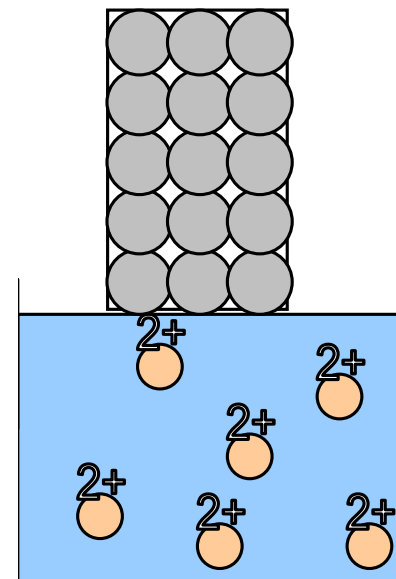
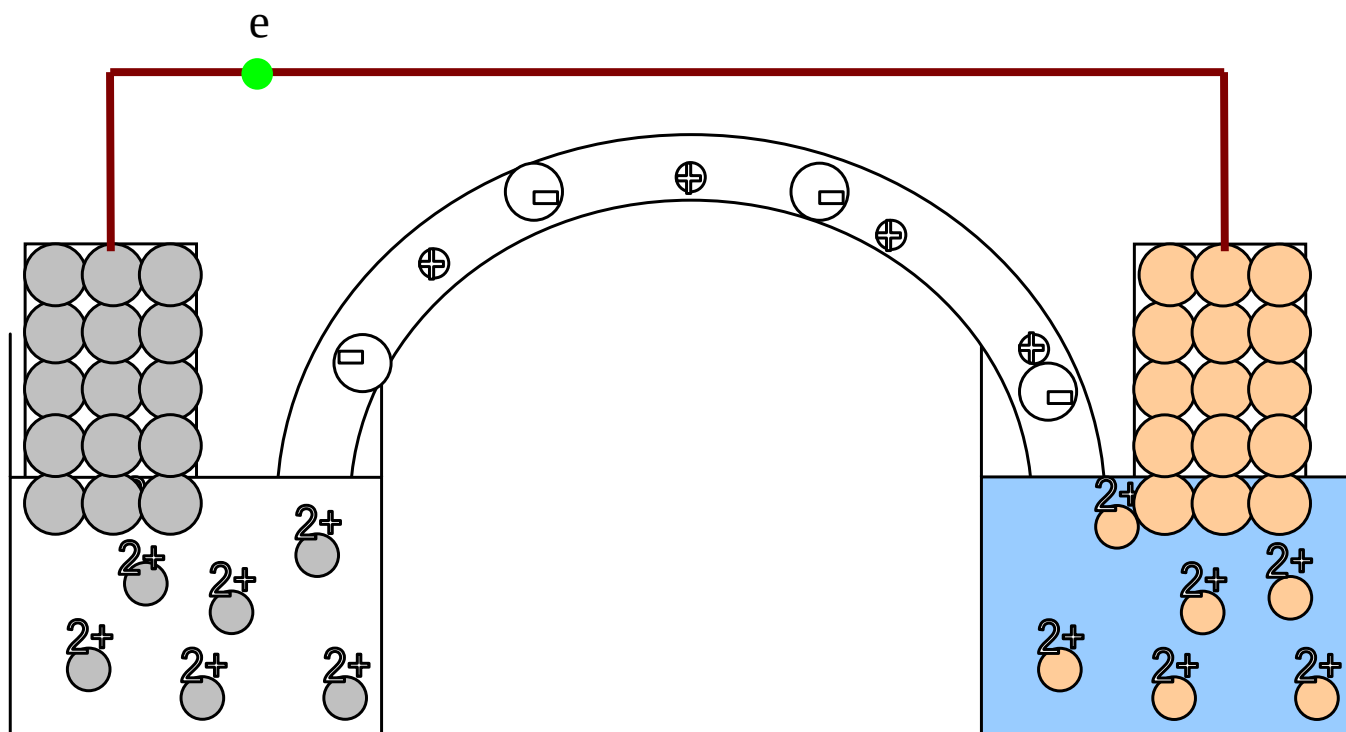
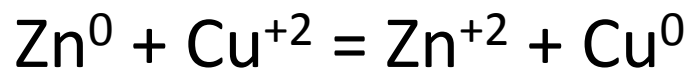
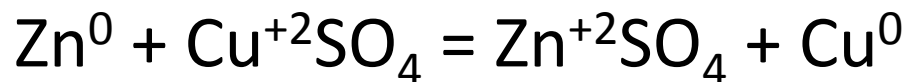


11-12. Электрохимия



Гальванический элемент



Термины электрохимии

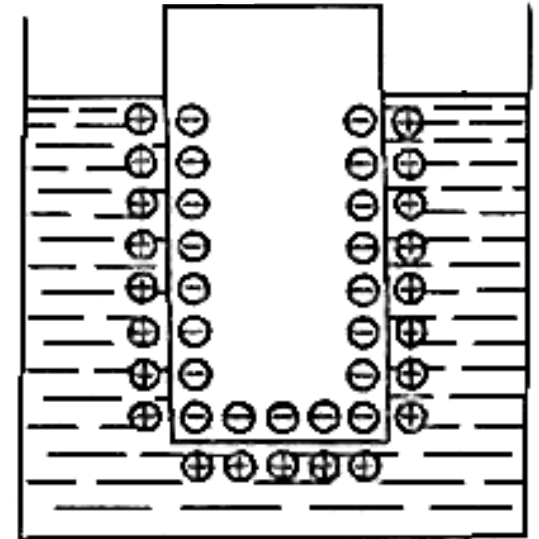
- **Гальванический элемент** – устройство, в котором осуществляется превращение энергии химической ОВР в электрическую энергию.
- **Электроды** – это металлические или графитовые объекты (обычно стержни или пластины), на которых происходит окисление или восстановление.
- **Катод** – электрод, на котором происходит восстановление.
- **Анод** – электрод, на котором происходит окисление.

Примеры гальванических элементов



Электродный потенциал

- $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne$
- **Электродный потенциал** – разность потенциалов, возникающая между металлом и раствором его соли.
- **Стандартный электродный потенциал E^0** – разность потенциалов между системой металл/раствор соли металла и **стандартным водородным электродом**, измеренная в стандартных условиях ($p = 1$ атм, $T = 25^\circ\text{C}$, концентрации всех ионов 1 M).



Стандартные электродные потенциалы

- Для полуреакций в форме восстановления:
$$M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$$
- Характеризуют окислительную способность M^{n+} (восстановительную способность M)



катион/металл	E^0 , В
Li^+/Li	-3,045
Rb^+/Rb	-2,924
K^+/K	-2,923
Cs^+/Cs	-2,923
Ra^{2+}/Ra	-2,916
Ba^{2+}/Ba	-2,905
Sr^{2+}/Sr	-2,888
Ca^{2+}/Ca	-2,79
Na^+/Na	-2,713
Ac^{3+}/Ac	-2,600
La^{3+}/La	-2,522
Y^{3+}/Y	-2,372
Mg^{2+}/Mg	-2,370
Sc^{2+}/Sc	-2,077
Pu^{3+}/Pu	-2,03
Be^{2+}/Be	-1,97
U^{3+}/U	-1,80

Электрохимический ряд напряжений металлов (ряд активности металлов)

- металлы в порядке возрастания их E^0
(уменьшения их восстановительной
способности в водных растворах):

Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb
(H₂) Cu Hg Ag Pt Au

- Что можно извлечь из него

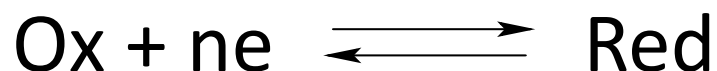


- Изменение восстановительной способности
при переходе к раствору



Окислительно-восстановительный потенциал

- характеристика любой ОВ системы в водном растворе:



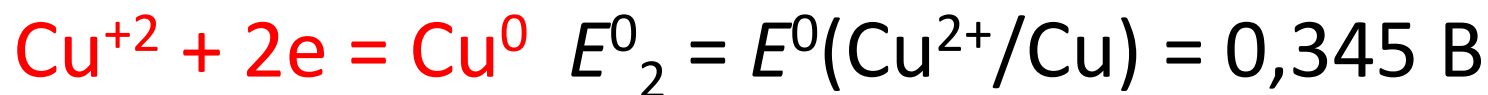
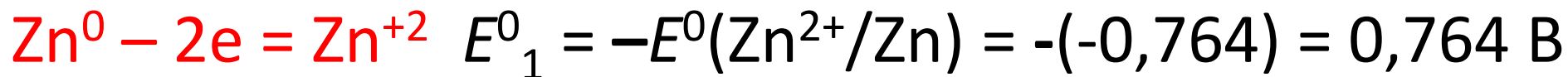
Чем выше E^0 , тем сильнее окислитель и слабее восстановитель.

ЭДС

- **Электродвижущая сила (ЭДС)** процесса складывается из потенциалов полуреакций:

$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2.$$

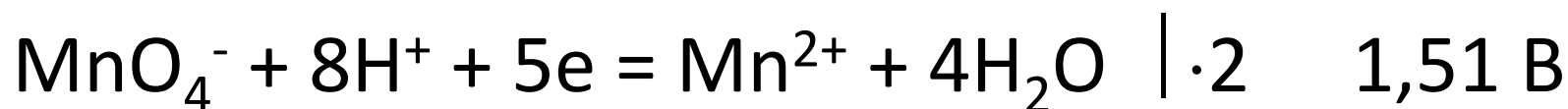
- $E_{\Sigma} > 0$ гальванический элемент $\Delta G < 0$
- $E_{\Sigma} < 0$ электролитическая ячейка $\Delta G > 0$



$$E_{\Sigma} = E^0_1 + E^0_2 = 0,764 + 0,345 = 1,109 \text{ В.}$$

ЭДС и свободная энергия Гиббса

- $\Delta G = -nF \cdot E_{\Sigma}$



$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2 = 1,51 + (-1,36) = 0,15 \text{ В}$$

$$n = 2 \cdot 5 = 10$$

$$\Delta G_{298}^0 = -10 \cdot 96500 \cdot 0,15 = -144750 \text{ Дж} \approx -145 \text{ кДж}$$

Потенциалы последовательных полуреакций

- $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$ (1)
- $\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$ (2)
- $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ (3) = (1) + (2)

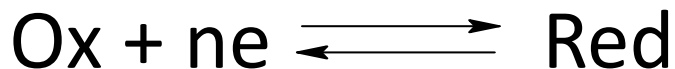
$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

$$-n_3 F \cdot E_3 = -n_1 F \cdot E_1 - n_2 F \cdot E_2$$

$$E_3 = \frac{-n_1 F E_1 - n_2 F E_2}{-n_3 F} = \frac{n_1 E_1 + n_2 E_2}{n_3}$$

$$E_3 \neq E_1 + E_2 !$$

Уравнение Нернста



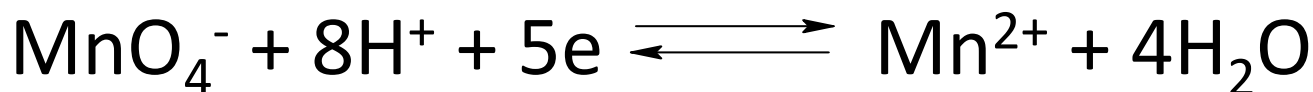
- $\Delta G = \Delta G^0_{298} + RT \ln K =$

$$\Delta G^0_{298} + RT \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

- $\Delta G = -nFE \Rightarrow E = -\Delta G/nF$

- $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$

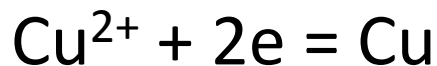
- При $T = 298 \text{ K}$: $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$



- $E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$



Концентрационный элемент



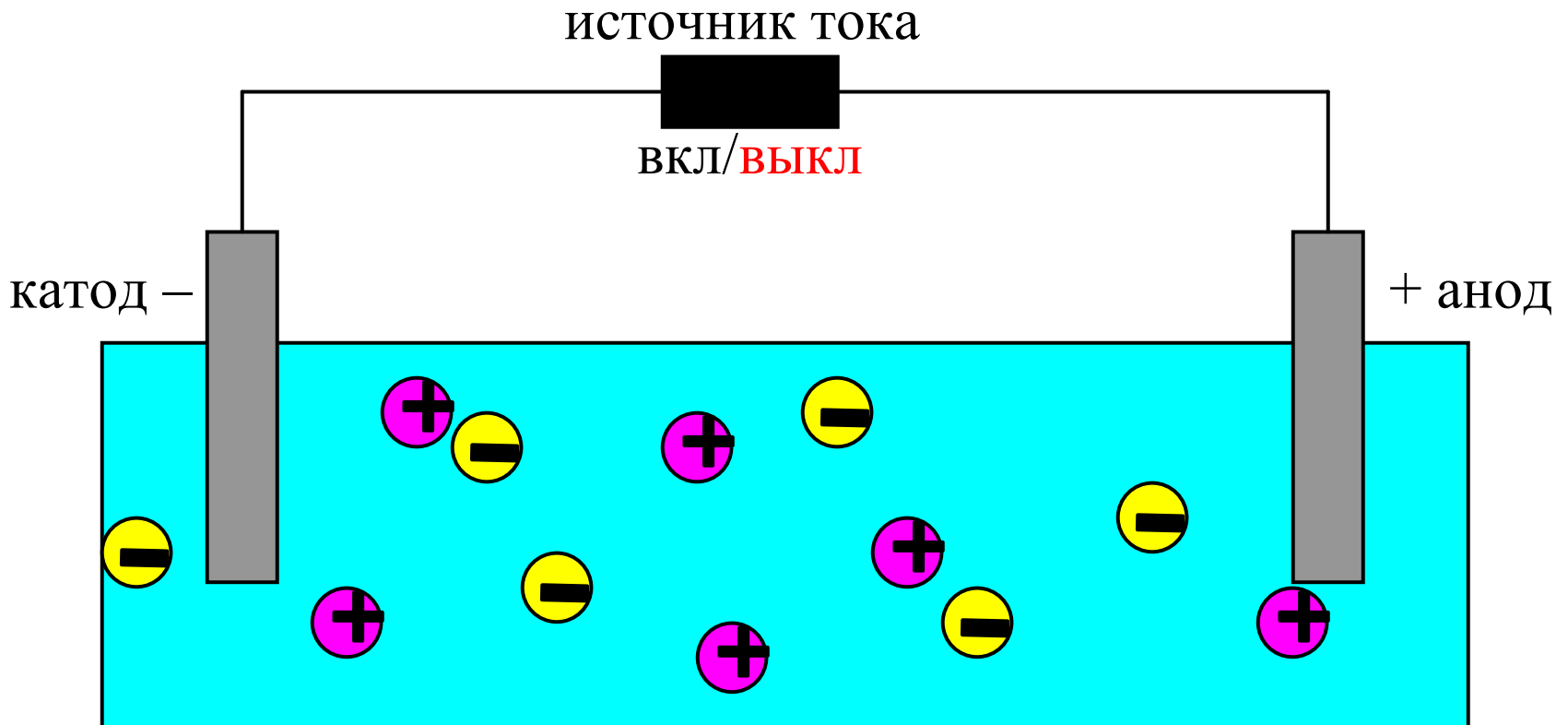
- CuSO_4 1M $E_1 = E^0 = 0,345 \text{ В}$
- CuSO_4 0,001 M $E_2 = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} = 0,257 \text{ В}$
- $E_{\Sigma} = E_1 - E_2 = 0,345 - 0,257 = 0,088 \text{ В}$

Термопара

- CuSO_4 0,001 M, $T = 25^\circ\text{C}$ $E_1 = 0,257 \text{ В}$
- CuSO_4 0,001 M, $T = 100^\circ\text{C}$
 $E_2 = 0,345 + \frac{8,31 \cdot 373}{2 \cdot 96500} \lg \frac{0,001}{1} = 0,297 \text{ В}$
- $E_{\Sigma} = E_2 - E_1 = 0,297 - 0,257 = 0,040 \text{ В}$

Электролиз

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



Электролиз расплавов



- К: $\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$ | ·2
- А: $2\text{H}^- - 2\text{e} = \text{H}_2$ | ·1

Сумма процессов: $2\text{Li}^+ + 2\text{H}^- = 2\text{Li} + \text{H}_2$

Итоговое уравнение: $2\text{LiH} = 2\text{Li} + \text{H}_2$

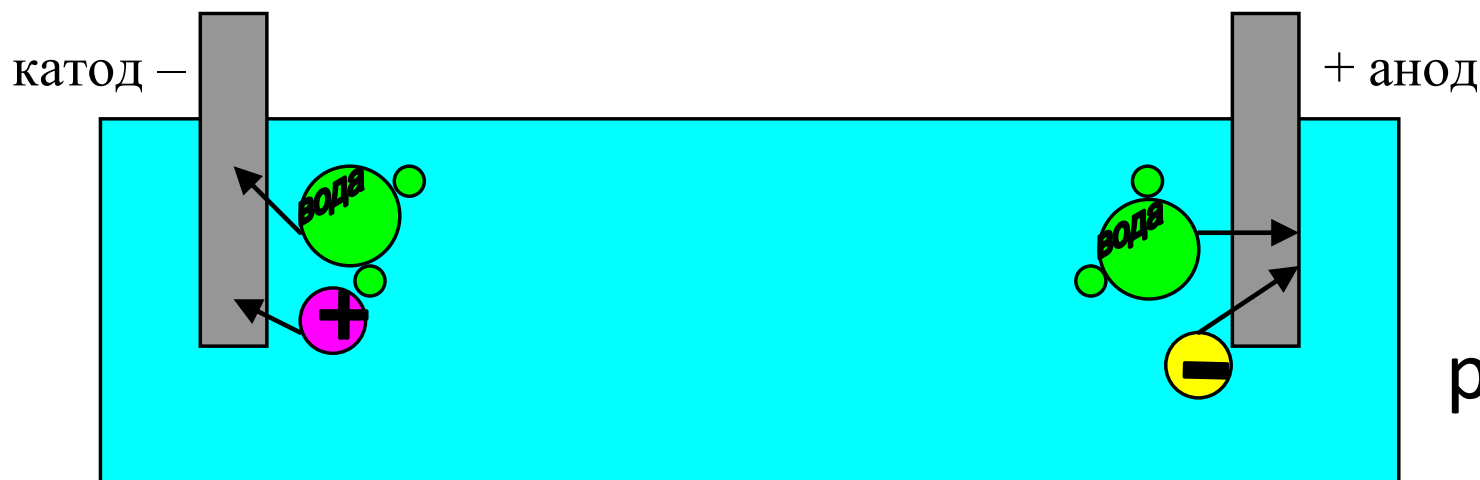
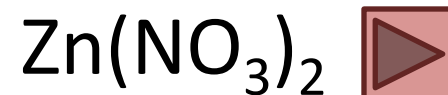
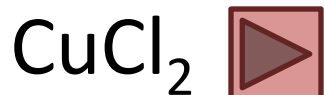
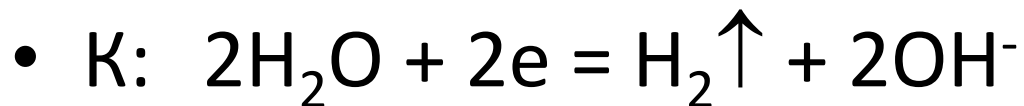


- К: $\text{Rb}^+ + \text{e} = \text{Rb}$ | 4
- А: $2\text{CO}_3^{2-} - 4\text{e} = 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$ | 1

Сумма процессов: $4\text{Rb}^+ + 2\text{CO}_3^{2-} = 4\text{Rb} + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$

Итоговое уравнение: $2\text{Rb}_2\text{CO}_3 = 4\text{Rb} + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$

Электролиз растворов



Напряжение разложения

- **Напряжение разложения электролита** – это минимальная разность потенциалов между электродами, при котором начинает протекать электролиз.

$$E_{\text{разл}} = - E_{\Sigma}$$

- $\text{CuCl}_{2 \text{ (p-p)}} = \text{Cu} + \text{Cl}_2$ $E_{\text{разл}} = 1,014 \text{ В}$
- $\text{FeCl}_{2 \text{ (p-p)}} = \text{Fe} + \text{Cl}_2$ $E_{\text{разл}} = 1,832 \text{ В}$
- *Можно ли подобрать такое напряжение, чтобы выделялась 1) только Cu, 2) только Fe?*

Закон Фарадея

$$\nu = \frac{It}{nF}$$

- I – сила тока в амперах,
- t – время в секундах,
- n – число электронов, участвующих в электродном процессе,
- F – число Фарадея = 96500 Кл/моль



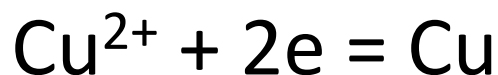


Электролиз раствора CuCl_2

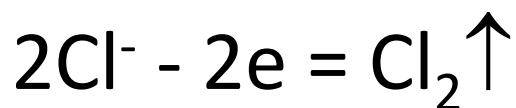


- Диссоциация: $\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

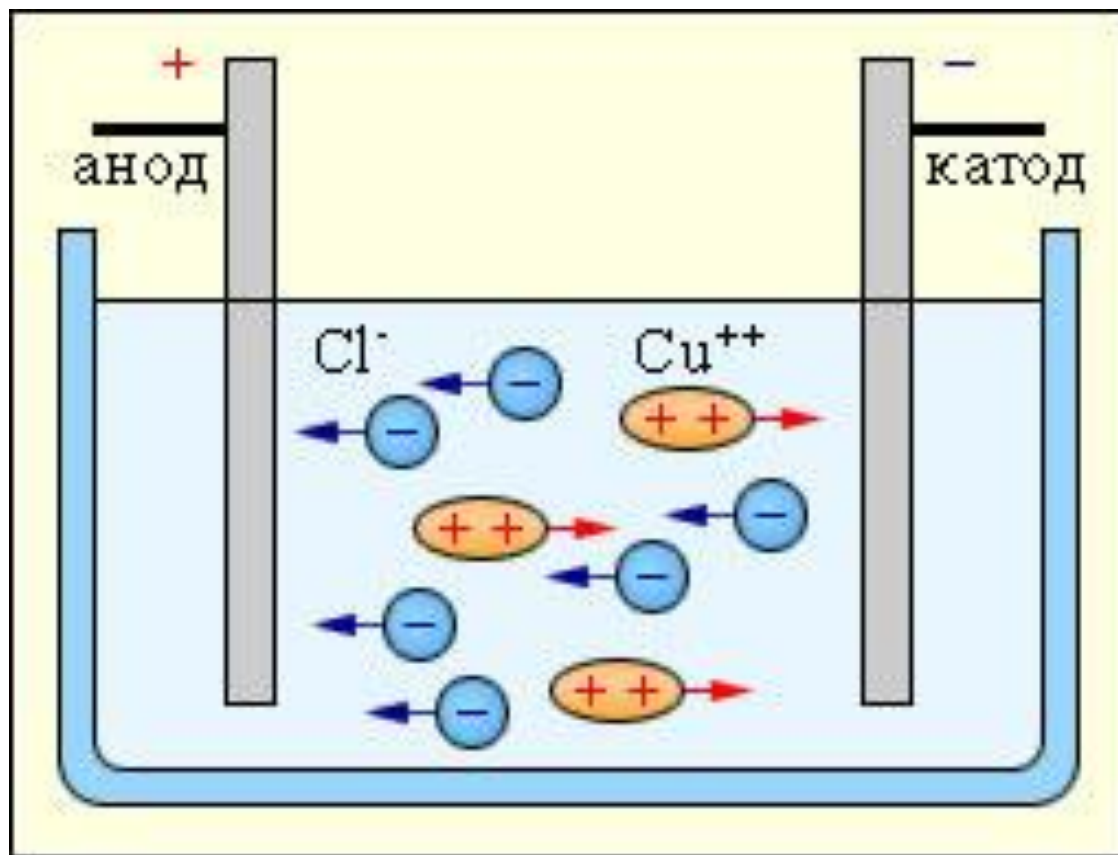
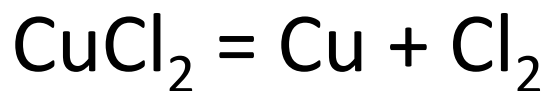
- Катод:



- Анод:



- Итог:



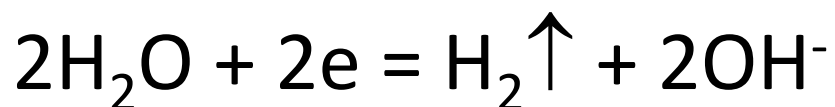
Электролиз раствора NaCl



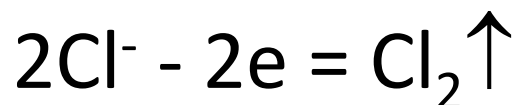
- Диссоциация:



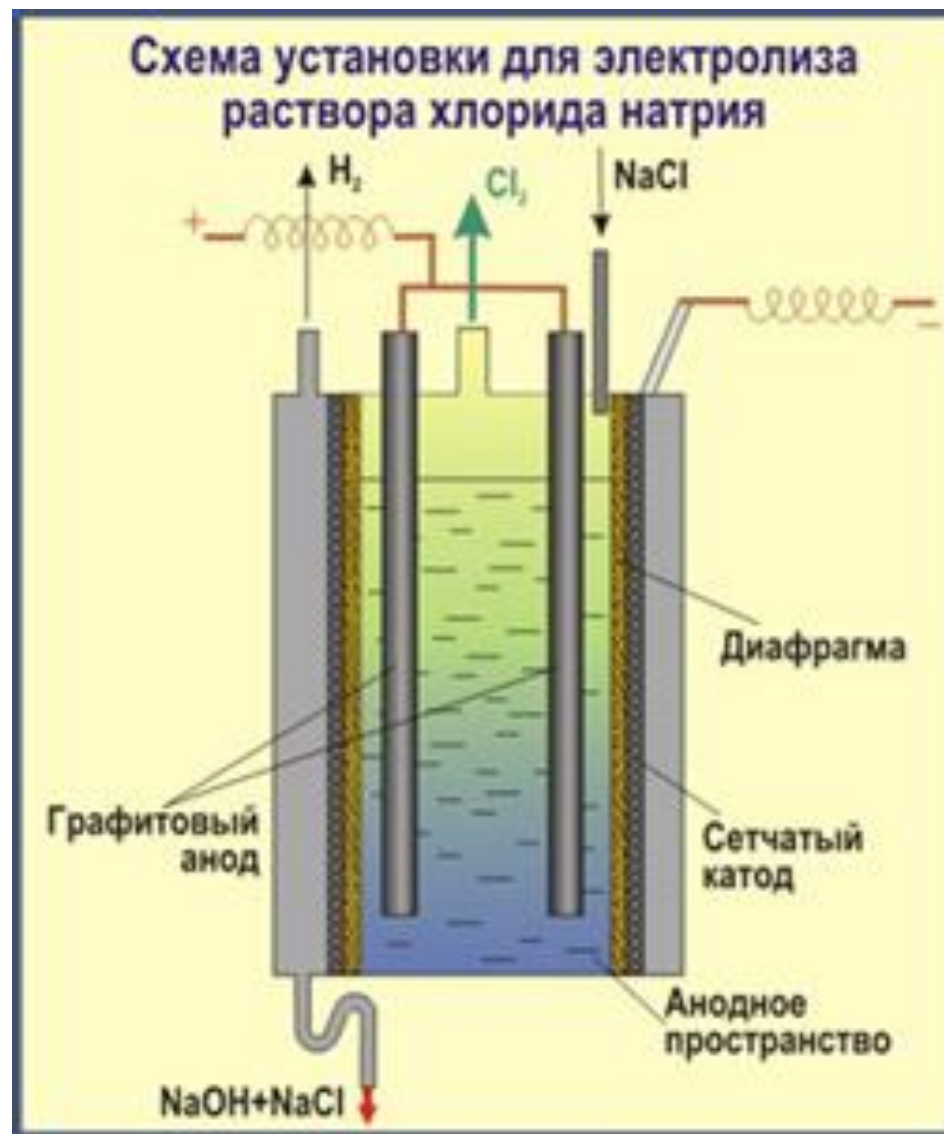
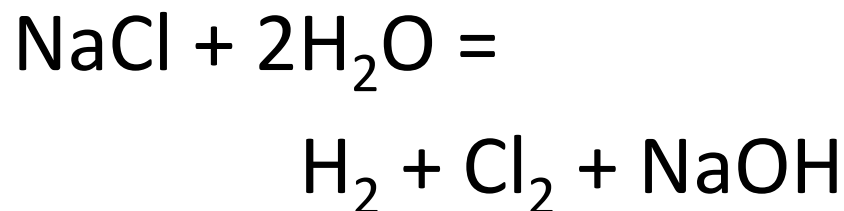
- Катод:



- Анод:



- Итог:





Электролиз раствора K_2SO_4

- Диссоциация: $K_2SO_4 = 2K^+ + SO_4^{2-}$
- Катод: $2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^-$ | 2
- Анод: $2H_2O - 4e = O_2\uparrow + 4H^+$ | 1
- Сумма: $6H_2O = O_2\uparrow + 2H_2\uparrow + 4OH^- + 4H^+$ $4H_2O$
- Итог: $2H_2O = 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$

Электролиз раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

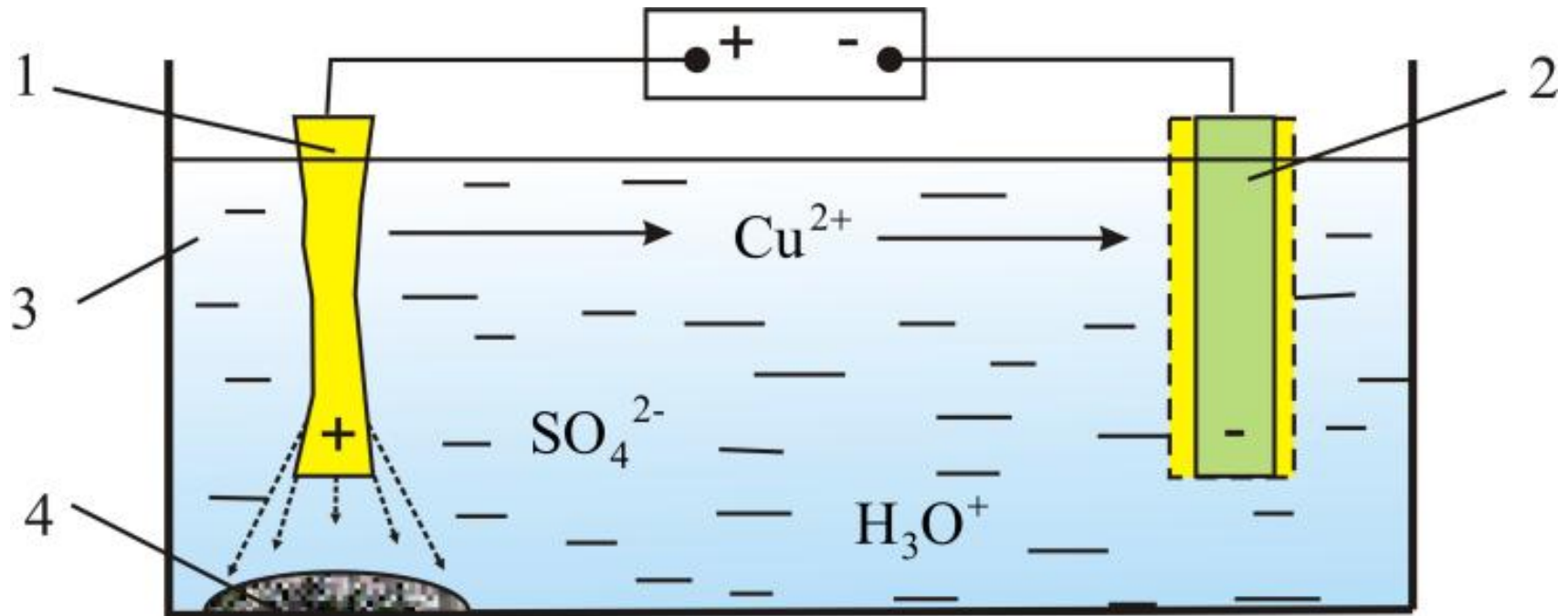
- Диссоциация: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = \text{Zn}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$
- Катод: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^- \quad | 2$
- Анод: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ \quad | 1$
- Сумма: $6\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\uparrow + \boxed{4\text{OH}^- + 4\text{H}^+} 4\text{H}_2\text{O}$
- Итог: $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$
- Катод: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn} \quad | 2$
- Анод: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ \quad | 1$
- Сумма: $2\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Zn} + \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$
- Итог: $2\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Zn} + \text{O}_2\uparrow + 4\text{HNO}_3$
- ~~$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn} + \text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{HNO}_3 \quad !!!$~~

Электролитическое рафинирование меди

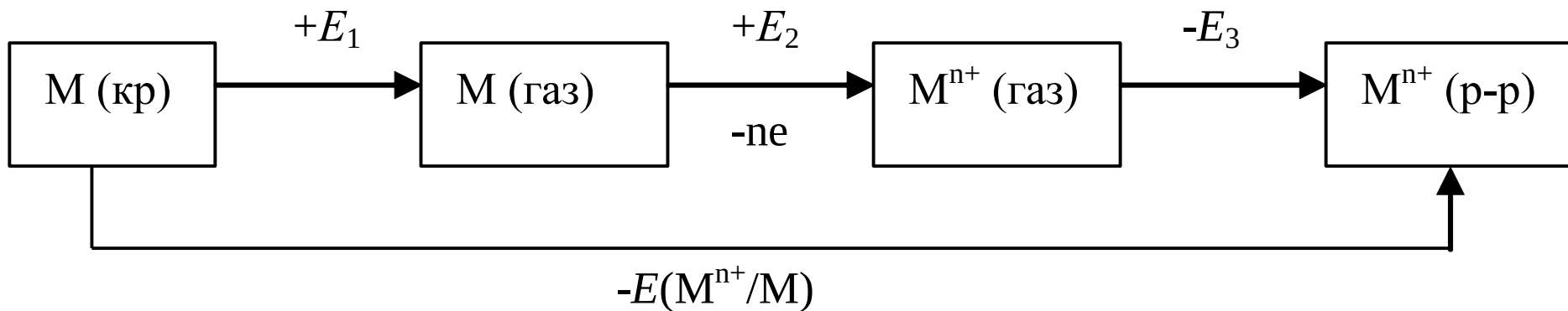
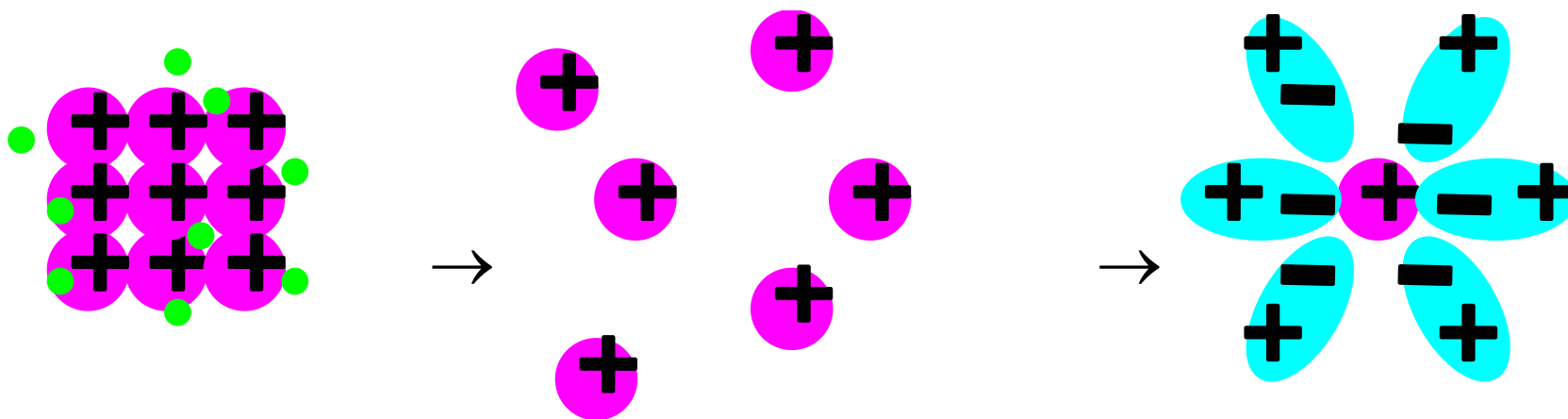


- Диссоциация: $\text{CuSO}_4 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
- Катод: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$
- Анод: $\text{Cu} - 2e = \text{Cu}^{2+}$

<http://ens.tpu.ru>



Восстановительная способность в водном растворе



СЛЕВА – БОЛЕЕ СИЛЬНЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ, ЧЕМ СПРАВА



Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb
(H₂) Cu Hg Ag Pt Au

- В чем это проявляется?

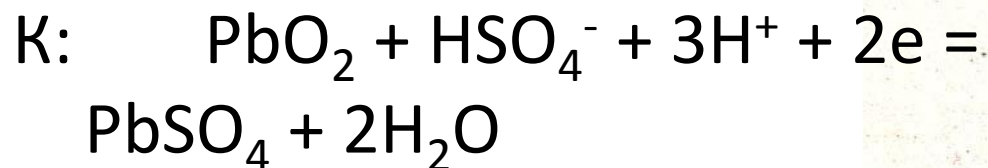
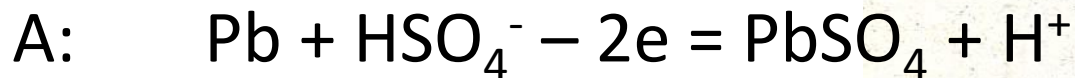
1. Металл, находящийся левее в ряду, способен вытеснять из соли в растворе другой металл, находящийся правее, т.е. восстанавливать его катион.	$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$
2. Металл, находящийся левее водорода, способен вытеснять из кислоты в растворе водород.	$\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$
3. Металл, находящийся левее магния, способен вытеснять водород из холодной воды.	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
4. Металл, находящийся левее кобальта, способен вытеснять водород из водяного пара.	$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$

Таблица E^0 металлов



катион/металл	E^0 , В	катион/металл	E^0 , В	катион/металл	E^0 , В
Li^+/Li	-3,045	Al^{3+}/Al	-1,66	$(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$	-0,058
Rb^+/Rb	-2,924	Ti^{2+}/Ti	-1,63	H^+/H_2	0,000
K^+/K	-2,923	V^{2+}/V	-1,18	$\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}$	0,20
Cs^+/Cs	-2,923	Mn^{2+}/Mn	-1,17	$\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Bi}$	0,317
Ra^{2+}/Ra	-2,916	Cr^{2+}/Cr	-0,91	Cu^{2+}/Cu	0,345
Ba^{2+}/Ba	-2,905	Zn^{2+}/Zn	-0,764	Ru^{2+}/Ru	0,45
Sr^{2+}/Sr	-2,888	$(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})$	-0,74	(Cu^+/Cu)	0,531
Ca^{2+}/Ca	-2,79	Ga^{3+}/Ga	-0,560	$(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl})$	0,734
Na^+/Na	-2,713	Fe^{2+}/Fe	-0,473	$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	0,792
Ac^{3+}/Ac	-2,600	Cd^{2+}/Cd	-0,403	Ag^+/Ag	0,799
La^{3+}/La	-2,522	Tl^+/Tl	-0,357	$(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})$	0,850
Y^{3+}/Y	-2,372	In^{3+}/In	-0,338	Os^{2+}/Os	0,85
Mg^{2+}/Mg	-2,370	Co^{2+}/Co	-0,29	Pd^{2+}/Pd	0,915
Sc^{2+}/Sc	-2,077	Ni^{2+}/Ni	-0,228	Ir^{3+}/Ir	1,15
Pu^{3+}/Pu	-2,03	Mo^{3+}/Mo	-0,2	Pt^{2+}/Pt	1,2
Be^{2+}/Be	-1,97	Sn^{2+}/Sn	-0,140	$\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}$	1,498
U^{3+}/U	-1,80	Pb^{2+}/Pb	-0,126	(Au^+/Au)	1,68

Свинцовый аккумулятор



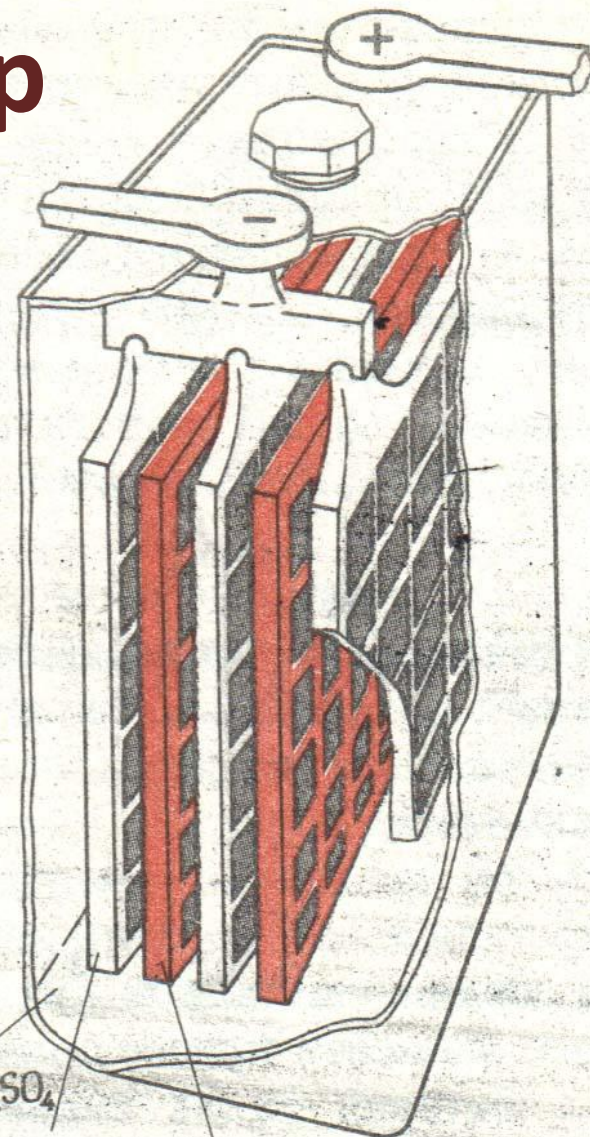
$U = 12 \text{ В}$

(6 элементов по 2 В)

Электролит – H_2SO_4

Катод – PbO_2

Анод – губчатый Pb

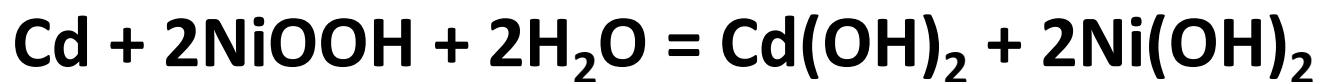
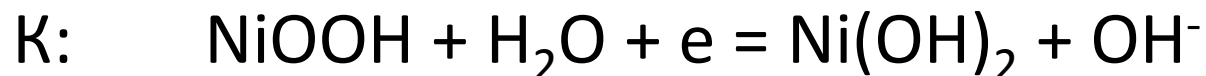
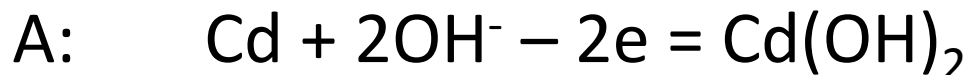


Электролит H_2SO_4

Свинцовая решетка,
заполненная губчатым
свинцом (анод)

Свинцовая решетка,
заполненная PbO_2
(катод)

Никель-кадмиевый аккумулятор



$U = 1,5 \text{ В}$

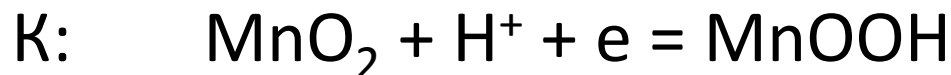
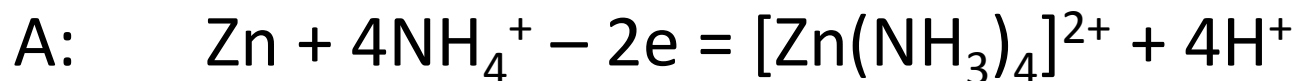
Электролит – KOH

Катод – NiOOH с
графитом

Анод – губчатый Cd
с Fe



Сухой элемент (батарейка)



$U = 1,5 \text{ В}$

Электролит –

влажная

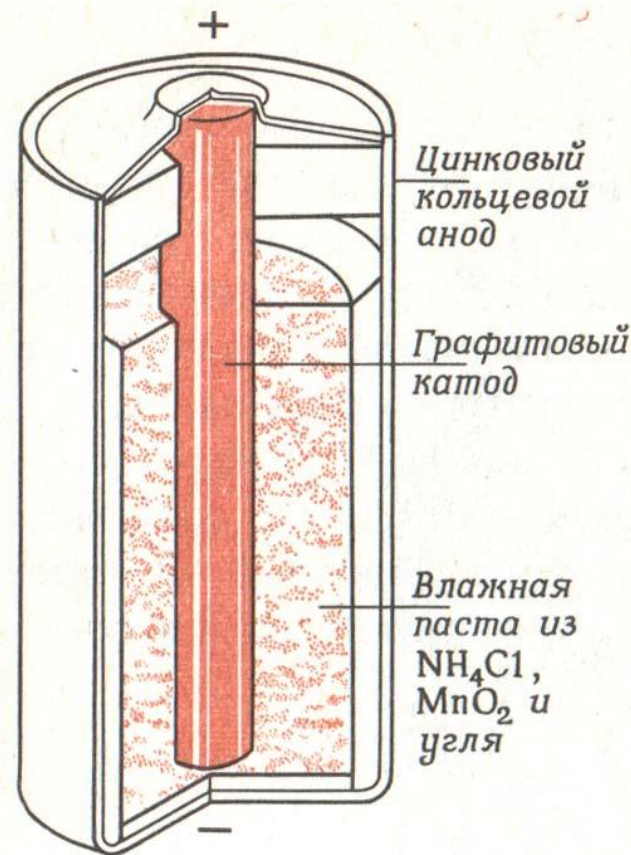
паста из MnO_2 , NH_4Cl и угля

Катод – графит (стержень) или MnO_2

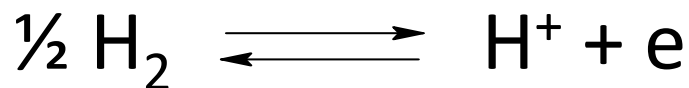
Анод – Zn (оболочка батарейки)

www.10-top.ru

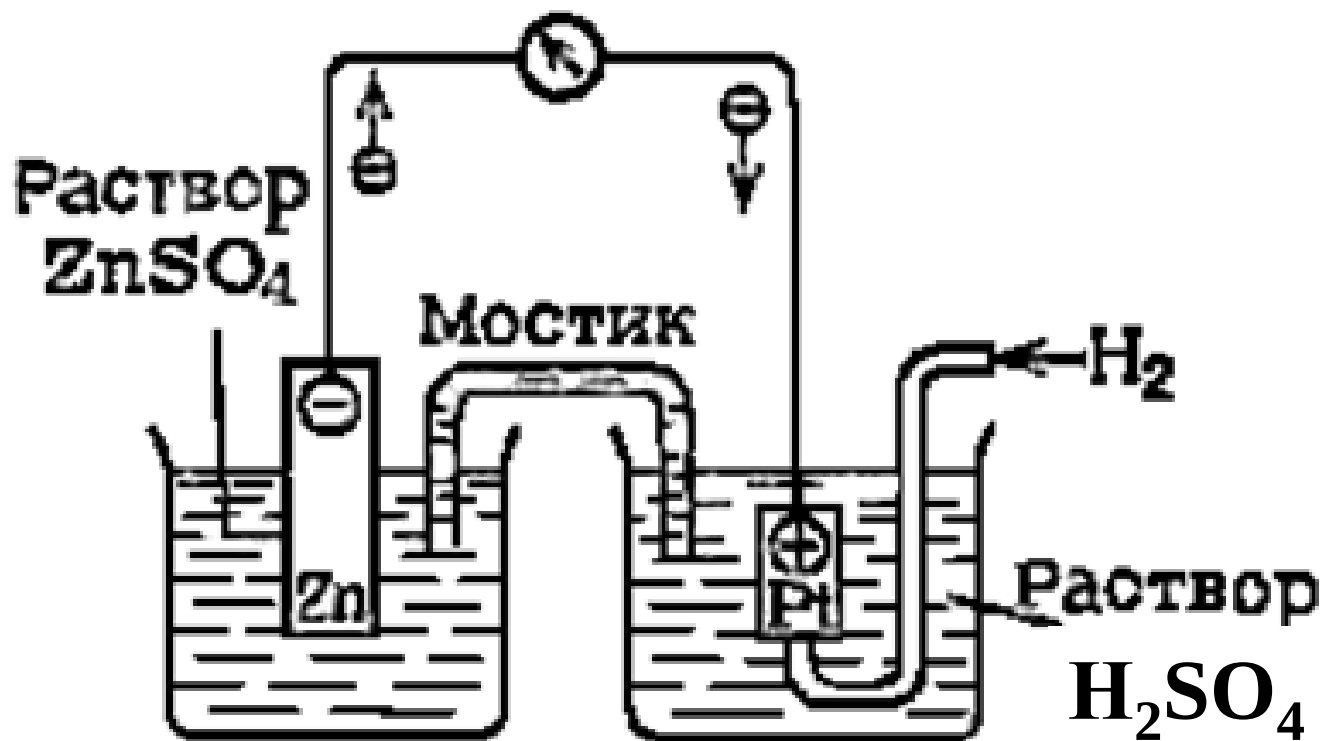
Т.Браун, Г.Ю.Лемей. Химия в центре наук.



Стандартный водородный электрод



- $p = 1 \text{ атм}$
- $T = 25^\circ\text{C}$
- $C = 1 \text{ M}$



Катодные процессы



Li K Ba Sr Ca Na Mg Al	Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb	(H ₂) Cu Hg Ag Pt Au
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{M}^{n+} + \text{ne} = \text{M}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{M}^{n+} + \text{ne} = \text{M}$ $(2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2)$

Анодные процессы

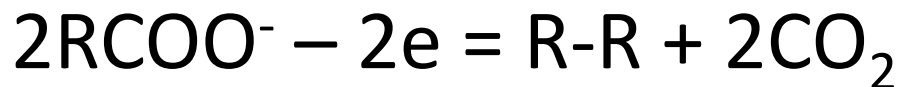


- Растворимый (активный) анод:



- Нерастворимый (инертный) анод:

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

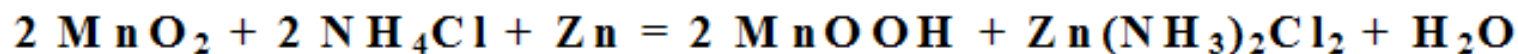


Батарейки

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

Электролит – крахмальная паста с NH_4Cl

$(-)\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl}, \text{ZnCl}_2 | \text{MnO}_2 (+)$

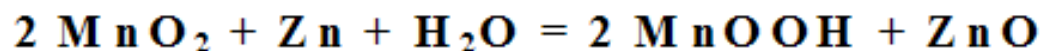


Свежий от 1,55 до 1,85 В; емкость 30-50 Вт*ч/кг

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

Электролит – KOH , ингибиторы

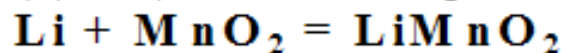
$(-)\text{Zn} | \text{KOH} | \text{MnO}_2 (+)$



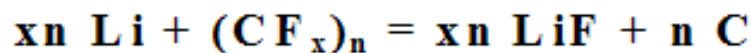
емкость 60-90 Вт*ч/кг

“Литиевые”

$(-)\text{Li} | \text{LiClO}_4 \text{ в пропиленкарбонате} | \text{MnO}_2 (+)$



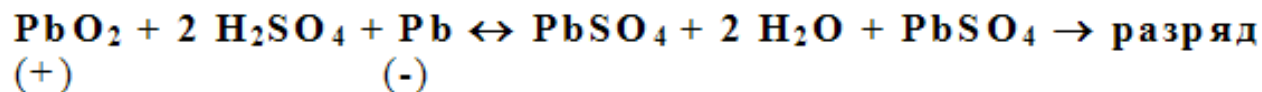
$(-)\text{Li} | \text{LiBF}_4 \text{ в гамма-бутиролактоне} | (\text{CF}_x)_n (+)$



емкость 600-1200 Вт*ч/кг

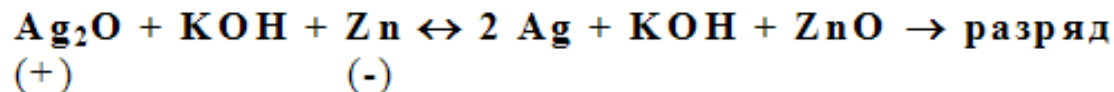
Аккумуляторы

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

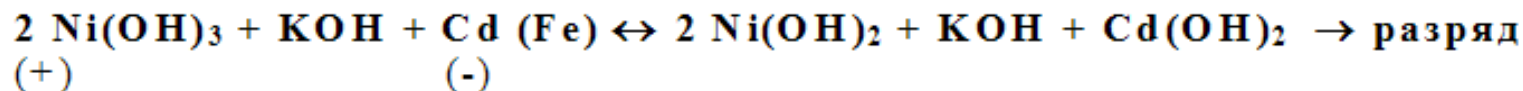


100 млн. автомобильных аккумуляторов в год –
2 млн. т. свинца (50% производства Pb)

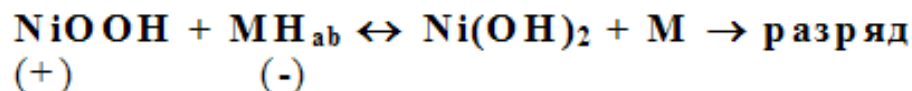
Серебряно-цинковые: ЭДС мин. 1,5 В; зарядный ток = 1/10 емкости;
емкость 50-70 А*ч/кг



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



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



M: TiFe; ZnMn₂; Mg₂Ni; LaNi₅

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

