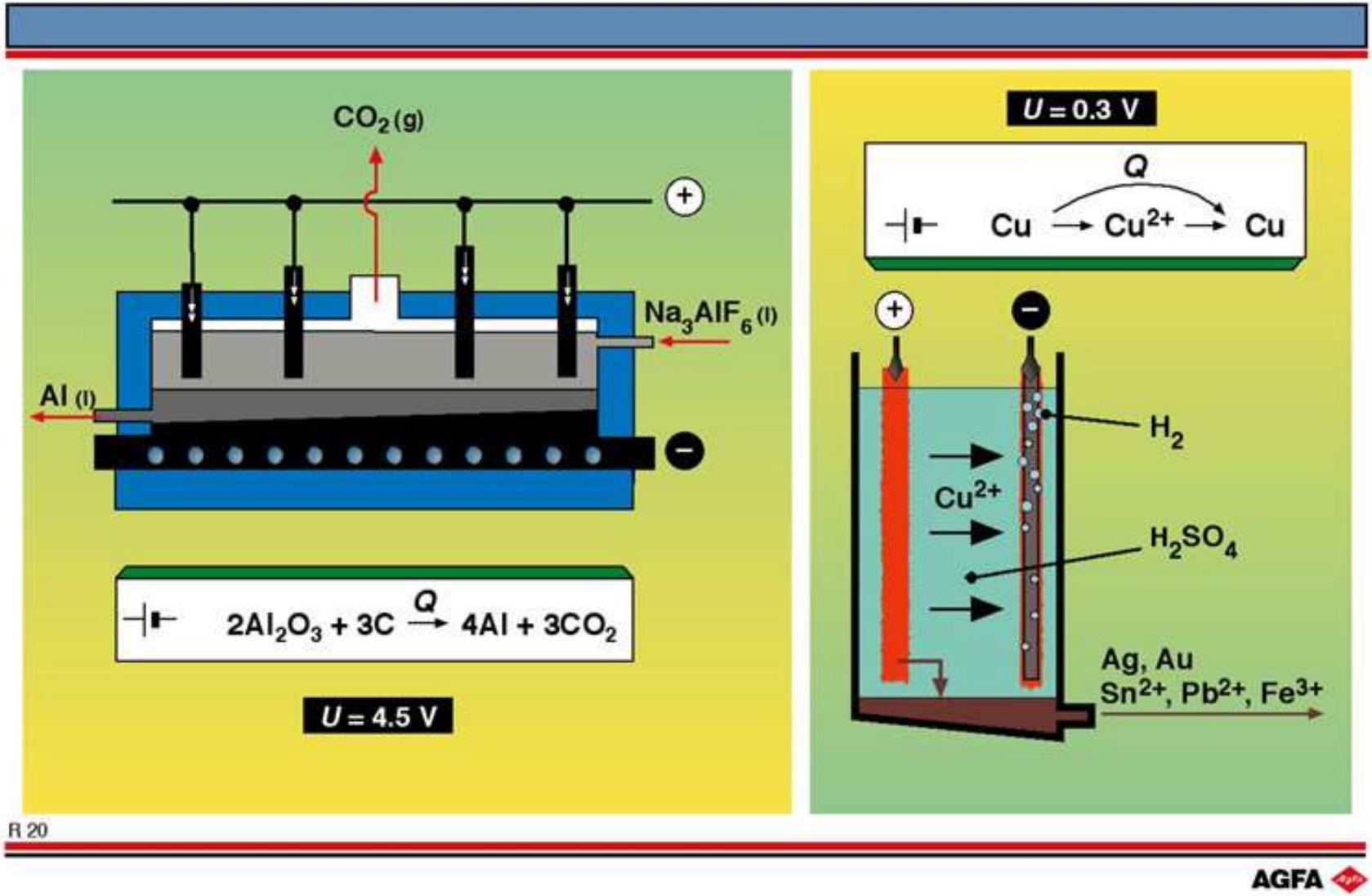
на выделение 32 г меди (разряд 1/2 моль от Cu^{2+}) нужно

96500 Кл = 26,8 А*ч **1 Кл = 1А*1с**

Закон Фарадея: $$\nu = \frac{m}{M} = \frac{It}{nF}$$

m – масса вещества, выделившегося на электроде,
ν - количество вещества (моль),
M – молярная масса,
I – сила тока в амперах,
t – время в секундах,
n – число электронов, участвующих в электродном процессе,
F – число Фарадея = 96500 Кл/моль

Электролиз в промышленности



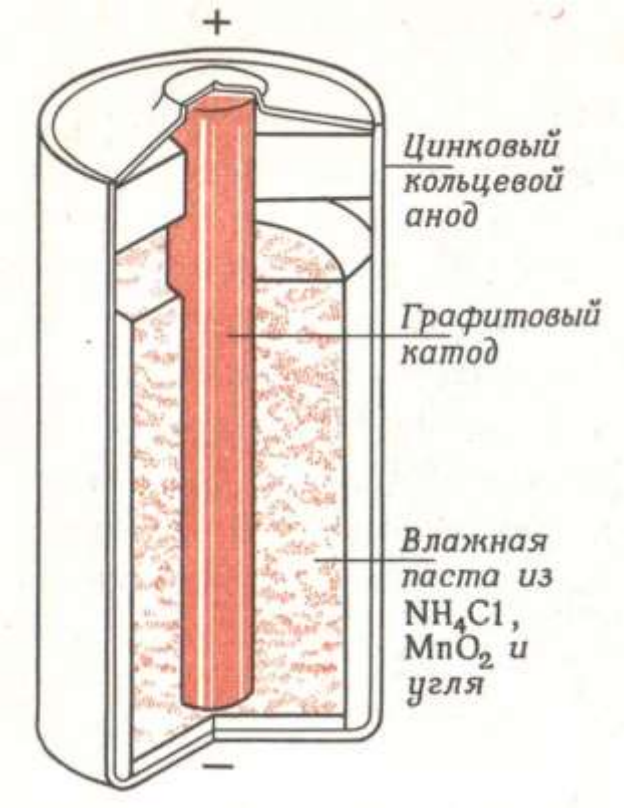
CD: IUPAC DIDAC project - 2003 Agfa-Gevaert N.V.
http://www.iupac.org/didac/index.html

Химические источники тока

Элемент **Лекланше**
(Ж.Лекланше, 1865 г.):

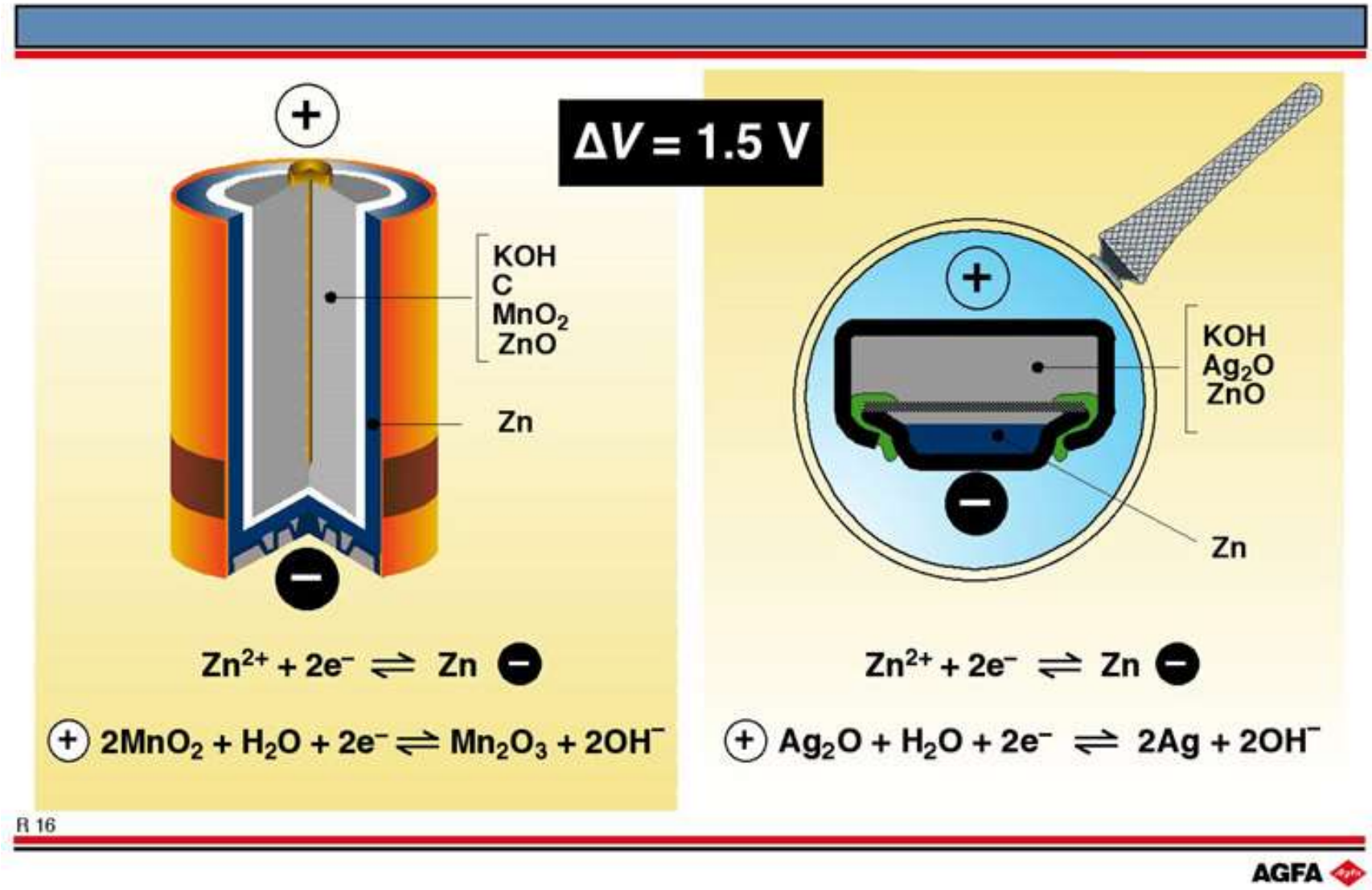
Электролит – паста с NH_4Cl
Свежий от 1,55 до 1,85 В
(-)Zn| NH_4Cl, $ZnCl_2$ |MnO_2 (+)

$$2\ MnO_2 + 2\ NH_4Cl + Zn =$$
$$= 2\ MnOOH + Zn(NH_3)_2Cl_2 + H_2O$$



Элемент Лекланше - гальванический элемент, изобретённый Жоржем Лекланше в 1865 г (G. Leclanche; 1839 - 1882)

Химические источники тока



CD: IUPAC DIDAC project - 2003 Agfa-Gevaert N.V.
http://www.iupac.org/didac/index.html

Химические источники тока

Элемент Лекланше (Ж.Лекланше, 1865 г.):

Электролит – крахмальная паста с NH_4Cl

(-)Zn| NH_4Cl, $ZnCl_2$ |MnO_2 (+)

$$\mathbf{2\ MnO_2 + 2\ NH_4Cl + Zn = 2\ MnOOH + Zn(NH_3)_2Cl_2 + H_2O}$$

Свежий от 1,55 до 1,85 В; емкость 30-50 Вт*ч/кг

"Щелочные" (Alkaline) Мировое производство 7-9 млрд штук в год

Электролит – KOH, ингибиторы

(-)Zn| KOH |MnO_2 (+)

$$\mathbf{2\ MnO_2 + Zn + H_2O = 2\ MnOOH + ZnO}$$

емкость 60-90 Вт*ч/кг

"Литиевые"

(-) Li | $LiClO_4$ в пропиленкарбонате | MnO_2 (+)

$$\mathbf{Li + MnO_2 = LiMnO_2}$$

(-) Li | $LiBF_4$ в гамма-бутиролактоне | $(CF_x)_n$ (+)

$$\mathbf{xn\ Li + (CF_x)_n = xn\ LiF + n\ C}$$

емкость 600-1200 Вт*ч/кг

Гастон Планте

Аккумулятор изобрел в 1859 г.
Гастон Планте (1834-1889) - французский физик и электротехник

Свинцовые аккумуляторы

$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2\uparrow$ ПР($PbSO_4$) = $2,5*10^{-8}$

$PbSO_4 + 2\ H_2O + PbSO_4 \rightarrow$

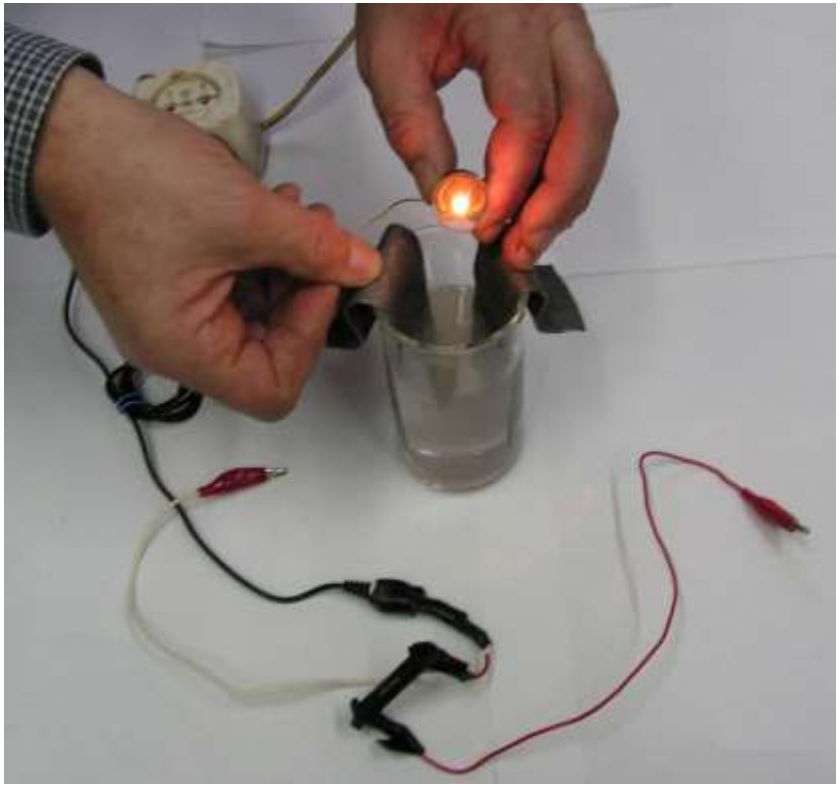
(+) (-) $\rightarrow PbO_2 + 2\ H_2SO_4 + Pb$

(+) (-)

e^-

Аккумулятор изобрел в 1859 г.
Гастон Планте (1834-1889) - французский физик и электротехник

Свинцовый аккумулятор



Свинцовые аккумуляторы

$$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2\uparrow$$

$$ПР(PbSO_4) = 2,5*10^{-8}$$

ЭДС мин. 2,1 В; зарядный ток = 1/10 емкости;

емкость 3-4 А*ч/кг

$$PbO_2 + 2H_2SO_4 + Pb \leftrightarrow PbSO_4 + 2H_2O + PbSO_4 \rightarrow$$

разряд

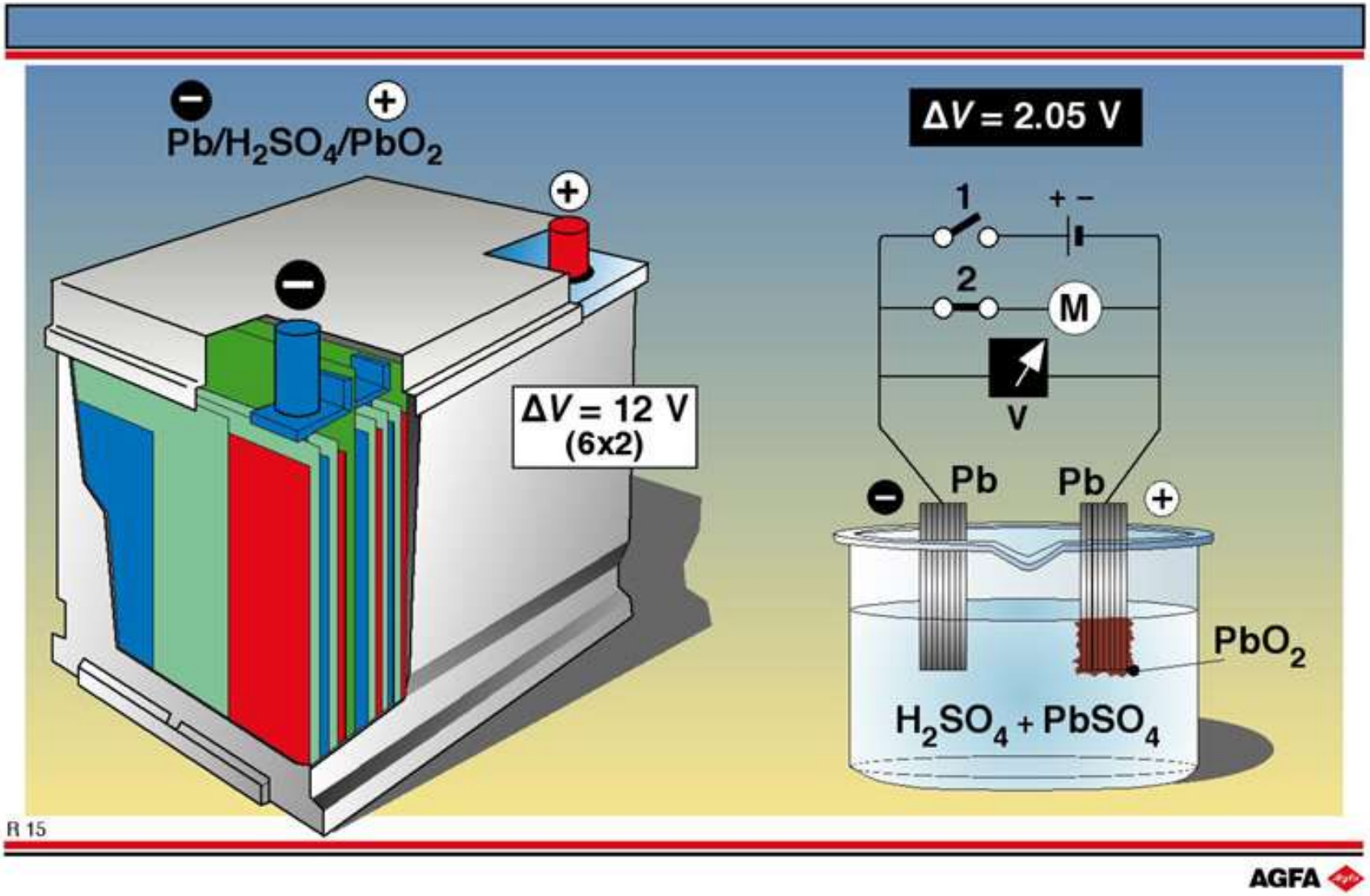
(+) **(-)**

100 млн. автомобильных аккумуляторов в год

2 млн. т. свинца (50% производства Pb)

Аккумулятор изобрел в 1859 г.
Гастон Планте (1834-1889) -
французский физик и электротехник

Свинцовые аккумуляторы



CD: IUPAC DIDAC project - 2003 Agfa-Gevaert N.V.
http://www.iupac.org/didac/index.html

АККУМУЛЯТОР MEDALIST В РАЗРЕЗЕ

Увеличенный срок работоспособности и хранения
Технология: Кальций-Кальций
Очень низкий саморазряд при хранение (до 18 месяцев)
Патентованная крышка аккумулятора с лабиринтом для конденсации паров электролита.
Встроенный индикатор уровня заряда-позволяет контролировать состояние аккумулятора.

Прочность и морозостойкость конструкции
Корпус аккумулятора изготовлен из морозостойкого ударного полипропилена.
Снабжен ребрами жесткости, предохраняющими так же и от случайных внешних ударов.

Отсутствие необходимости в обслуживание
За весь срок службы (6-7 лет), не нужно добавлять в аккумулятор воду, т. к. пластины не содержат сурьмы, а только кальций и крышка аккумулятора с лабиринтом для конденсата.

Увеличенный срок службы
Высокая антикоррозионная стойкость достигается изготовлением цельнотянутых решеток пластин методом холодной прокаткой из бруска толщиной 50 мм.

Дополнительная защита пластин
Нижняя кромка пластин обшита пластиковой тесьмой для защиты конвертора от повреждений

Надежность
Встроенные патентованные пористые сепараторы газа и жидкости предотвращают испарение и утечку электролита, защищает от открытого пламени.

Противоударная стойкость
Пластины с усиленными ушами, которые сдвинуты к средней части пластины-надежно закреплены к центральным перемычкам

Повышенная надежность
Сепараторы пластин изготовлены из микропористого полиэтилена.
Короткое замыкание полностью исключено.
Доступ ионам к пластинам свободен.

Аккумуляторы

Свинцовые: ЭДС мин. 2,1 В; зарядный ток = 1/10 емкости;
емкость 3-4 А*ч/кг

$$PbO_2 + 2\,H_2SO_4 + Pb \leftrightarrow PbSO_4 + 2\,H_2O + PbSO_4 \rightarrow \text{разряд}$$

(+) (-)

100 млн. автомобильных аккумуляторов в год –
2 млн. т. свинца (50% производства Pb)

Серебряно-цинковые: ЭДС мин. 1,5 В; зарядный ток = 1/10 емкости;
емкость 50-70 А*ч/кг

$$Ag_2O + KOH + Zn \leftrightarrow 2\,Ag + KOH + ZnO \rightarrow \text{разряд}$$

(+) (-)

Кадмиево-никелевые: ЭДС мин. 1,1 В; зарядный ток = 1/4 емкости;
емкость 3,5-8 А*ч/кг

$$2\,Ni(OH)_3 + KOH + Cd\,(Fe) \leftrightarrow 2\,Ni(OH)_2 + KOH + Cd(OH)_2 \rightarrow \text{разряд}$$

(+) (-)

Никель-гидридные: ЭДС мин. 1,2 В; зарядный ток = 1/10 емкости;
емкость 5-12 А*ч/кг

$$NiOOH + MH_{ab} \leftrightarrow Ni(OH)_2 + M \rightarrow \text{разряд}$$

(+) (-)

M: TiFe; $ZnMn_2$; Mg_2Ni; $LaNi_5$

Литий-ионные : ЭДС мин. 3,6 В; зарядный ток = 1/2-1/4 емкости
емкость 7-20 А*ч/кг

$$Li_{1-x}\,CoO_2 + CLi_x \leftrightarrow LiCoO_2 + C \rightarrow \text{разряд}$$

(+) (-)

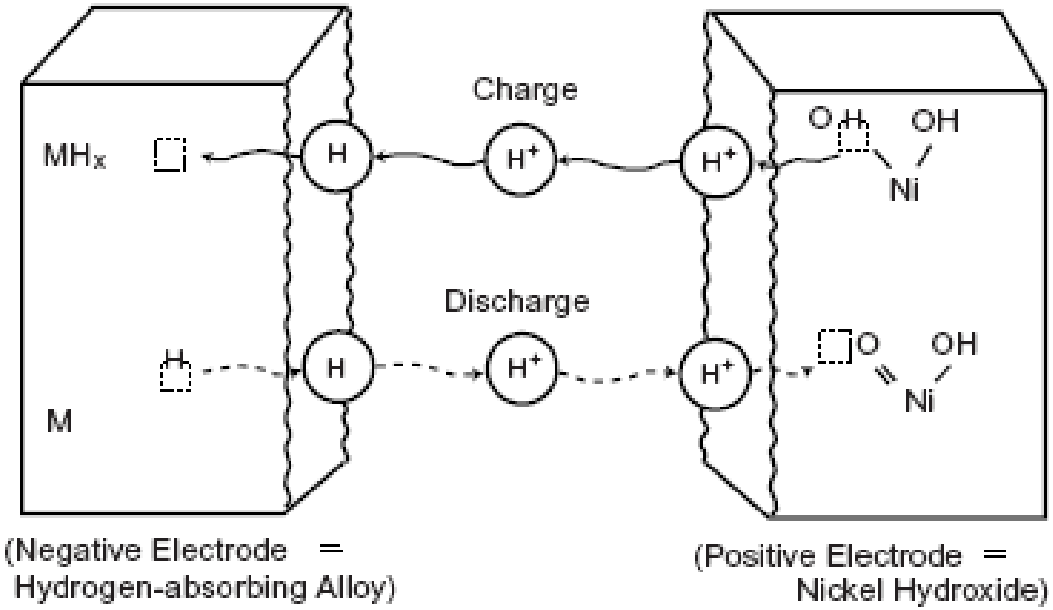
Никель-гидридные аккумуляторы

Positive electrode : $Ni(OH)_2 + OH^- \underset{\text{Discharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}} NiOOH + H_2O + e^-$

Negative electrode : $M + H_2O + e^- \underset{\text{Discharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}} MH_{ab} + OH^-$

Overall reaction : $Ni(OH)_2 + M \underset{\text{Discharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}} NiOOH + MH_{ab}$

(M : hydrogen-absorbing alloy; H_{ab} : absorbed hydrogen)



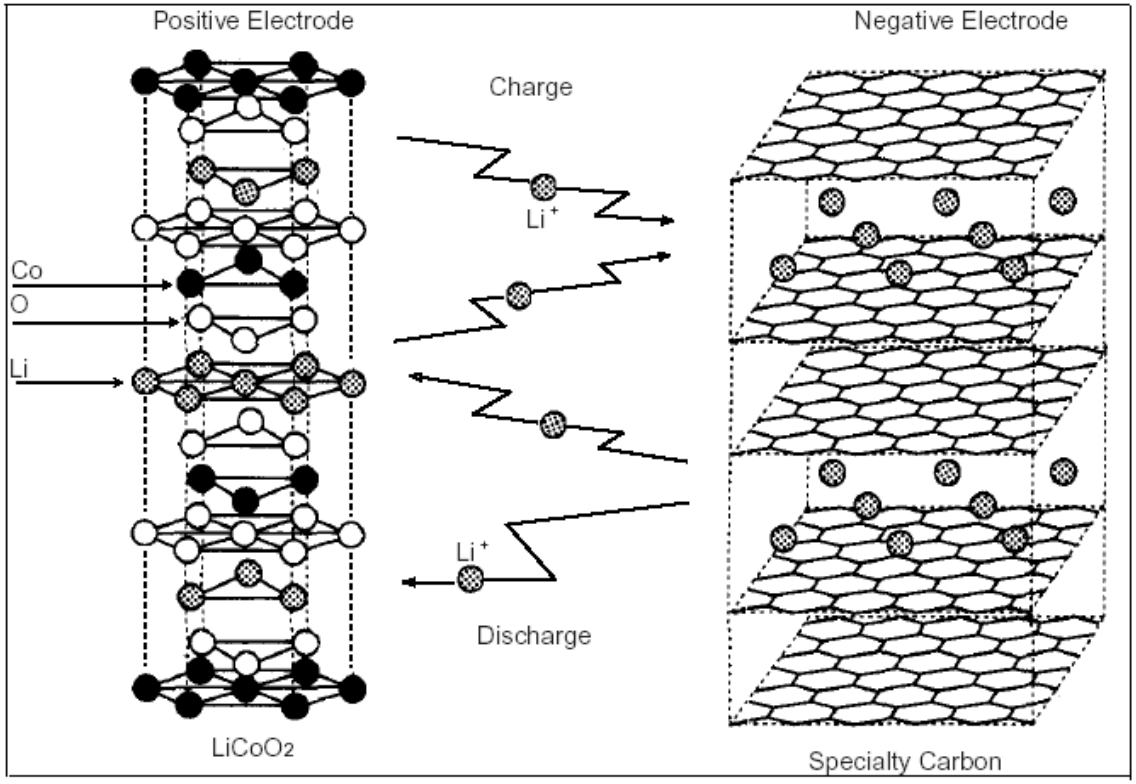
http://www.microservice.ru/manuals/Panasonic_NiMH_Overview.pdf

Литий-ионные аккумуляторы

Positive Electrode $LiCoO_2 \underset{\text{Discharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}\ CoO_2 + xLi^+ + xe^-$

Negative Electrode $C + xLi^+ + xe^- \underset{\text{Discharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}} CLix$

Battery as a Whole $LiCoO_2 + C \underset{\text{Discharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}\ CoO_2 + CLix$

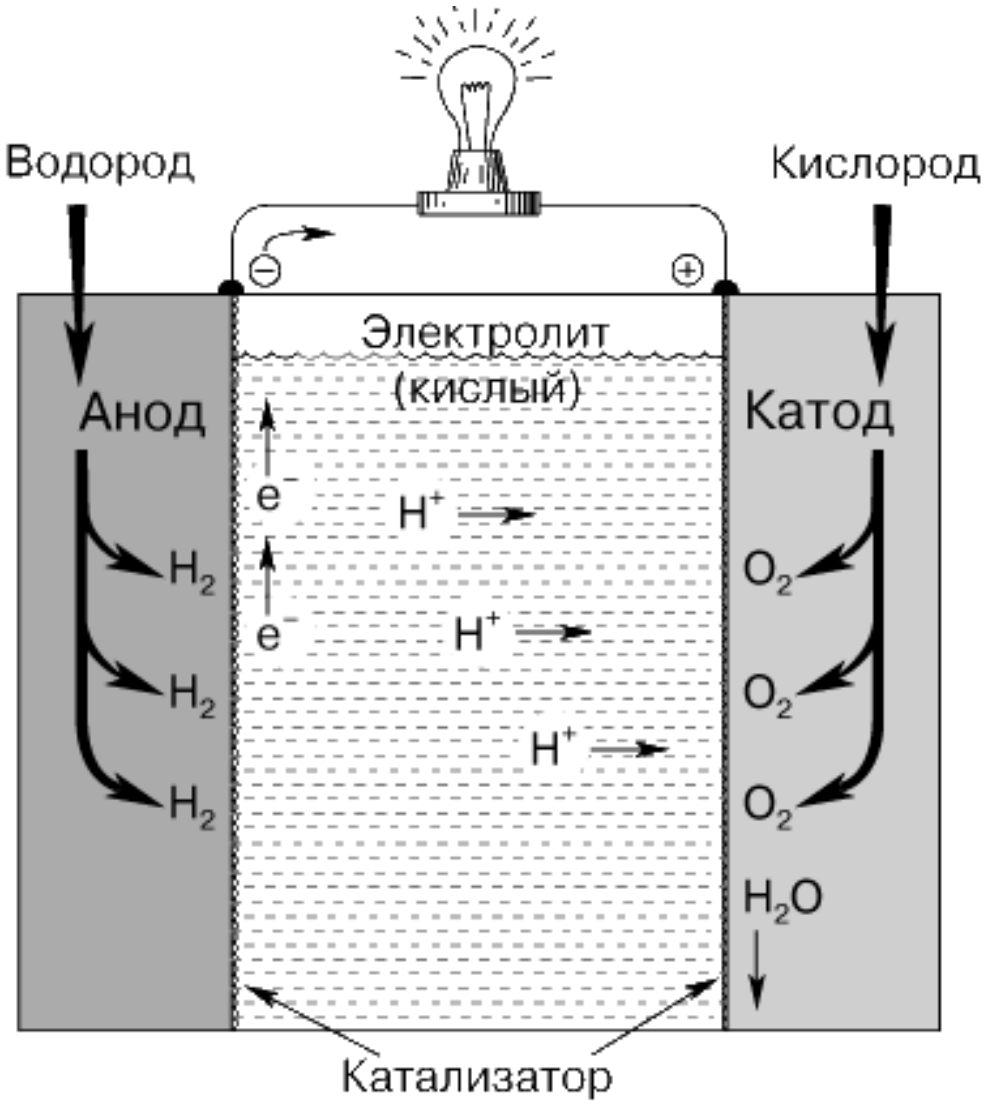


http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/images/pdf/Panasonic_LiIon_Overview.pdf

Литий-ионные аккумуляторы

Positive Electrode	$LiCoO_2$	$\underset{\text{Discharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}}$	$Li_{1-x}\ CoO_2 + xLi^+ + xe^-$
Negative Electrode	$C + xLi^+ + xe^-$	$\underset{\text{Discharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}}$	$CLix$
Battery as a Whole	$LiCoO_2 + C$	$\underset{\text{Discharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}}$	$Li_{1-x}\ CoO_2 + CLix$

Топливный элемент



электроокисление водорода (анод):

$$2\,H_2 + 4\,OH^- - 4\,e^- = 4\,H_2O$$

электровосстановление кислорода (катод):

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- = 4\,OH^-$$

Суммарно:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

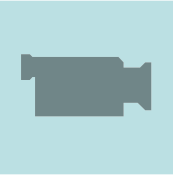
http://www.krugosvet.ru/articles/12/1001223/0003029G.htm

Водород-кислородный топливный элемент

http://www.chemicum.com/ru/ 01:58

Н-О-ветер

Н-О-свет



http://www.rbcdaily.ru/2008/02/19/cnews/322811

Водородный телефон

От Motorola и Angstrom Power

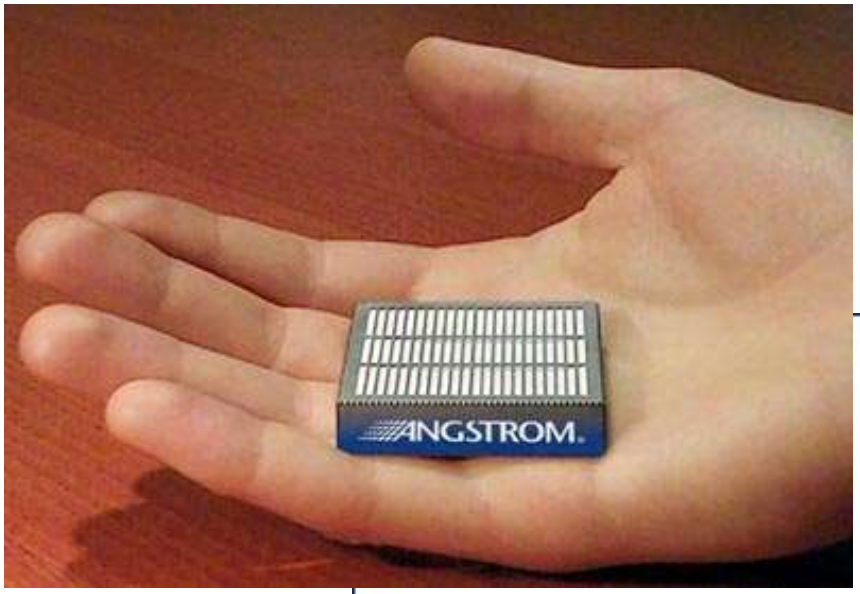
Альтернативные источники энергии сегодня будоражат умы не только автостроителей, но и разработчиков портативной электроники. В частности, Motorola объединила усилия с производителем топливных элементов Angstrom Power, создав прототип первого мобильника, работающего на водородном топливе.

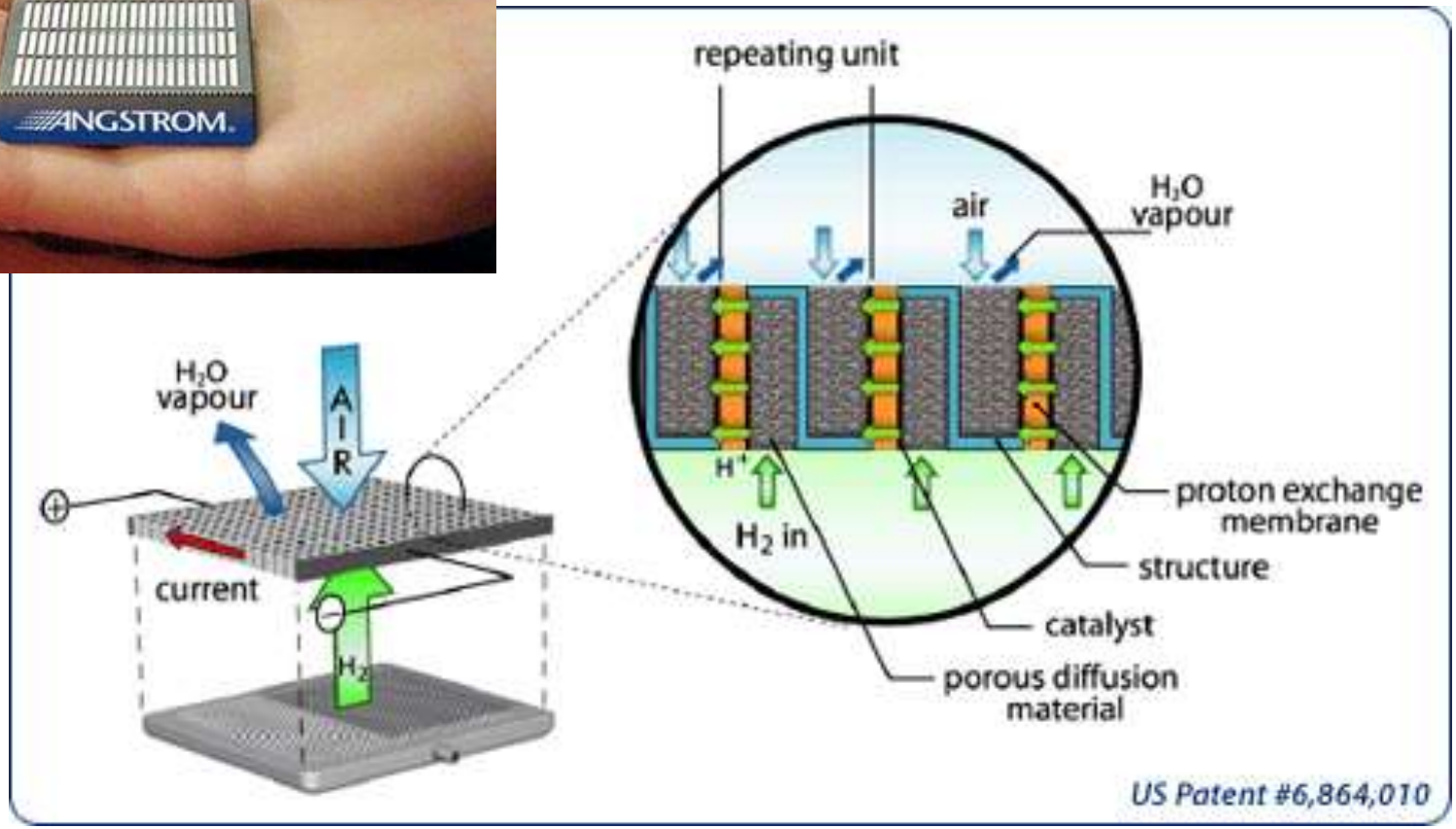
Как объяснил менеджер компании Angstrom Power Арон Левитц, водород производится путем «ломки» молекул воды, которая осуществляется в настольном устройстве, расщепляющем воду. Затем картридж с водородом вставляется в металлический корпус телефона. Когда же молекулы водорода проникнут через специальные мембраны и попадут в батарею, произойдет реакция, которая и обеспечит выработку энергии для функционирования аппарата.

Инженеры заявляют, что их разработка является первым в мире портативным устройством, работающим на водородном топливе. Кроме того, предыдущие попытки создать гаджет, использующий жидкое топливо, заканчивались тем, что инженеры вместо водорода заливали в «топливный бак» метанол. К примеру, Toshiba в прошлом году на выставке в Японии представила портативный телевизор, работающий на метаноле.
Но метанол еще нужно купить, в то время как вода всегда под рукой.

Водородный телефон

http://cifrovik.ru/publish/open_article/11048/





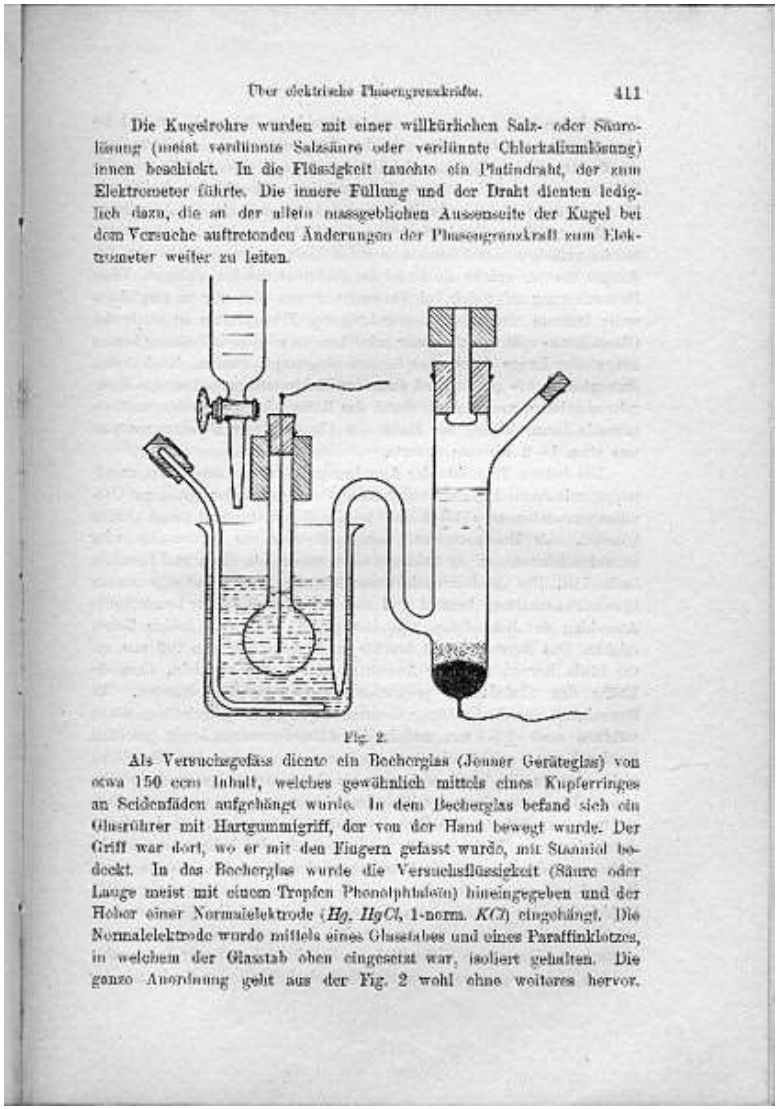
В лекции использованы модели из эл. учебника «Открытая химия 2.5»

(http://www.college.ru/chemistry/course/design/index.htm)

Стеклянный электрод для измерения pH

Измерение pH (история)

Фриц Габер (1868-1934)
фото 1918 г



Über elektrische Phasengrenzkräfte. 411

Die Kugelrohre wurden mit einer willkürlichen Salz- oder Säurelösung (meist verdünnte Salzsäure oder verdünnte Chlorkaliumlösung) innen beschickt. In die Flüssigkeit tauchte ein Platindraht, der zum Elektrometer führte. Die innere Füllung und der Draht dienten lediglich dazu, die an der allein massgeblichen Aussenseite der Kugel bei dem Versuche auftretenden Änderungen der Phasengrenzkraft zum Elektrometer weiter zu leiten.

Fig. 2.

Als Versuchsgefäss diente ein Becherglas (Jenaer Gerätegias) von etwa 150 ccm Inhalt, welches gewöhnlich mittels eines Kupferringes an Seidenfäden aufgehängt wurde. In dem Becherglas befand sich ein Glasrührer mit Hartgummigriff, der von der Hand bewegt wurde. Der Griff war dort, wo er mit den Fingern gefasst wurde, mit Stanniol bedeckt. In das Becherglas wurde die Versuchsflüssigkeit (Säure oder Lauge meist mit einem Tropfen Phenolphthalein) hineingegeben und der Heber einer Normalelektrode (*Hg*, *HgCl*, 1-norm. *KCl*) eingehängt. Die Normalelektrode wurde mittels eines Glasstabes und eines Paraffinklotzes, in welchem der Glasstab oben eingesetzt war, isoliert gehalten. Die ganze Anordnung geht aus der Fig. 2 wohl ohne weiteres hervor.

Страница из статьи Ф.Габера и С.Клеменсевича о стеклянном электроде. Zeitschrift für Physikalische Chemie. Leipzig 1909

http://ru.wikipedia.org

Применение ряда стандартных потенциалов и уравнения Нернста

Можно ли окислить железом медь?

$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ $E^0 = +0,77$ В

$Cu^{2+} + 2e = Cu$ $E^0 = +0,34$ В

$2\,FeCl_3 + Cu = 2\,FeCl_2 + CuCl_2$

Применение ряда стандартных потенциалов и уравнения Нернста

Можно ли окислить серебро железом Fe^{3+} ?

$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ $E^0 = +0,77$ В

$Ag^+ + e = Ag$ $E^0 = +0,80$ В (нельзя?)

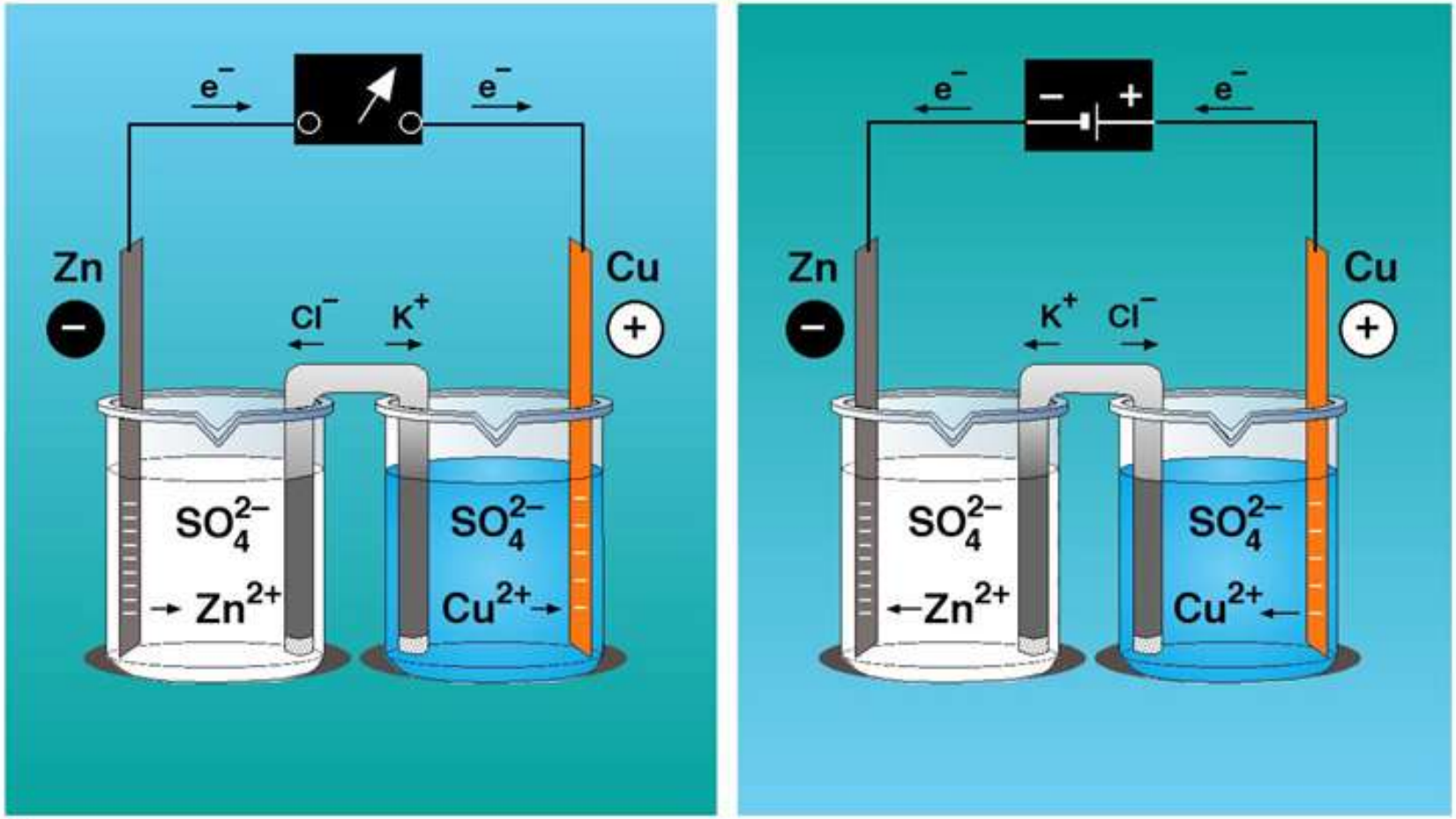
НО: $AgCl + e = Ag^+ + Cl^-$ $E^0 = +0,22$ В (почему?)

По уравнению Нернста $E = E_0 + (0,059/n)\lg[M^{n+}]$

$[Ag^+] << 1$

AgCl: $ПР = 1,6*10^{-10}$

Получается, что можно, если окислитель $FeCl_3$



R 11

AGFA

CD: IUPAC DIDAC project - 2003 Agfa-Gevaert N.V.
http://www.iupac.org/didac/index.html

Гастон Планте

Аккумулятор изобретен в 1859 г.

Гастон Планте (1834-1889) - французский физик и электротехник