

Лекция 9

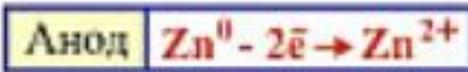
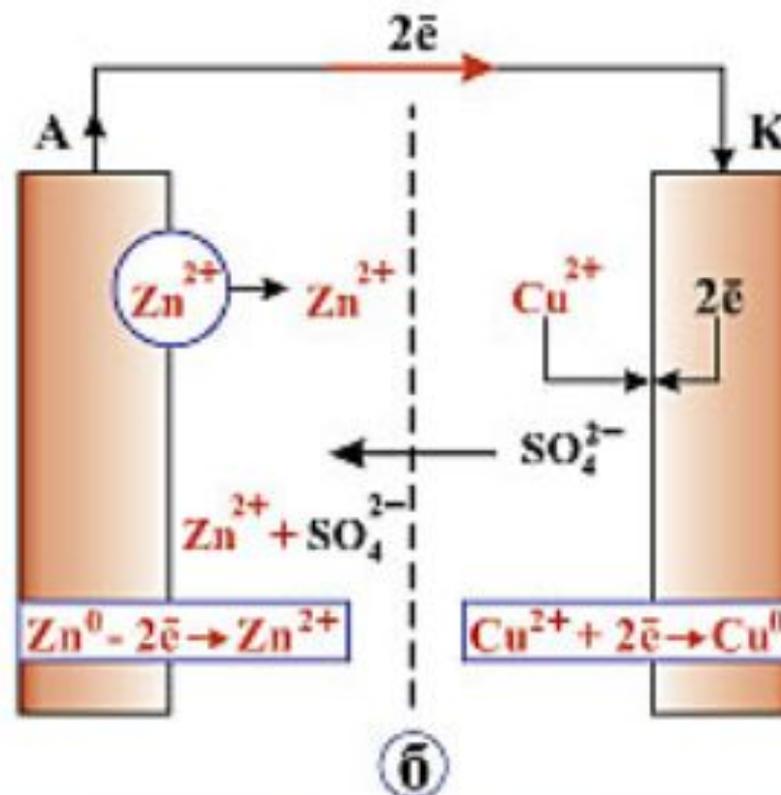
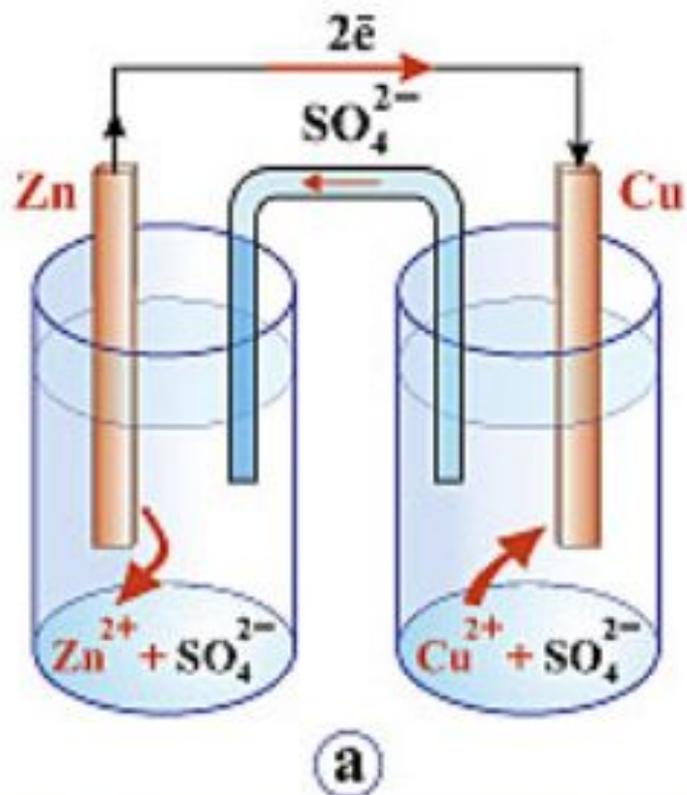
Химические источники тока

Рассматриваемые вопросы:

1. Гальванический элемент Даниэля -Якоби. Электродные процессы. Принцип работы.
2. Стандартный водородный электрод. Стандартный электродный потенциал.
3. Уравнение Нернста. Определение электродного потенциала в нестандартных условиях.
4. Определение ЭДС гальванического элемента.
5. Взаимосвязь константы равновесия со стандартным потенциалом гальванического элемента.
6. Классификация электродов в электрохимии.
7. Металлические электроды.
8. Газовые электроды.
9. Редокс-электроды.
10. Электроды сравнения.
11. Некоторые практически значимые ХИТ.

Гальванический элемент Даниэля-Якоби

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ И СХЕМА ЕГО РАБОТЫ



Принцип работы гальванического элемента

$$\begin{array}{l} \Delta H_{\text{решетки}} > 0 \\ \Delta H_{\text{гидратации}} < 0 \end{array}$$

В зависимости от величины значений данных энтальпий на поверхности раздела фаз *металл-раствор* будет преобладать один из процессов:

если $|\Delta H_{\text{решетки}}| > |\Delta H_{\text{гидратации}}|$, то $\text{Me}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Me}^0$

если $|\Delta H_{\text{решетки}}| < |\Delta H_{\text{гидратации}}|$, то $\text{Me}^0 - n\text{e}^- \rightarrow \text{Me}^{n+}$

Окислительно-восстановительные реакции в электрохимических системах

Анод — это электрод, на котором происходит процесс **ОКИСЛЕНИЯ** (отдачи e^-) (восстановитель).

Катод — это электрод, на котором происходит процесс **ВОССТАНОВЛЕНИЯ** (приема e^-) (окислитель).

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Be	Mn	Cr	Zn	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Sb	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----------------	----	----	----	----	----	----

ОСЛАБЛЕНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ МЕТАЛЛОВ



ОСЛАБЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ



Принцип работы гальванического элемента

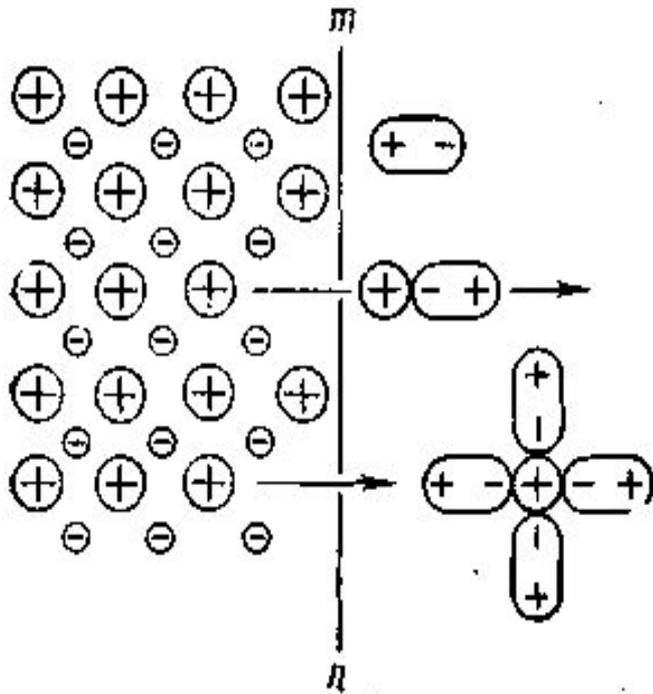


Рис. 54. Гидратация поверхностно расположенных катионов металла в воде — поверхностная растворимость металла (схема):
ml — поверхность раздела жидких и твердых фаз

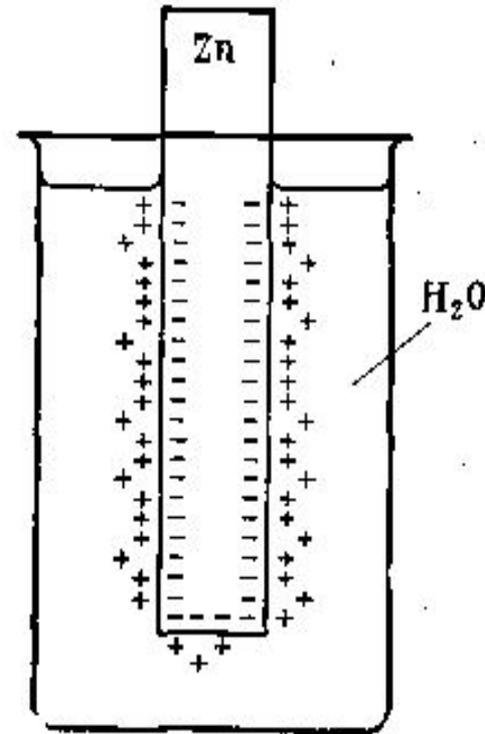
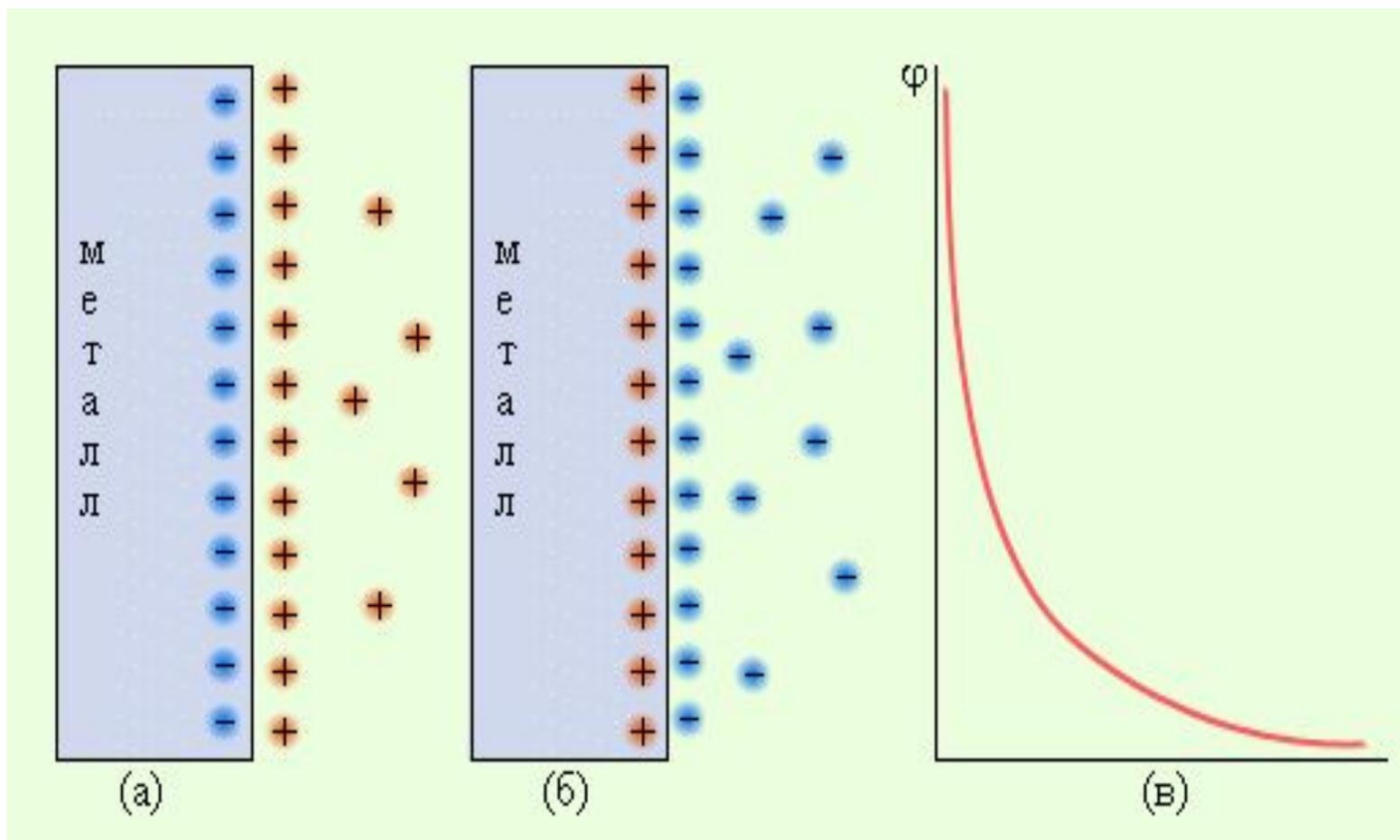


Рис. 55. Двойной электрический слой на границе металл — жидкость (диффузное строение слоя)

Двойной электрический слой

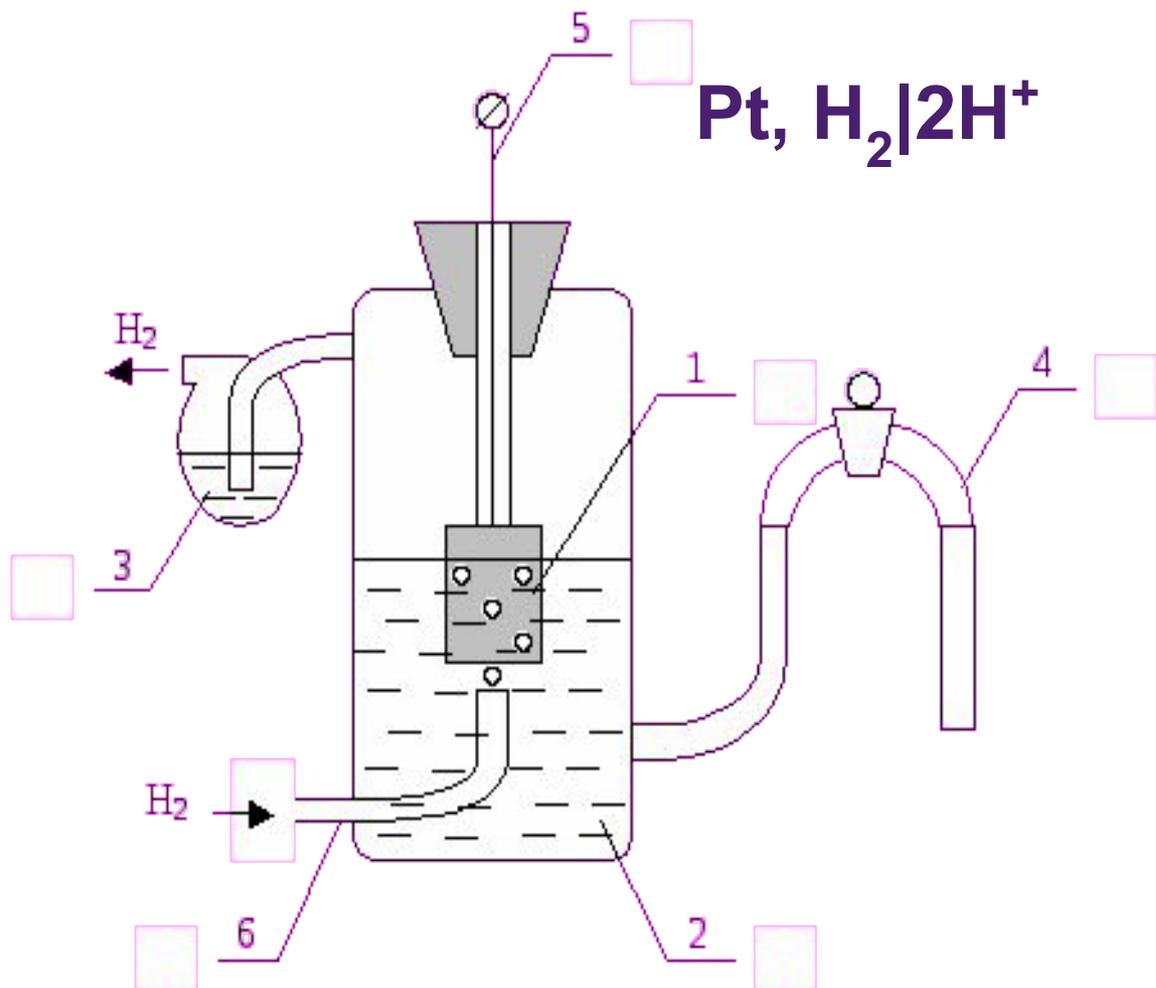


Гальванический элемент Даниэля-Якоби

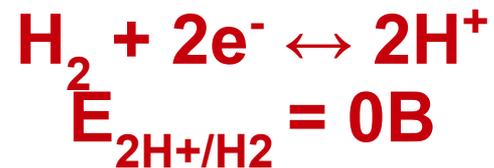
Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби:



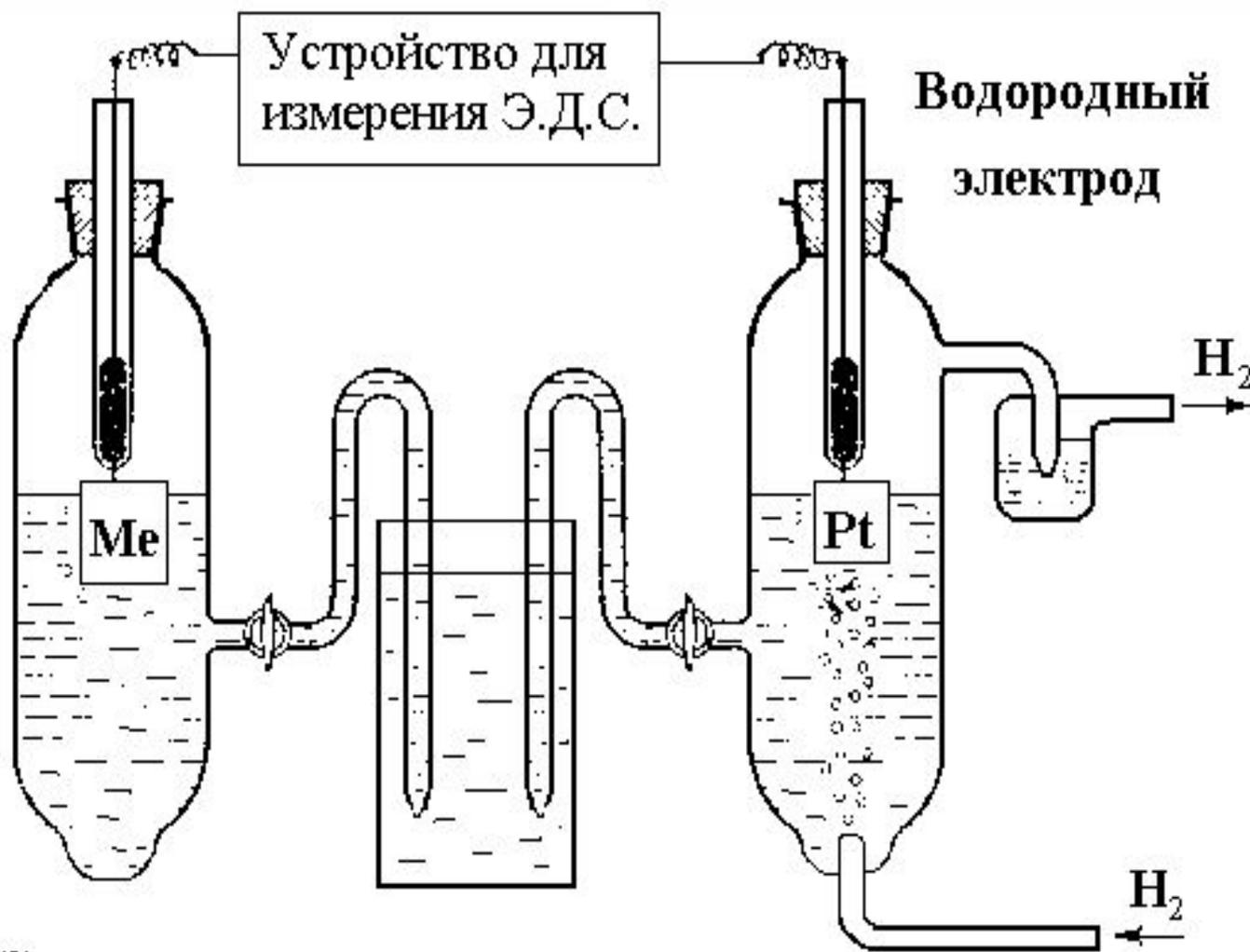
Стандартный водородный электрод



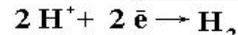
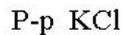
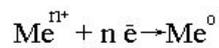
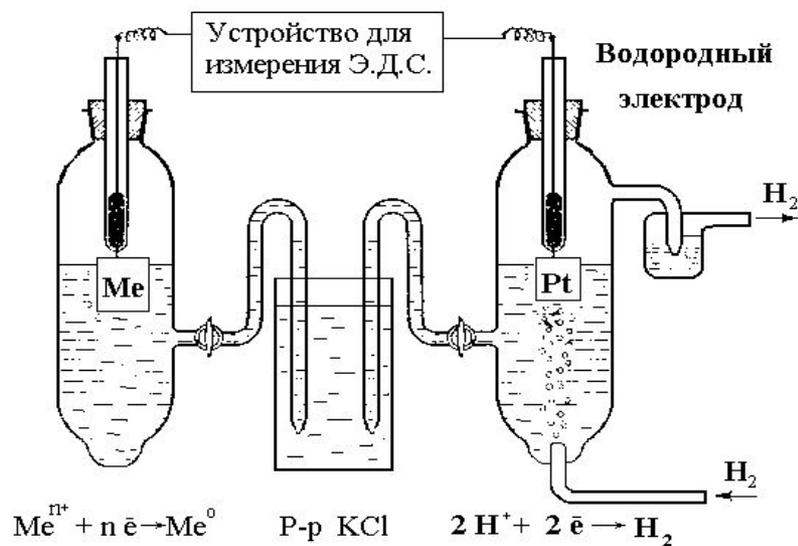
Электрохимическое взаимодействие:



Стандартный электродный потенциал



Стандартный электродный потенциал



$$\varphi_{\text{Me}^0/\text{Me}^{n+}} = |\text{Э.Д.С.} - \varphi_{\text{H}_2/2\text{H}^+}|$$

Измерение электродного потенциала

Для определения потенциала электрода, изучаемый электрод ставится на место **анода**.

Стандартный электродный потенциал E^0 (измеренный при ст.у.) численно равен ЭДС гальванического элемента, содержащего в качестве электрода сравнения стандартный водородный электрод:

$$E^0_{\text{ox/red}} = E^0_{\text{ГЭ}} - E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$$

Таблица стандартных электродных потенциалов

Стандартные электродные потенциалы металлов
в кислых водных растворах при 298 К

Система	Потенциал, В	Система	Потенциал, В	Система	Потенциал, В
Li^+ / Li	-3,04	$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	-1,18	$\text{Sb}^{3+} / \text{Sb}$	0,25
Rb^+ / Rb	-2,925	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0,763	$\text{As}^{3+} / \text{As}$	0,300
Cs^+ / Cs	-2,923	$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	-0,744	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,337
K^+ / K	-2,922	$\text{Ga}^{3+} / \text{Ga}$	-0,52	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,520
$\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}$	-2,90	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	-0,440	$\text{Te}^{4+} / \text{Te}$	0,560
$\text{Sr}^{2+} / \text{Sr}$	-2,89	$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	-0,402	$\text{Po}^{3+} / \text{Po}$	0,560
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	-2,87	$\text{In}^{3+} / \text{In}$	-0,343	$\text{Rh}^{2+} / \text{Rh}$	0,60
Na^+ / Na	-2,714	Tl^+ / Tl	-0,336	$\text{Hg}^{2+} / 2\text{Hg}$	0,798
$\text{La}^{3+} / \text{La}$	-2,40	$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	-0,277	Ag^+ / Ag	0,799
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	-2,36	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	-0,250	$\text{Pd}^{2+} / \text{Pd}$	0,83
$\text{Th}^{4+} / \text{Th}$	-2,10	$\text{Mo}^{3+} / \text{Mo}$	-0,20	$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	0,854
$\text{Ti}^{2+} / \text{Ti}$	-1,75	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	-0,136	$\text{Ir}^{3+} / \text{Ir}$	1,00
$\text{Be}^{2+} / \text{Be}$	-1,70	$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	-0,126	$\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$	1,20
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	-1,67	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$	-0,036	$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	1,50
V^{2+} / V	-1,50	$2\text{H}^+ / \text{H}_2 (\text{Pt})$	0	Au^+ / Au	1,70

Стандартный электродный потенциал

При составлении произвольного ГЭ, электрод с более положительным потенциалом будет выполнять функции катода (окислителя), а с более отрицательным — анода:

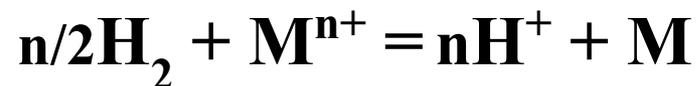
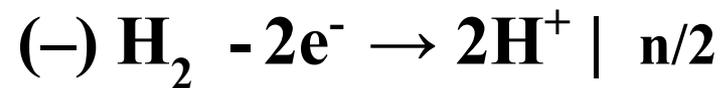
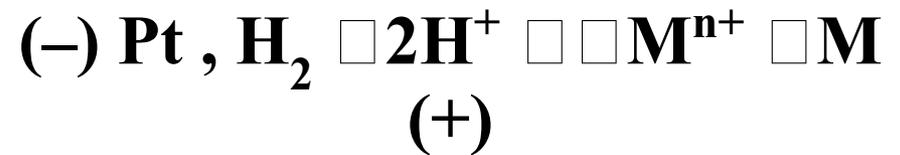
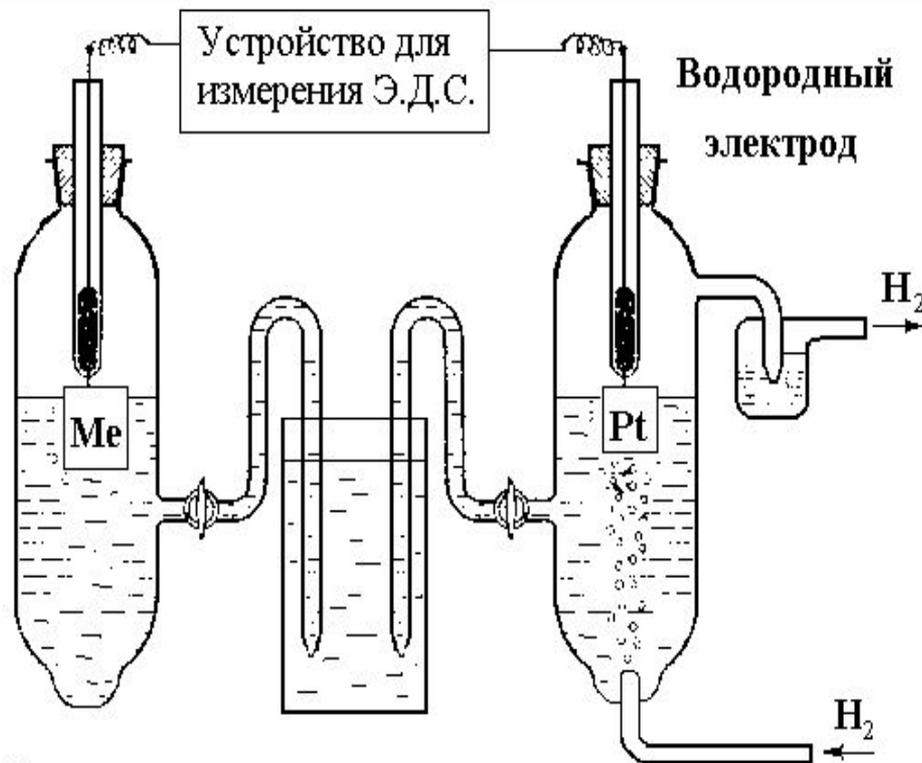
$$\begin{aligned} E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= -0,76 \text{ В} \Rightarrow \text{анод} \\ E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= +0,34 \text{ В} \Rightarrow \text{катод} \end{aligned} \quad E^0_{\text{ГЭ}} (\text{ЭДС}) = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

Чем выше значение электродного потенциала редокс-пары, тем сильнее у неё выражены окислительные свойства.

Чем больше разность электродных потенциалов катода и анода, тем выше ЭДС ($E_{\text{ГЭ}}$) гальванического элемента.

Уравнение Нернста для отдельного электрода

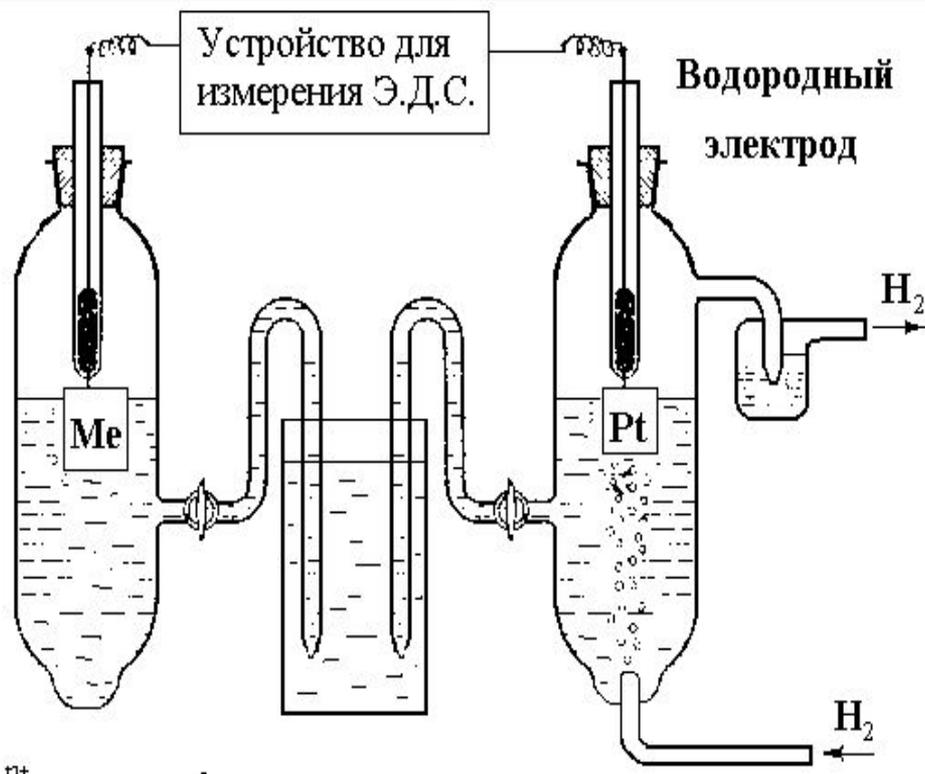
В нестандартных условиях потенциал электрода определяют по уравнению Нернста.



Изотерма Вант-Гоффа:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{M}} \cdot a_{\text{H}^+}^n}{a_{\text{M}^{n+}} \cdot a_{\text{H}_2}^{n/2}}$$

Уравнение Нернста для отдельного электрода



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_M \cdot a_{H^+}^n}{a_{M^{n+}} \cdot a_{H_2}^{n/2}}$$

$$\square G = -nFE$$

$$\square G^0 = -nFE^0$$

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M},$$

Уравнение Нернста для отдельного электрода

Общий вид уравнения Нернста
для отдельного электрода:

$$E_{\text{оф/вф}} = E_{\text{оф/вф}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{оф}}}{a_{\text{вф}}}.$$

где $a_{\text{оф}}$ — активность окисленной формы;

$a_{\text{вф}}$ — активность восстановленной формы;

После подстановки всех констант ($T = 298\text{K}$) и $\ln \rightarrow \lg$
получаем удобную форму:

$$E_{\text{оф/вф}} = E_{\text{оф/вф}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{оф}}}{a_{\text{вф}}}.$$

Уравнение Нернста для отдельного электрода

Задание: определить потенциал медного электрода, молярная концентрация раствора CuSO_4 в котором составляет $0,1\text{M}$, $f_a = 0,16$, $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{В}$.

Уравнение Нернста для гальванического элемента

Процесс идет в прямом направлении, если $\Delta G_{\text{ГЭ}} < 0$ или $E_{\text{ГЭ}}$ (ЭДС_{ГЭ}) > 0 , т. к. $\Delta G = -nFE$.

В стандартных условиях $E^{\circ}_{\text{ГЭ}} = E^{\circ}_{\text{катода}} - E^{\circ}_{\text{анода}}$

Если $E^{\circ}_{\text{ГЭ}} \approx 0$ В, то используют разность не стандартных, а реальных электродных потенциалов (с учетом активностей потенциалопределяющих ионов), вычисленную по уравнению Нернста для гальванического элемента.

Уравнение Нернста для гальванического элемента

Задание: определить $E^0_{\text{гэ}}$ и $E_{\text{гэ}}$ для элемента Даниэля-Якоби.

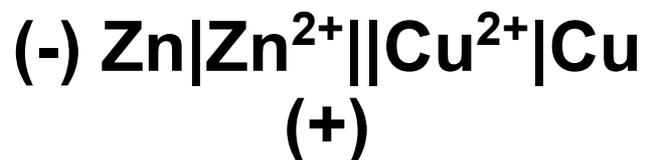
Пусть

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,01 \text{ моль/л,}$$

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В} \Rightarrow \text{анод}$$

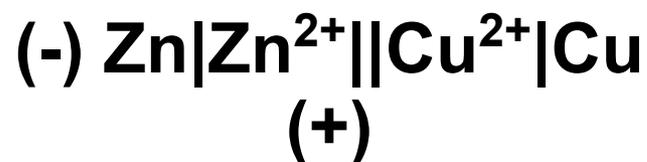
$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В} \Rightarrow \text{катод}$$



$$E^0_{\text{эл}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ В}$$

$$E^0_{\text{гэ}} = 1,1 \text{ В}$$

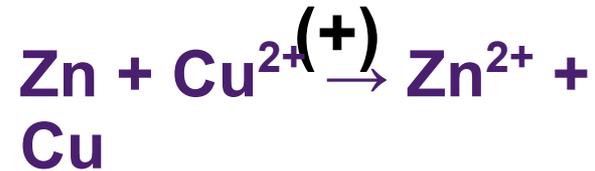
Уравнение Нернста для гальванического элемента



$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \\ &- \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \right) = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}; \end{aligned}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

Уравнение Нернста для гальванического элемента



В общем виде уравнение Нернста для гальванического элемента имеет вид:

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{ГЭ}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{исх в-в}}}{a_{\text{продуктов}}}$$

Взаимосвязь константы равновесия K_p со
стандартным потенциалом гальванического элемента
 $E^0_{гэ}$

$$\square G^0 = - nFE^0$$

$$\square G^0 = - RT \ln K_p$$

$$nFE^0 = RT \ln K_p$$

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_p$$

или

$$E^0 = \frac{0,059}{n} \lg K_p$$

Взаимосвязь константы равновесия K_p со
стандартным потенциалом гальванического элемента
 $E^0_{гэ}$

$$\square G^0 = - nFE^0$$

$$\square G^0 = - RT \ln K_p$$

$$nFE^0 = RT \ln K_p$$

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_p$$

или

$$E^0 = \frac{0,059}{n} \lg K_p$$

Типы и роды электродов

Электроды

С электрохимической
реакцией

1-го рода

- металлические
- газовые
- редокс-
электроды

2-го рода

Электроды
сравнения

Без
электрохимической
реакции

Ионоселективные

Металлические электроды

Металл, погруженный в раствор своей соли



$$E = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{M}^{n+}}.$$

Газовые электроды

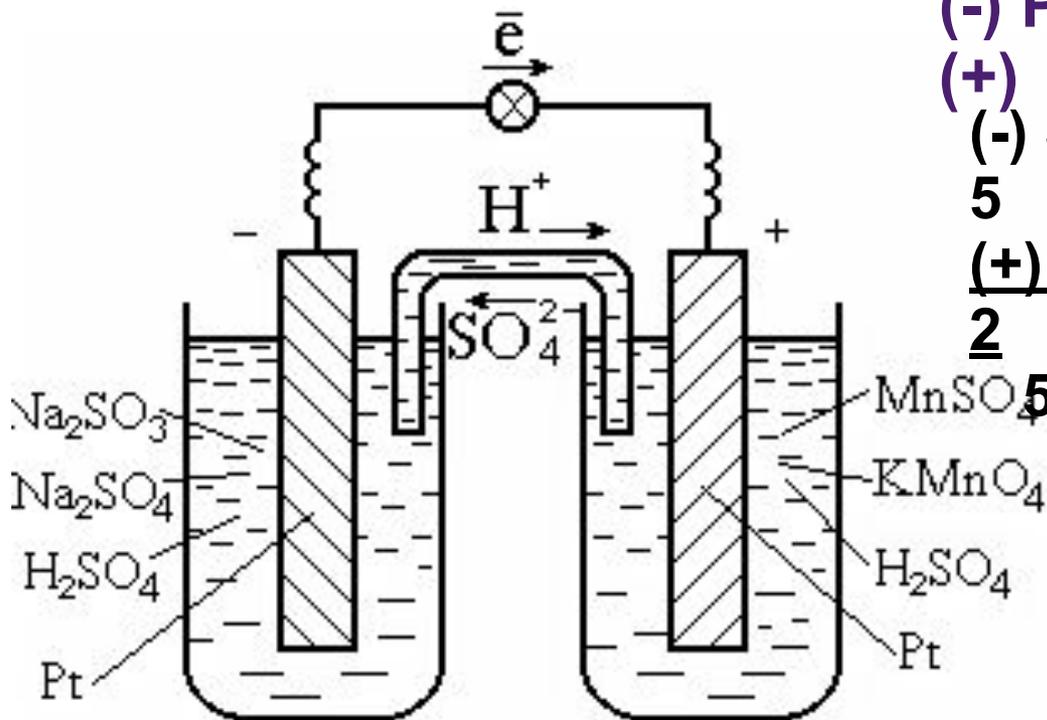
Газовый электрод состоит из инертного проводника 1-го рода (Pt, графит) и газа, находящегося в контакте с раствором собственных ионов.



$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2},$$
$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}.$$

Редокс (redox) - электроды

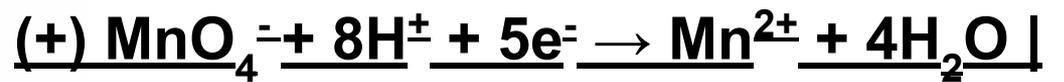
Редокс - электрод состоит из инертного проводника 1-го рода (Pt, графит) и раствора, содержащего и окисленную, и восстановленную формы потенциалоопределяющего вещества.



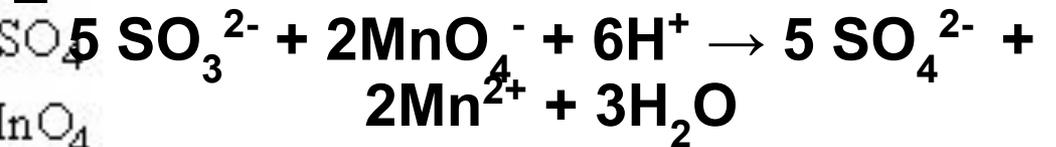
(+)



5

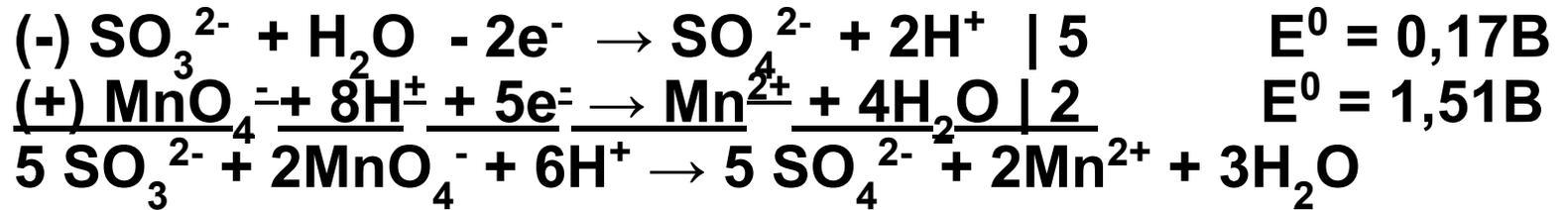


2



Уравнение Нернста →

Редокс (redox) - электроды



$$E_{\Gamma\Xi} = E_{\Gamma\Xi}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{исх в- в}}}{a_{\text{продуктов}}}$$

$$E_{\Gamma\Xi} = (1,51 - 0,17) + \frac{0,059}{10} \lg \frac{a_{\text{SO}_3^{2-}}^5 \cdot a_{\text{MnO}_4^-}^2 \cdot a_{\text{H}^+}^6}{a_{\text{SO}_4^{2-}}^5 \cdot a_{\text{Mn}^{2+}}^2}$$

Электроды сравнения (2-го рода)

Состоят из проводника 1-го рода — металла — покрытого слоем труднорастворимой соли этого металла и опущенного в насыщенный раствор, содержащий анион этой соли.

Пример: хлорсеребряный электрод ХСЭ.

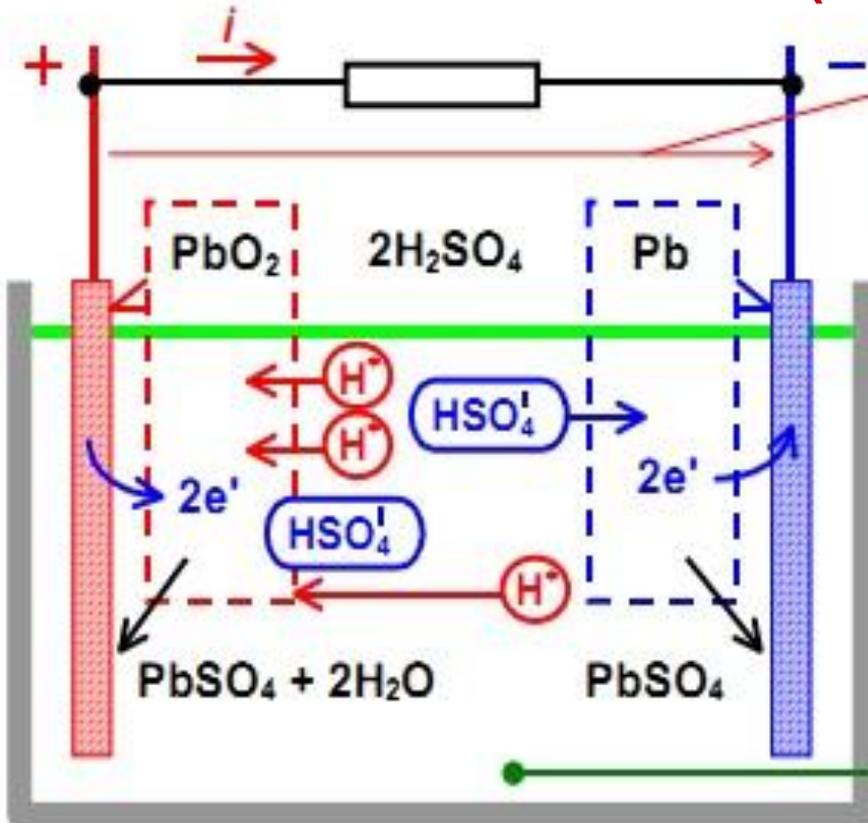
Потенциал таких электродов не изменяется во время работы, поэтому они могут выступать в роли электродов сравнения.

$$E_{\text{ХСЭ}} = E_{\text{ХСЭ}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^{1-}}.$$

В уравнение Нернста таких электродов под знак логарифма входят активности веществ, не участвующих в электродном процессе.

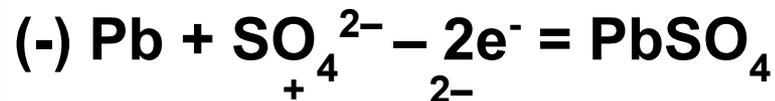
Некоторые практически значимые ХИТ

Свинцовый (кислотный) аккумулятор



Начальная ЭДС
2,05...2,10 V

(-) Pb, PbSO₄ □ H₂SO₄ □ PbO₂, Pb (+)



Электролит:

29...34 % H₂SO₄

71...66 % H₂O

Плотность 1,21...1,26 Mg/m³

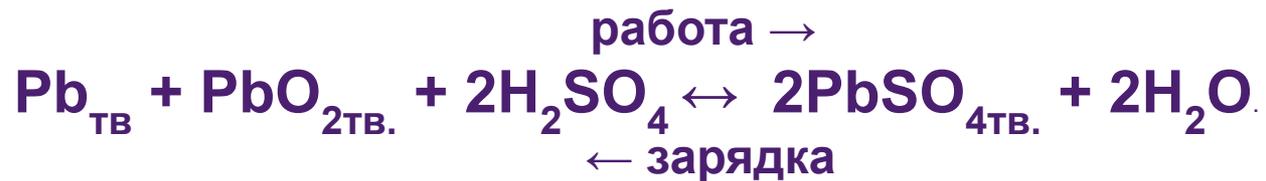
работа →



← зарядка

Некоторые практически значимые ХИТ

Свинцовый (кислотный) аккумулятор



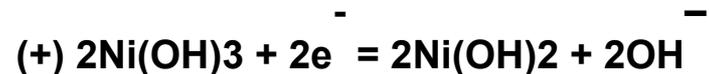
$$E_{\text{св. акк.}} = 2,041 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Когда $E_{\text{св. акк.}} = 1,85 \text{ В}$ — требуется подзарядка

При $E_{\text{св. акк.}} < 1,85 \text{ В}$ — необратимая разрядка

Некоторые практически значимые ХИТ

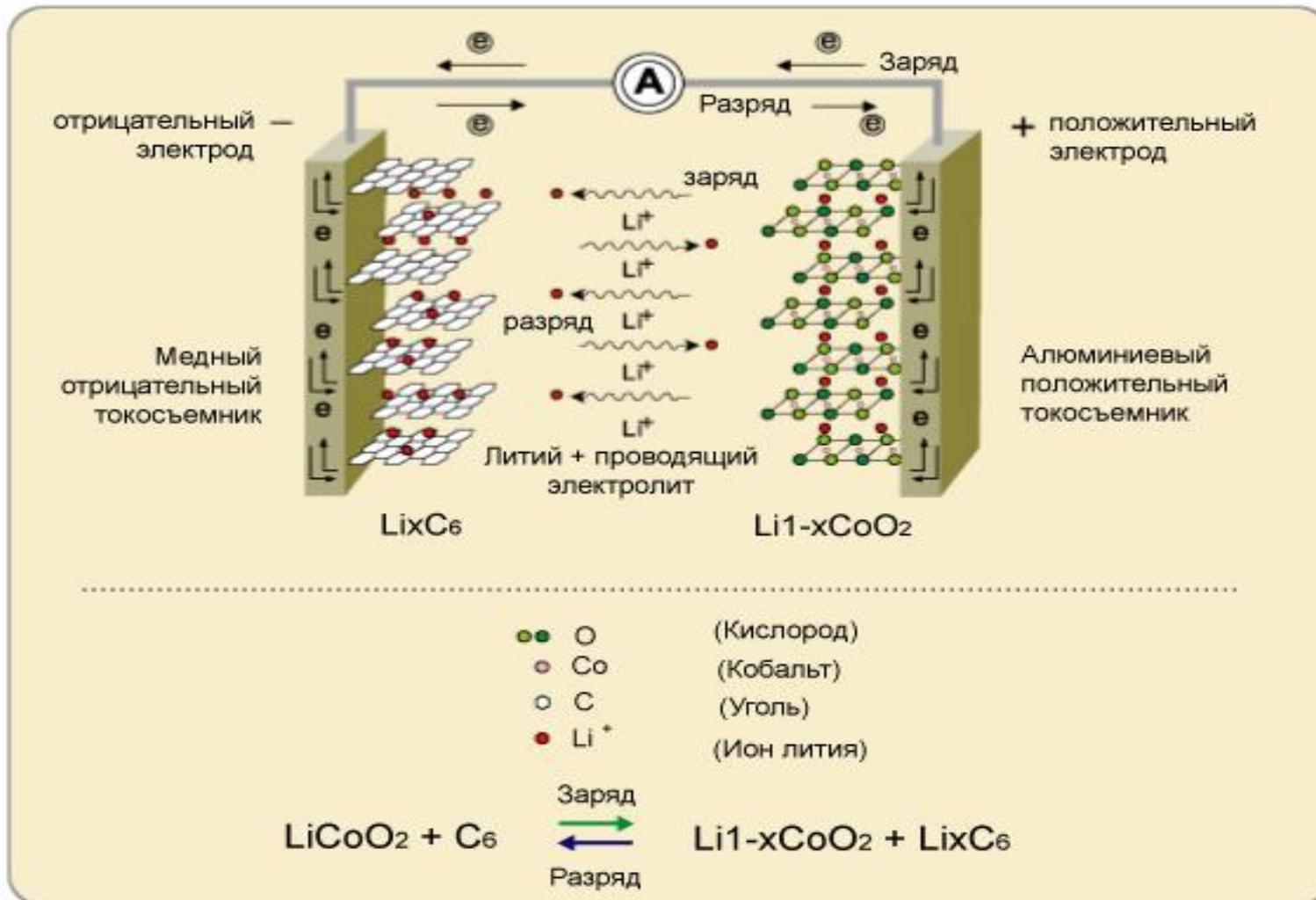
Щелочной железо-никелевый аккумулятор



$$E = 0,929 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\text{ПР}_{\text{Ni(OH)}_3}^2}{\text{ПР}_{\text{Ni(OH)}_2}^2 \cdot \text{ПР}_{\text{Fe(OH)}_2}}$$

Некоторые практически значимые ХИТ

Литий-ионный аккумулятор



**Спасибо
за внимание!**