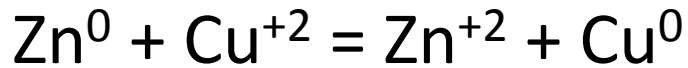
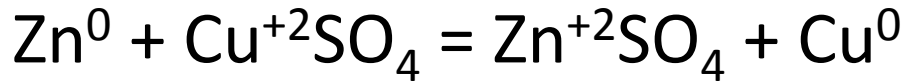
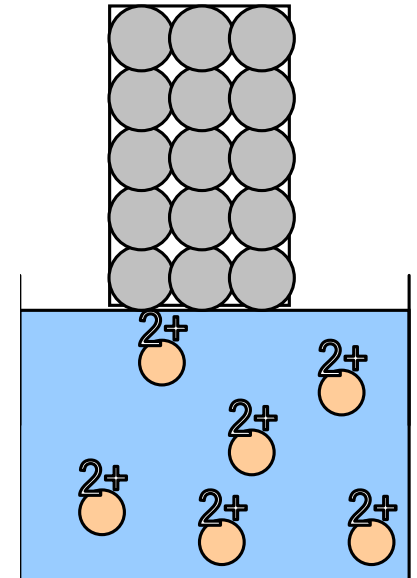
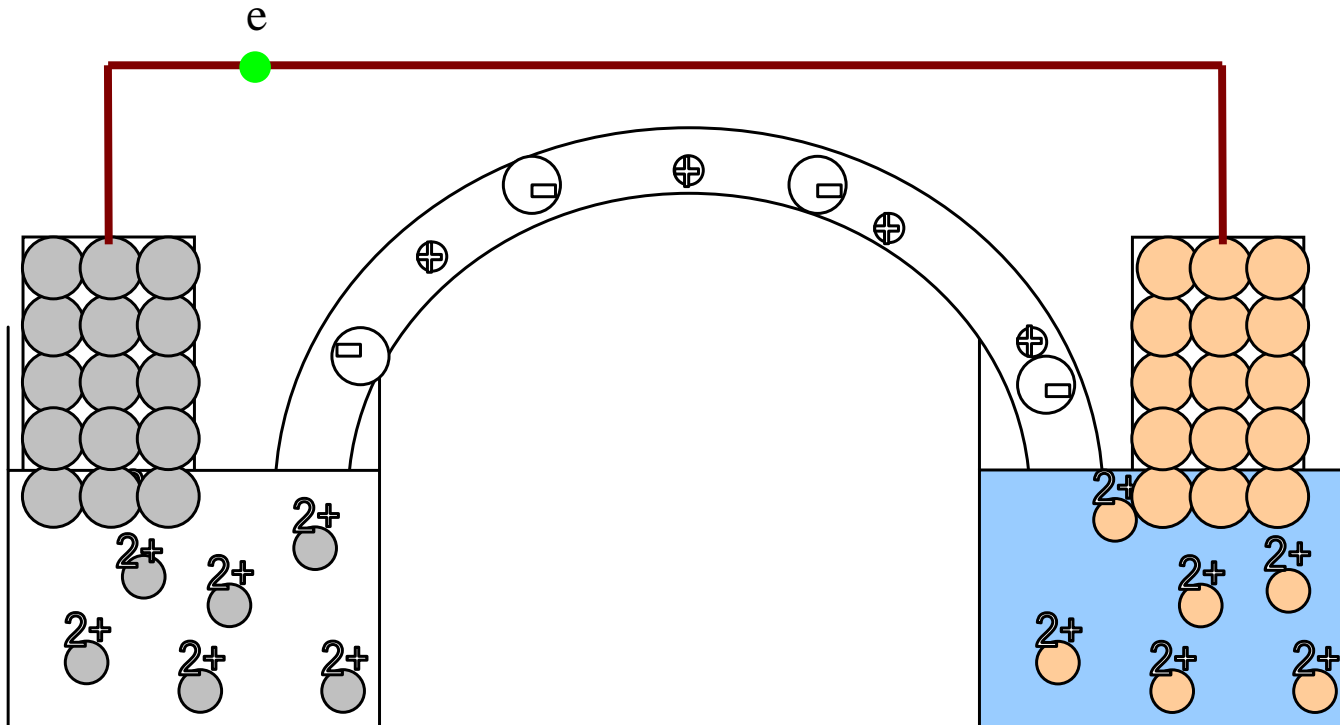


# Гальванический элемент



e



# Термины электрохимии

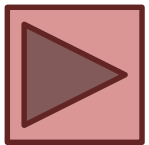
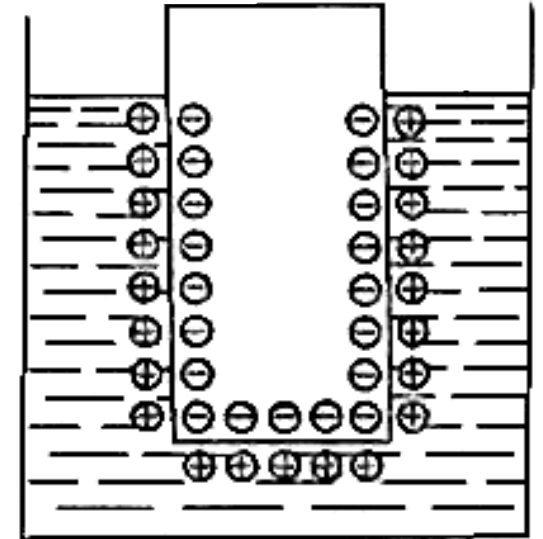
- **Гальванический элемент** – устройство, в котором осуществляется превращение энергии химической ОВР в электрическую энергию.
- **Электроды** – это металлические или графитовые объекты (обычно стержни или пластины), на которых происходит окисление или восстановление.
- **Катод** – электрод, на котором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

Примеры гальванических элементов



# Электродный потенциал

- $M \leftrightarrow M^{n+} + ne$
- **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  $1\text{ M}$ ).



# Стандартные электродные потенциалы

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



катион/металл	$E^0$ , В
Li <sup>+</sup> /Li	-3,045
Rb <sup>+</sup> /Rb	-2,924
K <sup>+</sup> /K	-2,923
Cs <sup>+</sup> /Cs	-2,923
Ra <sup>2+</sup> /Ra	-2,916
Ba <sup>2+</sup> /Ba	-2,905
Sr <sup>2+</sup> /Sr	-2,888
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,79
Na <sup>+</sup> /Na	-2,713
Ac <sup>3+</sup> /Ac	-2,600
La <sup>3+</sup> /La	-2,522
Y <sup>3+</sup> /Y	-2,372
Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2,370
Sc <sup>2+</sup> /Sc	-2,077
Pu <sup>3+</sup> /Pu	-2,03
Be <sup>2+</sup> /Be	-1,97
U <sup>3+</sup> /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  
(H<sub>2</sub>) 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:



- $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad E^0 = 1,51 \text{ В}$
- $\text{Cl}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Cl}^- \quad E^0 = 1,36 \text{ В}$
- $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2e \leftrightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \quad E^0 = -0,75 \text{ В}$

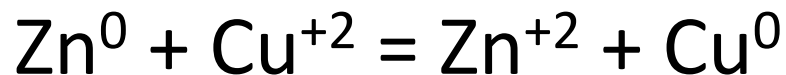
Чем выше  $E^0$ , тем сильнее окислитель и слабее восстановитель.

# 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  $\Delta G > 0$



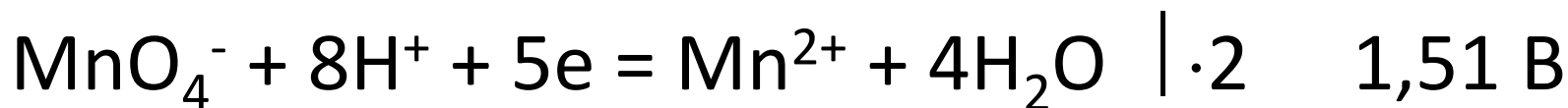
$$\text{Zn}^0 - 2e = \text{Zn}^{+2} \quad E^0_1 = -E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -(-0,764) = 0,764 \text{ В}$$

$$\text{Cu}^{+2} + 2e = \text{Cu}^0 \quad E^0_2 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,345 \text{ В}$$

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

# 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



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

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

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

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

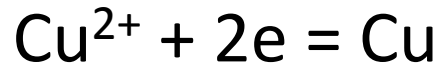
- При  $T = 298 \text{ K}$ :  $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$



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



# Концентрационный элемент



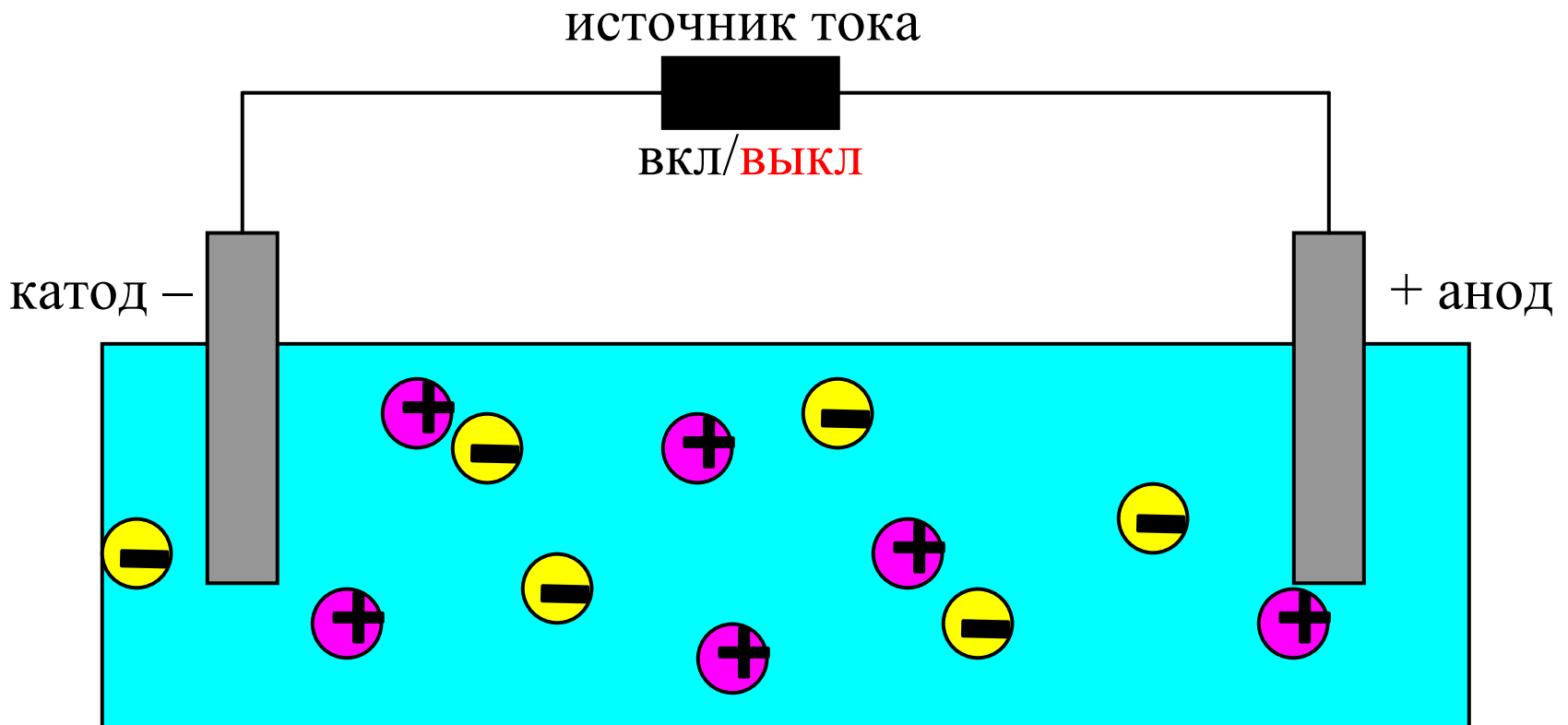
- $\text{CuSO}_4$  1M  $E_1 = E^0 = 0,345 \text{ В}$
- $\text{CuSO}_4$  0,001 M  $E_2 = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} = 0,257 \text{ В}$
- $E_{\Sigma} = E_1 - E_2 = 0,345 - 0,257 = 0,088 \text{ В}$

## Термопара

- $\text{CuSO}_4$  0,001 M,  $T = 25^\circ\text{C}$   $E_1 = 0,257 \text{ В}$
- $\text{CuSO}_4$  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.



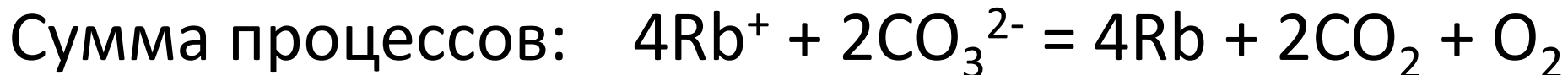
# Электролиз расплавов



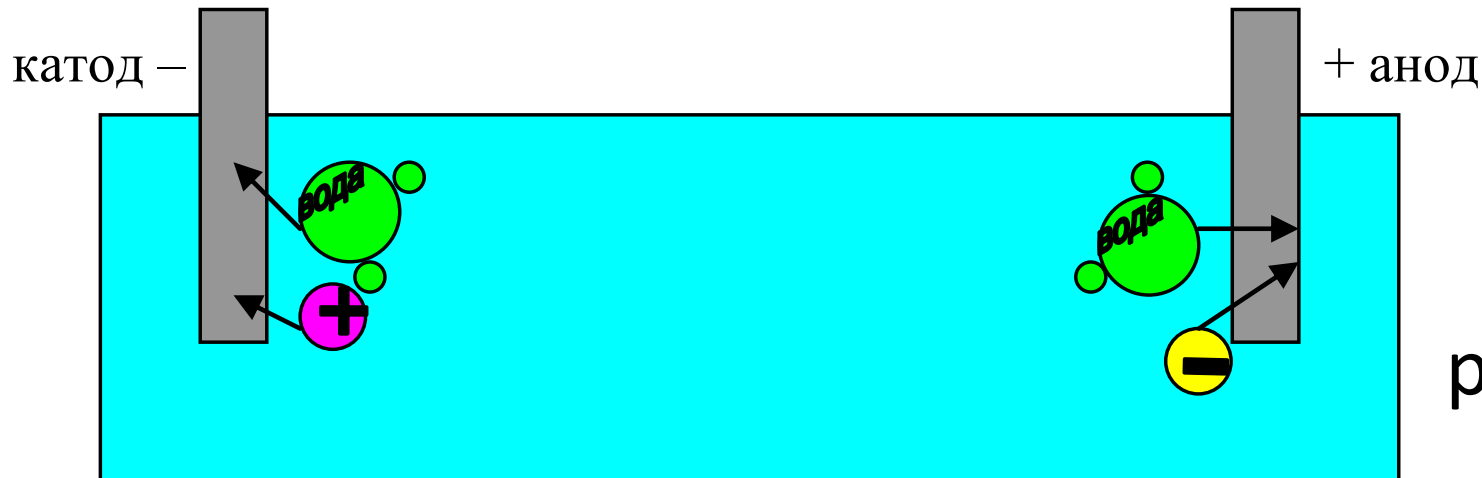
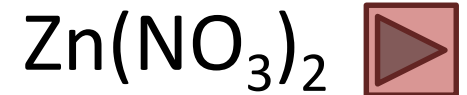
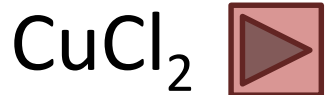
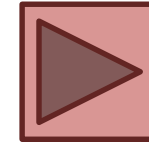
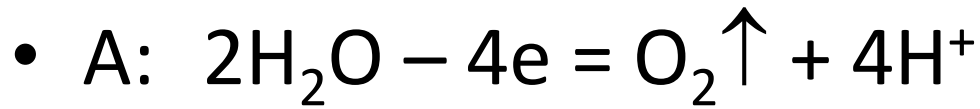
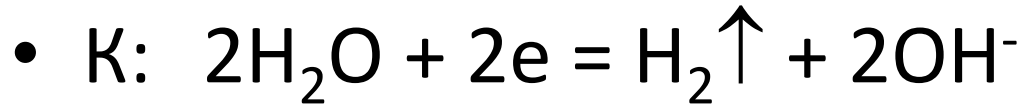
- К:  $\text{Li}^+ + e = \text{Li}$  | ·2
- А:  $2\text{H}^- - 2e = \text{H}_2$  | ·1



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



# Электролиз растворов



# Поляризация –

изменение потенциала электрода при прохождении  
через электролит тока

$$\Delta E = E_i - E_0$$

*Возникает из-за различия в скоростях процессов:*

- 1. Подвод реагентов к электроду;*
- 2. Электрохимическая реакция (Ex: Red-Ox);*
- 3. Отвод продуктов реакции от электрода.*

# Типы поляризаций (перенапряжений)

## По подводимым продуктам (электродная поляризация)

Определяется природой частиц (их положением в ряду стандартных электродных потенциалов), зависит от плотности тока, температуры, материала электрода-катада и состояния его поверхности, состава и концентрации раствора и др.

- *Катодная. Потенциал  $E_K = E_{OK} + \Delta E_K$*
- *Анодная. Потенциал  $E_A = E_{OA} + \Delta E_A$*

## По лимитирующим скоростям процессов:

- *Концентрационная - 1-3 стадии  
(при перемешивании снижается)*
- *Электрохимическая - 2 стадия  
(при увеличении температуры и концентрации снижается, не зависит от перемешивания)*



# Закон Фарадея

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

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



浪漫地带

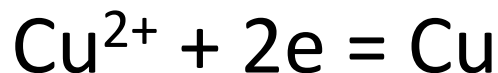


# Электролиз раствора $\text{CuCl}_2$

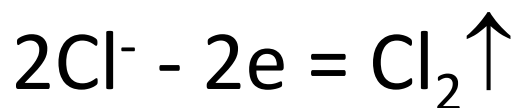


• Диссоциация:  $\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

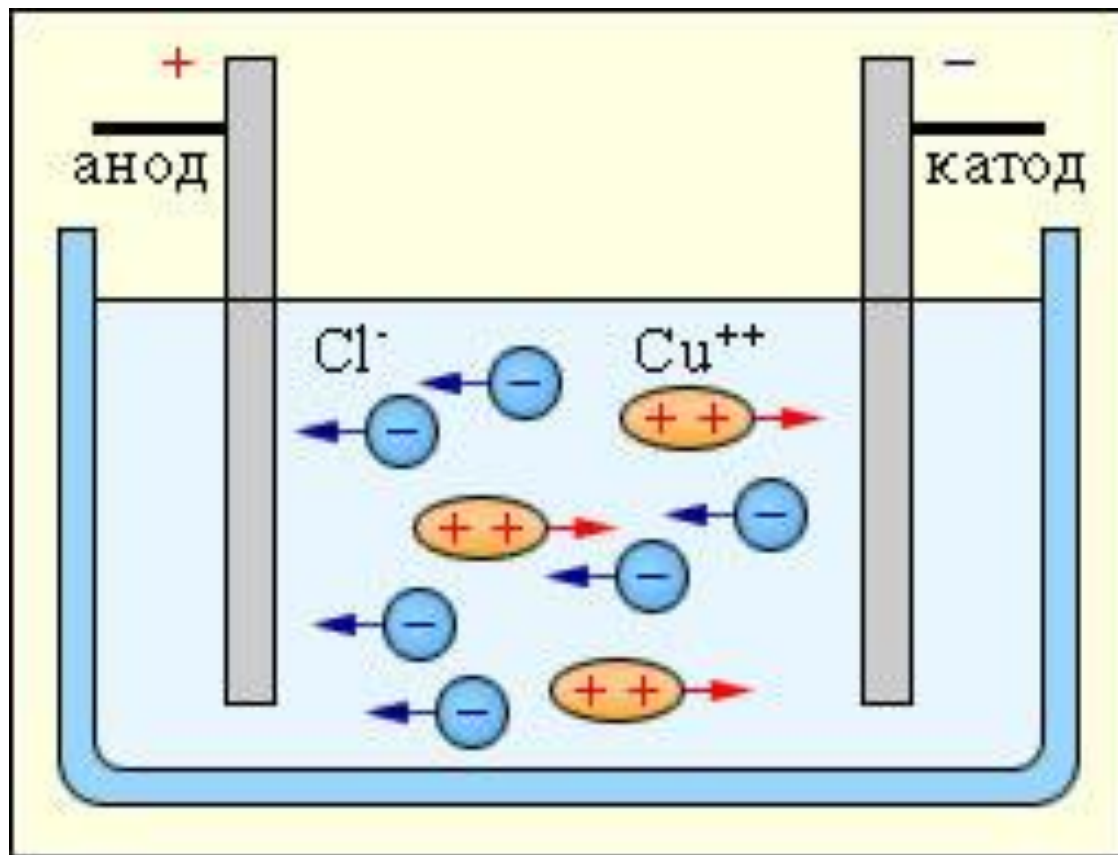
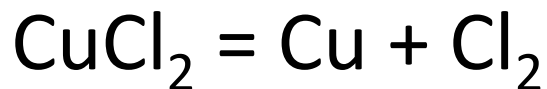
• Катод:



• Анод:



• Итог:



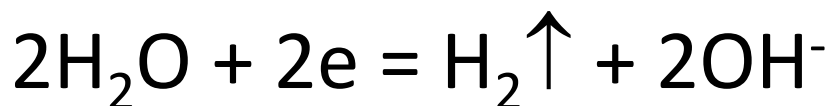
# Электролиз раствора NaCl



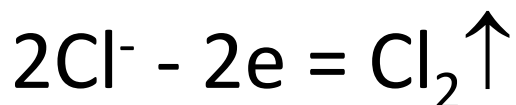
- Диссоциация:



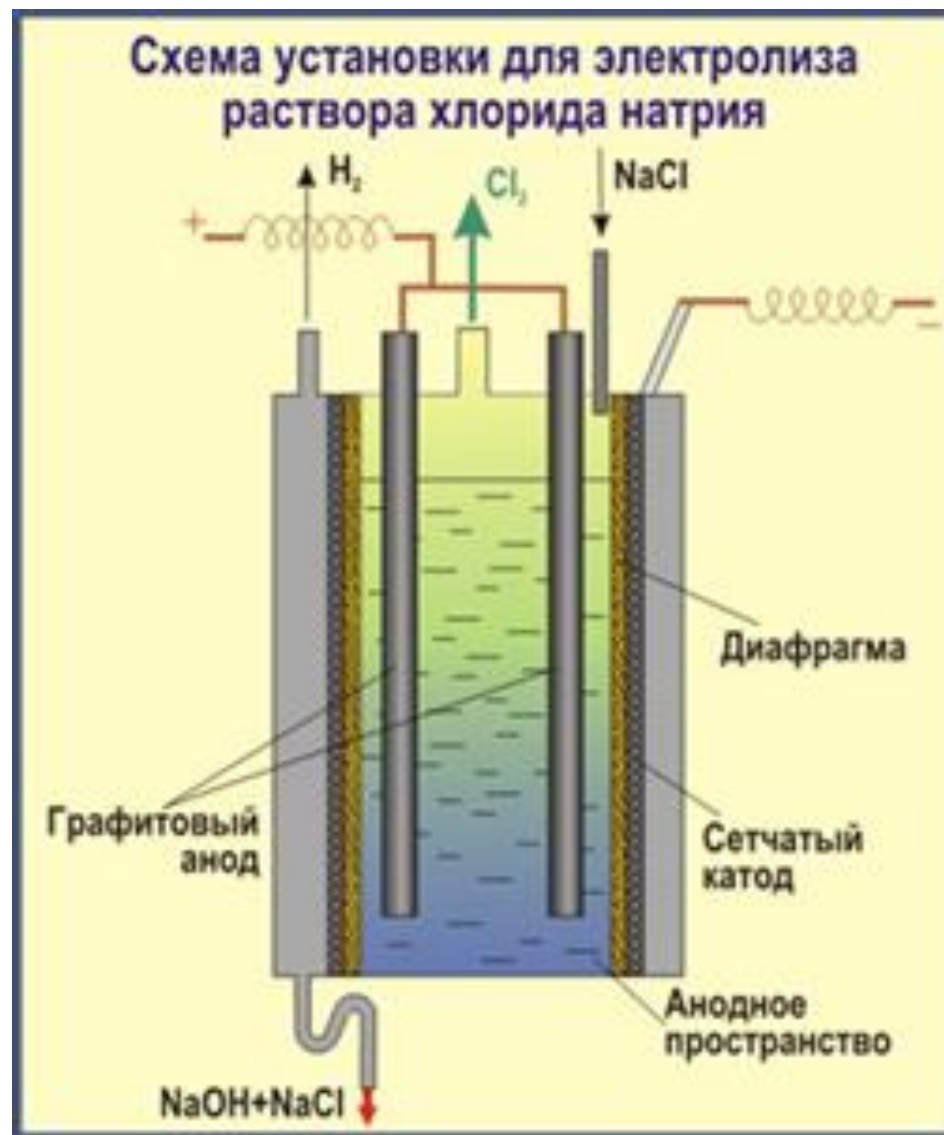
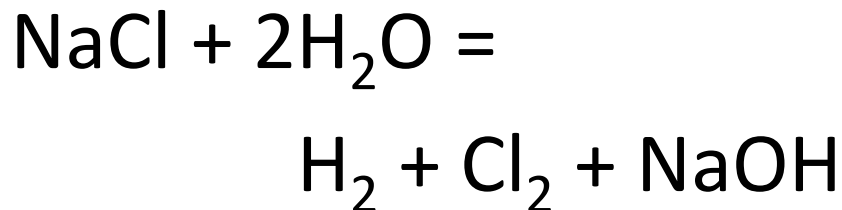
- Катод:



- Анод:



- Итог:





# Электролиз раствора $K_2SO_4$

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

# Электролиз раствора $Zn(NO_3)_2$

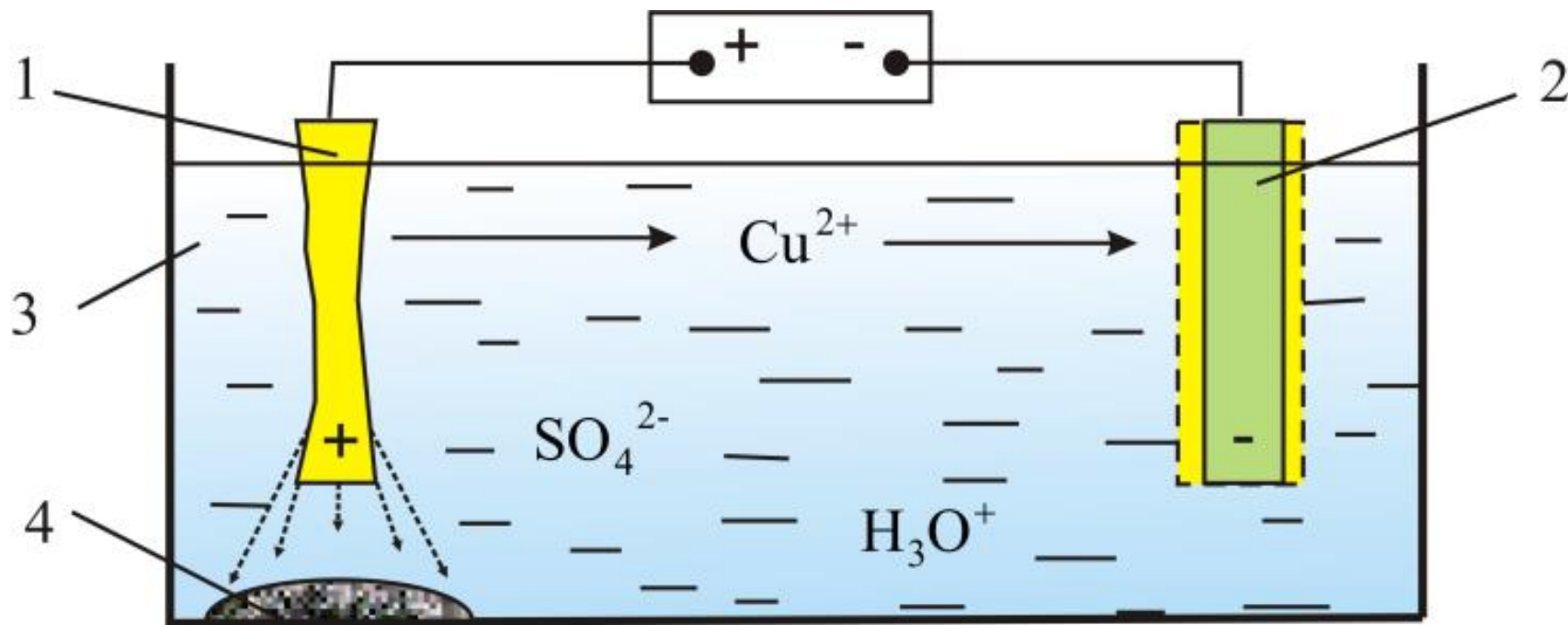
- Диссоциация:  $Zn(NO_3)_2 = Zn^{2+} + 2NO_3^-$
- Катод:  $2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^-$  | 2
- Анод:  $2H_2O - 4e = O_2\uparrow + 4H^+$  | 1
- Сумма:  $6H_2O = O_2\uparrow + 2H_2\uparrow + 4OH^- + 4H^+$   $4H_2O$
- Итог:  $2H_2O = 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$
- Катод:  $Zn^{2+} + 2e = Zn$  | 2
- Анод:  $2H_2O - 4e = O_2\uparrow + 4H^+$  | 1
- Сумма:  $2Zn^{2+} + 2H_2O = 2Zn + O_2\uparrow + 4H^+$
- Итог:  $2Zn(NO_3)_2 + 2H_2O = 2Zn + O_2\uparrow + 4HNO_3$
- ~~$Zn(NO_3)_2 + 2H_2O = Zn + H_2 + O_2 + 2HNO_3$  !!!~~

# Электролитическое рафинирование меди

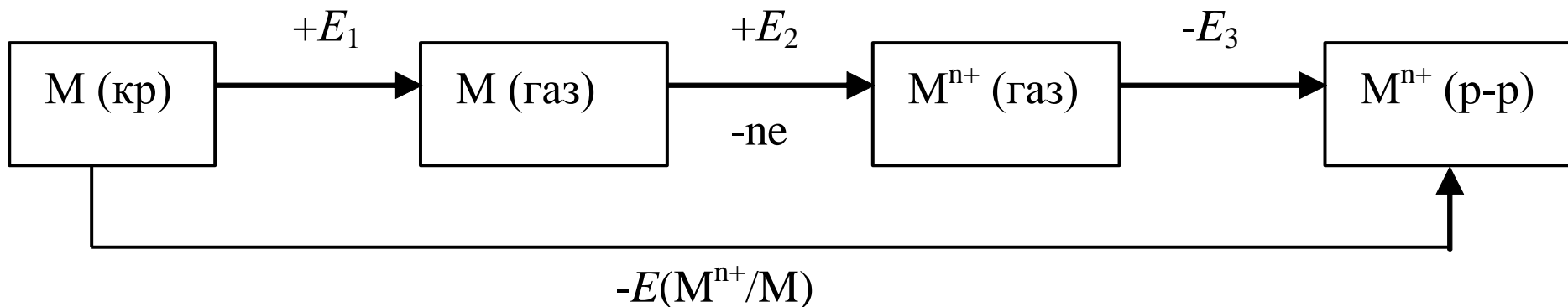
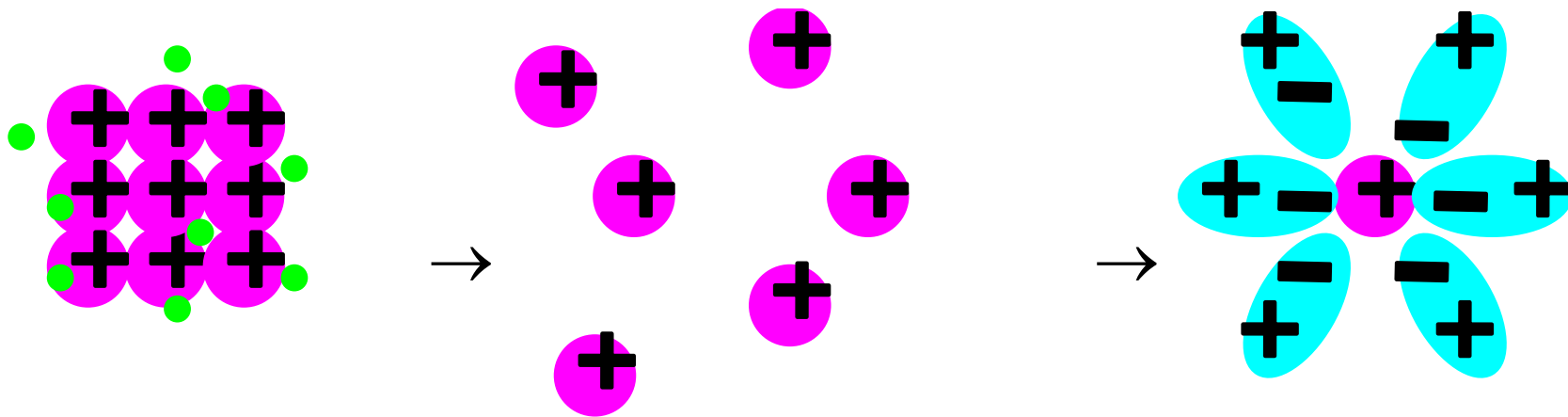


- Диссоциация:  $\text{CuSO}_4 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
- Катод:  $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$
- Анод:  $\text{Cu} - 2e = \text{Cu}^{2+}$

<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  
(H<sub>2</sub>) Cu Hg Ag Pt Au

- В чем это проявляется?

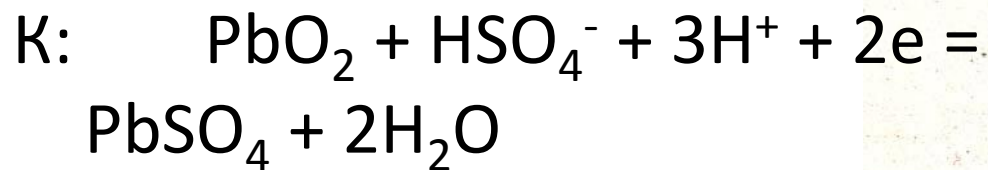
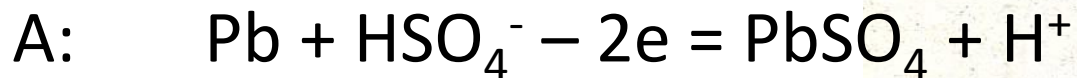
1. Металл, находящийся левее в ряду, способен вытеснить из соли в растворе другой металл, находящийся правее, т.е. восстанавливать его катион.	$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$
2. Металл, находящийся левее водорода, способен вытеснить из кислоты в растворе водород.	$\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$
3. Металл, находящийся левее магния, способен вытеснить 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 вытеснить 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 <sup>+</sup> /Li	-3,045	Al <sup>3+</sup> /Al	-1,66	(Fe <sup>3+</sup> /Fe)	-0,058
Rb <sup>+</sup> /Rb	-2,924	Ti <sup>2+</sup> /Ti	-1,63	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	0,000
K <sup>+</sup> /K	-2,923	V <sup>2+</sup> /V	-1,18	Sb <sup>III</sup> /Sb	0,20
Cs <sup>+</sup> /Cs	-2,923	Mn <sup>2+</sup> /Mn	-1,17	Bi <sup>III</sup> /Bi	0,317
Ra <sup>2+</sup> /Ra	-2,916	Cr <sup>2+</sup> /Cr	-0,91	Cu <sup>2+</sup> /Cu	0,345
Ba <sup>2+</sup> /Ba	-2,905	Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,764	Ru <sup>2+</sup> /Ru	0,45
Sr <sup>2+</sup> /Sr	-2,888	(Cr <sup>3+</sup> /Cr)	-0,74	(Cu <sup>+</sup> /Cu)	0,531
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,79	Ga <sup>3+</sup> /Ga	-0,560	(Tl <sup>3+</sup> /Tl)	0,734
Na <sup>+</sup> /Na	-2,713	Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,473	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /Hg	0,792
Ac <sup>3+</sup> /Ac	-2,600	Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0,403	Ag <sup>+</sup> /Ag	0,799
La <sup>3+</sup> /La	-2,522	Tl <sup>+</sup> /Tl	-0,357	(Hg <sup>2+</sup> /Hg)	0,850
Y <sup>3+</sup> /Y	-2,372	In <sup>3+</sup> /In	-0,338	Os <sup>2+</sup> /Os	0,85
Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2,370	Co <sup>2+</sup> /Co	-0,29	Pd <sup>2+</sup> /Pd	0,915
Sc <sup>2+</sup> /Sc	-2,077	Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,228	Ir <sup>3+</sup> /Ir	1,15
Pu <sup>3+</sup> /Pu	-2,03	Mo <sup>3+</sup> /Mo	-0,2	Pt <sup>2+</sup> /Pt	1,2
Be <sup>2+</sup> /Be	-1,97	Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,140	Au <sup>III</sup> /Au	1,498
U <sup>3+</sup> /U	-1,80	Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,126	(Au <sup>+</sup> /Au)	1,68

# Свинцовый аккумулятор



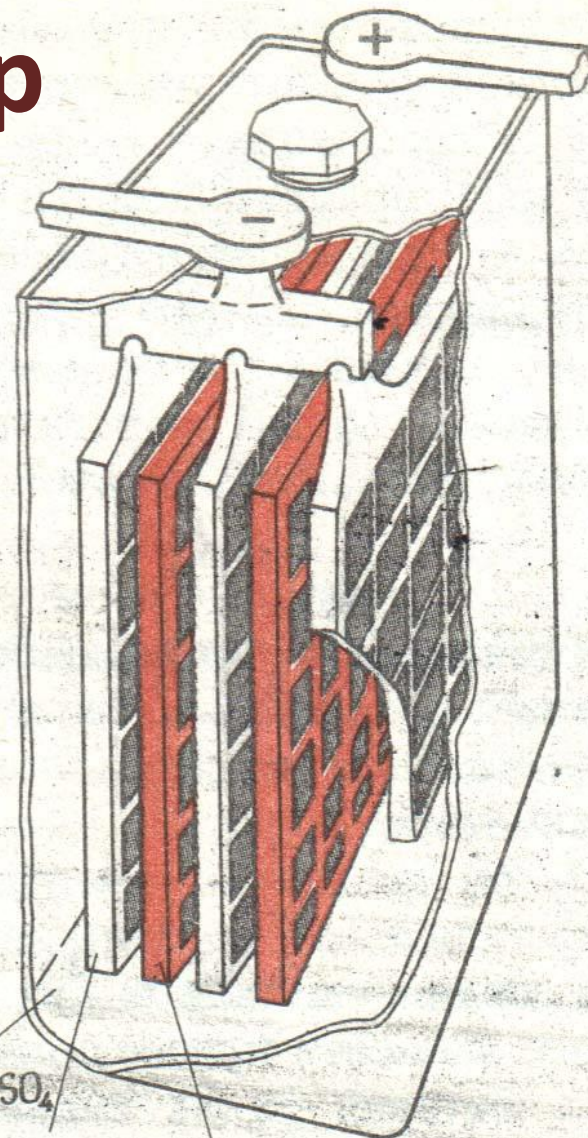
$U = 12 \text{ В}$

(6 элементов по 2 В)

Электролит –  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Катод –  $\text{PbO}_2$

Анод – губчатый  $\text{Pb}$

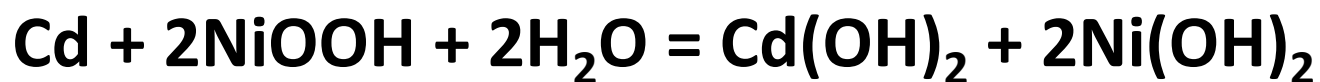
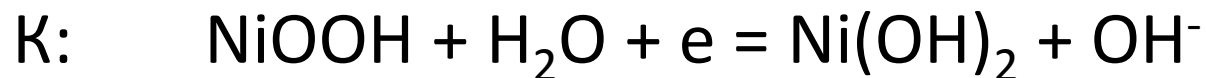
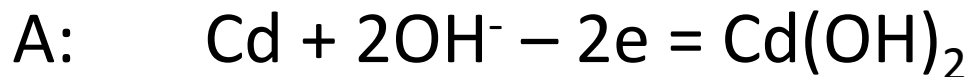


Электролит  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Свинцовая решетка,  
заполненная губчатым  
свинцом (анод)

Свинцовая решетка,  
заполненная  $\text{PbO}_2$   
(катод)

# Никель-кадмиевый аккумулятор



$U = 1,5 \text{ В}$

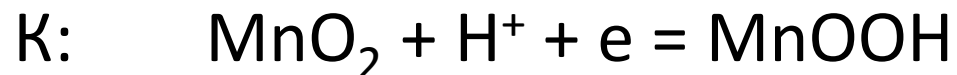
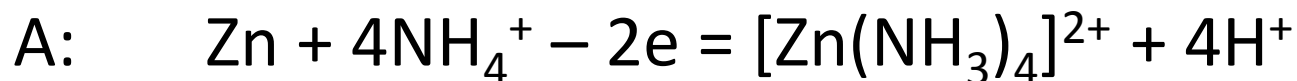
Электролит – KOH

Катод – NiOOH с  
графитом

Анод – губчатый Cd  
с Fe



# Сухой элемент (батарейка)



$U = 1,5 \text{ В}$

Электролит –

влажная

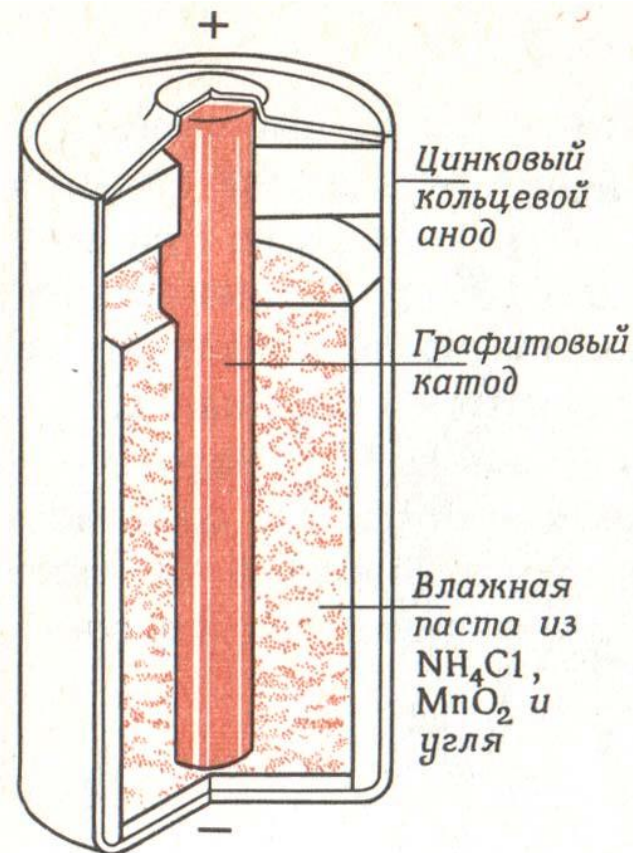
паста из  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и угля

Катод – графит (стержень) или  $\text{MnO}_2$

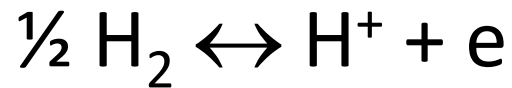
Анод – Zn (оболочка батарейки)

[www.10-top.ru](http://www.10-top.ru)

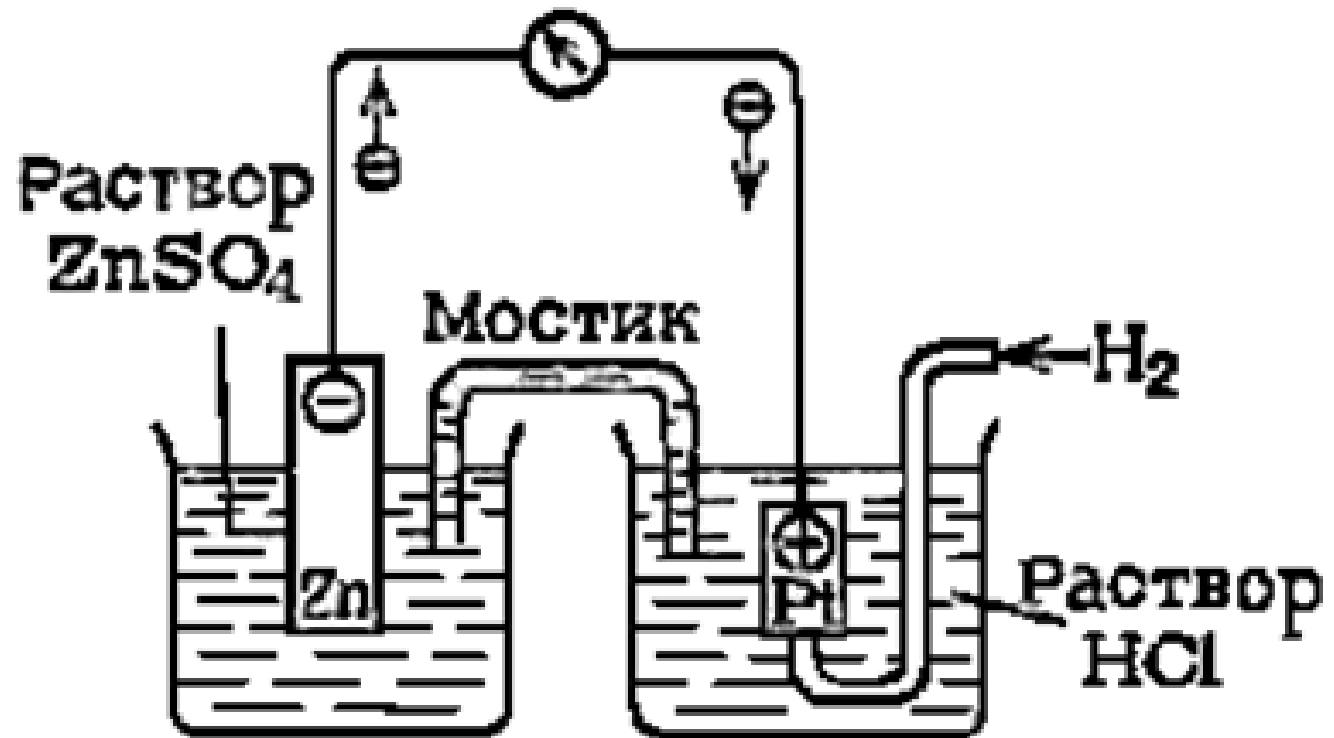
Т.Браун, Г.Ю.Лемей. Химия в центре наук.



# 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 <sub>2</sub> ) Cu Hg Ag Pt Au
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{M}^{n+} + \text{ne} = \text{M}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{M}^{n+} + \text{ne} = \text{M}$ $(2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2)$

Процесс на катоде зависит от положения катиона металла в электрохимическом ряду напряжений. Металлы и водород расположены в электрохимическом ряду напряжений в порядке увеличения способности принимать электроны.

Если в растворе несколько разных катионов, восстанавливаться будет тот, который стоит правее в электрохимическом ряду напряжений. Так, из водного раствора смеси солей Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup> сначала будут восстанавливаться катионы серебра, потом катионы меди и, наконец, катионы железа (последние – параллельно с восстановлением воды).



# Анодные процессы

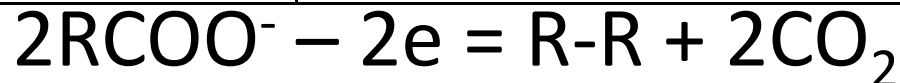
- Растворимый (активный) анод:



Применение: хромирование (защита от коррозии) - электролиз с растворимым анодом, анод - слиток хрома. А каждый блестящий хромированный чайник побывал катодом.

- Нерастворимый (инертный) анод:

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



Зависит прежде всего от способности аниона электролита к окислению. Если в растворе несколько разных анионов, способных окисляться, то окисляться в первую очередь будет тот, который стоит левее в этой схеме (тот, ОВ потенциал для которого меньше).





# Батарейки

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

Электролит – крахмальная паста с  $\text{NH}_4\text{Cl}$

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

$2 \text{MnO}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Zn} = 2 \text{MnOOH} + \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

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 –  $\text{KOH}$ , ингибиторы

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

$2 \text{MnO}_2 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{MnOOH} + \text{ZnO}$

емкость 60-90 Вт\*ч/кг

“Литиевые”

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

$\text{Li} + \text{MnO}_2 = \text{LiMnO}_2$

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

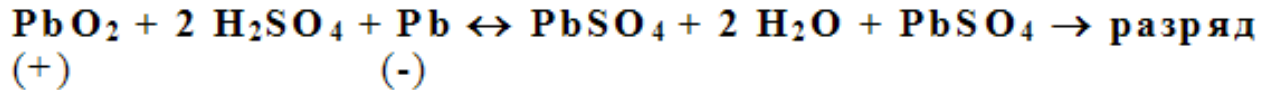
$xn \text{Li} + (\text{CF}_x)_n = xn \text{LiF} + n \text{C}$

емкость 600-1200 Вт\*ч/кг

# Аккумуляторы

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

емкость 3-4 А\*ч/кг

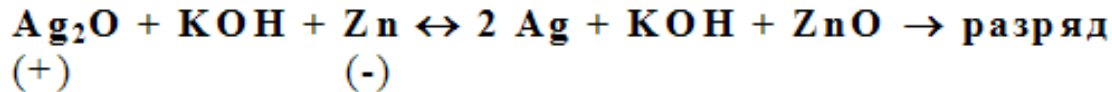


100 млн. автомобильных аккумуляторов в год –

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

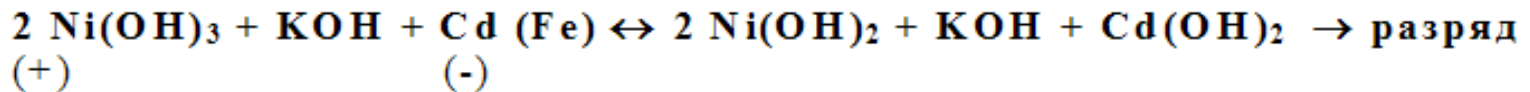
**Серебряно-цинковые:** ЭДС мин. 1,5 В; зарядный ток = 1/10 емкости;

емкость 50-70 А\*ч/кг



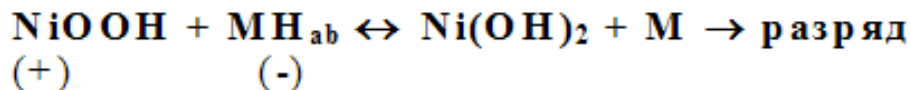
**Кадмиево-никелевые:** ЭДС мин. 1,1 В; зарядный ток = 1/4 емкости;

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; ZnMn<sub>2</sub>; Mg<sub>2</sub>Ni; LaNi<sub>5</sub>

**Литий-ионные :** ЭДС мин. 3,6 В; зарядный ток = 1/2-1/4 емкости

емкость 7-20 А\*ч/кг

