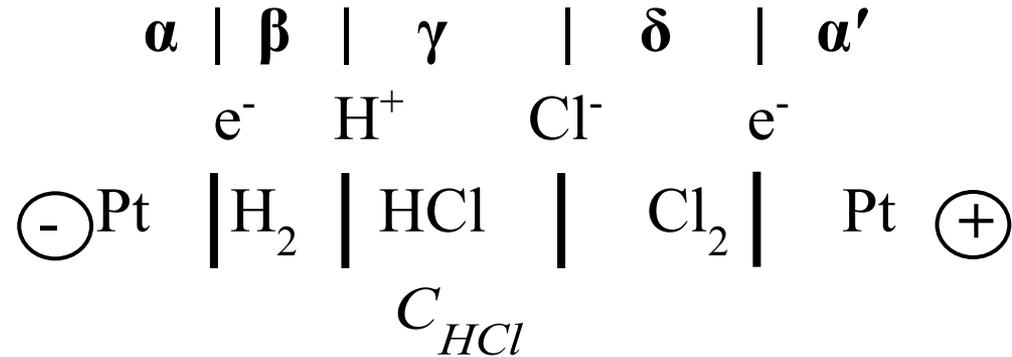


План

1. Термодинамическое описание равновесных цепей. Связь ЭДС с составом фаз гальванической цепи. Уравнение Нернста. Стандартный электродный потенциал. Водородная шкала потенциалов.
2. Стандарты ЭДС. Схемы измерения равновесных потенциалов.
3. Термодинамика гальванического элемента. Связь энергии Гиббса и ЭДС элемента. Температурный коэффициент ЭДС.
4. Классификация электродов. Электроды первого рода, электроды второго рода, электроды третьего рода, газовые электроды и др.
5. Классификация гальванических цепей. Гальванические цепи с химическими реакциями, физические цепи, концентрационные цепи, цепи с переносом и без переноса.
6. Диаграмма $E - pH$ (диаграмма М. Пурбе).

1) Связь ЭДС с составом фаз. Вывод из межфазных равновесий



$$E = \phi^{\text{прав.}} - \phi^{\text{лев.}} = \phi^{\alpha'} - \phi^{\alpha} =$$

$$(\phi^{\alpha'} - \phi^{\delta}) + (\phi^{\delta} - \phi^{\gamma}) + (\phi^{\gamma} - \phi^{\beta}) + (\phi^{\beta} - \phi^{\alpha});$$

$$\bar{\mu}_e^{\alpha} = \bar{\mu}_e^{\beta}$$

$$\bar{\mu}_{H^+}^{\beta} = \bar{\mu}_{H^+}^{\gamma}$$

$$\bar{\mu}_{Cl^-}^{\gamma} = \bar{\mu}_{Cl^-}^{\delta}$$

$$\bar{\mu}_e^{\delta} = \bar{\mu}_e^{\alpha'}$$

Закон Вольты:

Контактная разность потенциалов последовательно соединенных различных проводников, находящихся при одинаковой температуре, не зависит от химического состава промежуточных проводников и равна контактной разности потенциалов, возникающей при непосредственном соединении крайних проводников.

$$\begin{aligned}
 E &= E_{\text{правый}} - E_{\text{левый}} = \left[\frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} \right) + \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-}} \right] - \\
 &- \left[\frac{1}{F} \left(\mu_{\text{H}^+}^{\circ} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\circ} \right) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \right] = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \\
 &= E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - 0
 \end{aligned}$$

Электродные полуреакции в гальваническом элементе

Правый электрод

$$E_{\text{правый}} = \left[\frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} \right) + \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-}} \right]$$

Левый электрод (водородный)

$$E_{\text{левый}} = \left[\frac{1}{F} \left(\mu_{\text{H}^+}^{\circ} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\circ} \right) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \right]$$

Окислительно-восстановительные полуреакции

Окислительно-восстановительные реакции – химические реакции с переносом электрона.



Поскольку электроны не появляются и не исчезают, их количество в обеих полуреакциях должно быть одинаково. $n_1 v_1 = n_2 v_2 = n$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

$$E = E_1 - E_2$$

$E > 0 \quad \blacktriangleright \quad$ реакция - слева направо

$E < 0 \quad \blacktriangleright \quad$ реакция - справа налево

Электродный потенциал – ЭДС электрохимической цепи, построенной из стандартного водородного электрода и электрода окислительно-восстановительной полуреакции.

Стандартный электродный потенциал – ЭДС цепи: $Pt, H_2 | HA \parallel MA | M | Pt$

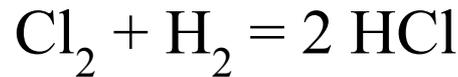
СЛЕВА стандартный водородный электрод (анод), **справа** – реакция восстановления (катод).

Стандартный водородный электрод (СВЭ, SHE):

$Pt/Pt, a_{\pm} = 1, p_{H_2} = 1 \text{ атм}, T = 25^\circ C$

$1/2 H_2 = H^+ + e^- \quad E_{H^+}^0 = 0,000 \text{ В}$

2) Связь ЭДС с составом фаз. Вывод из термодинамики электродной реакции

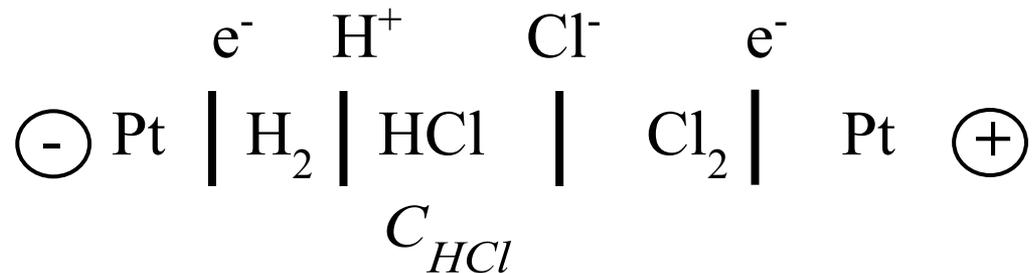


$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta G_{\text{продукты}} - \Delta G_{\text{реагенты}} =$$

$$= 2\Delta G_{\text{HCl}} - \Delta G_{\text{H}_2} - \Delta G_{\text{Cl}_2} = -2FE$$

$$2\Delta G^0_{\text{HCl}} + RT \ln a_{\text{HCl}} - RT \ln p_{\text{H}_2} - RT \ln p_{\text{Cl}_2}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{Cl}_2}}{a^2_{\text{HCl}}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{Cl}_2}}{a^4_{\pm}}$$



Стандартный водородный электрод: Pt(H₂, p=1 атм.) | HCl (α = 1)

Другие электроды сравнения в аналитической химии

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_i^{v_i}}{\prod a_f^{v_f}}$$

активности исходных
веществ

активности
продуктов

Температурный коэффициент электрохимической цепи

Из уравнения

Гиббса -

$$\Delta H = \Delta G - T \frac{d(\Delta G)}{dT} \quad \longrightarrow \quad E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}$$

Гельмгольца:

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S \quad \longrightarrow \quad \frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S}{nF}$$

температурный коэффициент

Гальванический элемент, $E > 0$

$$\frac{dE}{dT} < 0 \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} \Delta H < 0; \\ \Delta S < 0. \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} \text{химическая} \\ \text{реакция -} \\ \text{экзотермическая} \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} \text{выделяется} \\ \text{теплота} \end{array}$$

$$\frac{dE}{dT} = 0 \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} \Delta H < 0; \\ \Delta S = 0. \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} \text{химическая} \\ \text{реакция -} \\ \text{экзотермическая} \end{array}$$

$$\frac{dE}{dT} > 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta S > 0 \quad \begin{array}{l} \longrightarrow \Delta H < 0, \text{ химическая} \\ \text{реакция -} \\ \text{экзотермическая} \\ \longrightarrow \Delta H > 0, \text{ химическая} \\ \text{реакция -} \\ \text{эндотермическая} \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} \text{поглощение тепла из} \\ \text{окружающей среды} \end{array}$$

Схема записи ГЦ

ГЦ без переноса



ГЦ с переносом



С водородным
электродом

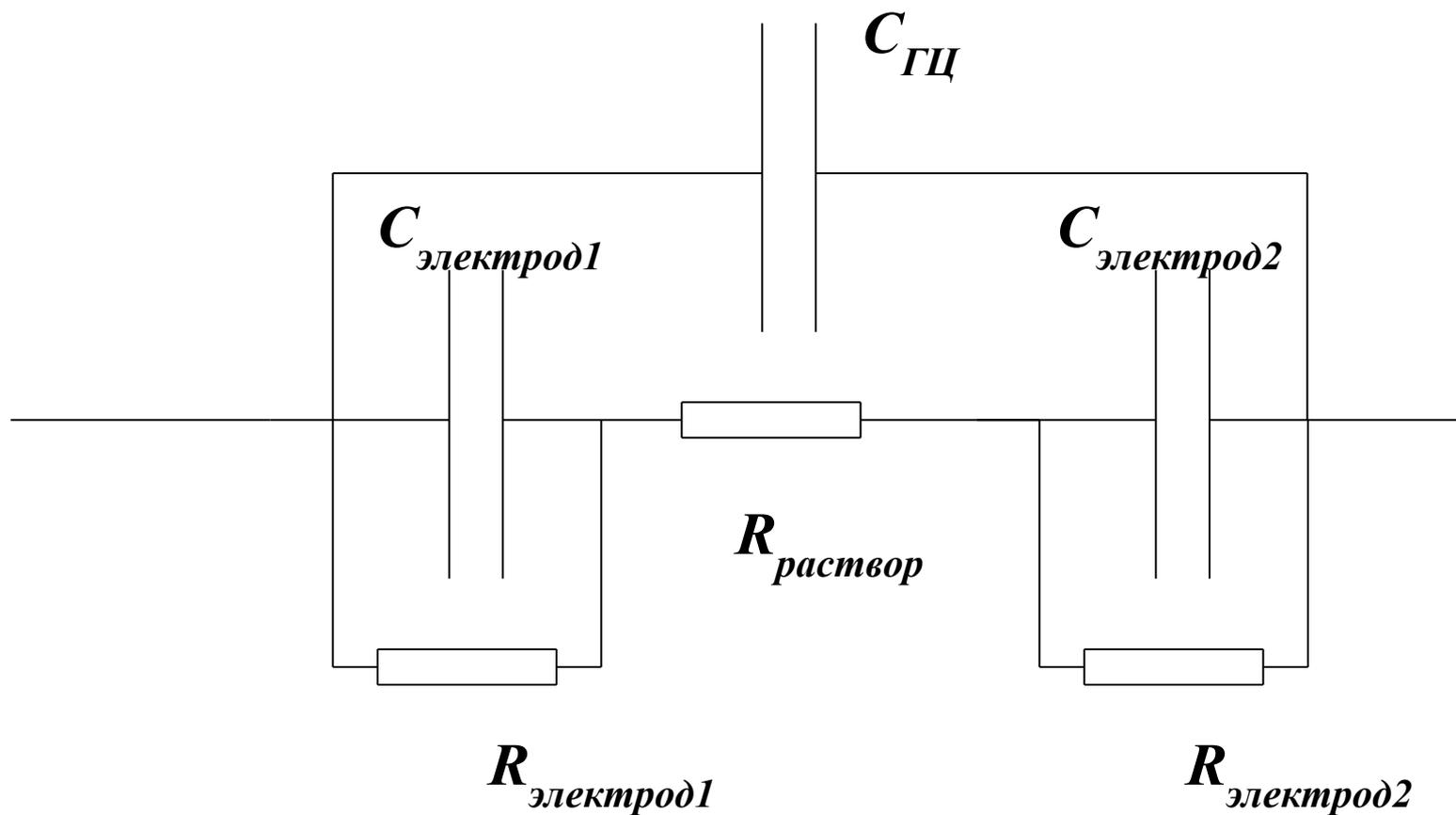
Знак и величина ЭДС

Знак и величина ЭДС ГЦ идентичны со знаком и величиной потенциала металлического проводника, присоединенного к электроду, записанного на схеме справа по отношению к проводнику того же металла, соединенного с электродом, записанным слева. Водородный электрод всегда записывается слева. Для стандартных условий ($p(\text{H}_2)=1$ ат., 298К, $a_{\text{HCl}}=1$) потенциал водородного электрода принимается равным 0.)

IUPAC: Стокгольмская конвенция, 1953 г.

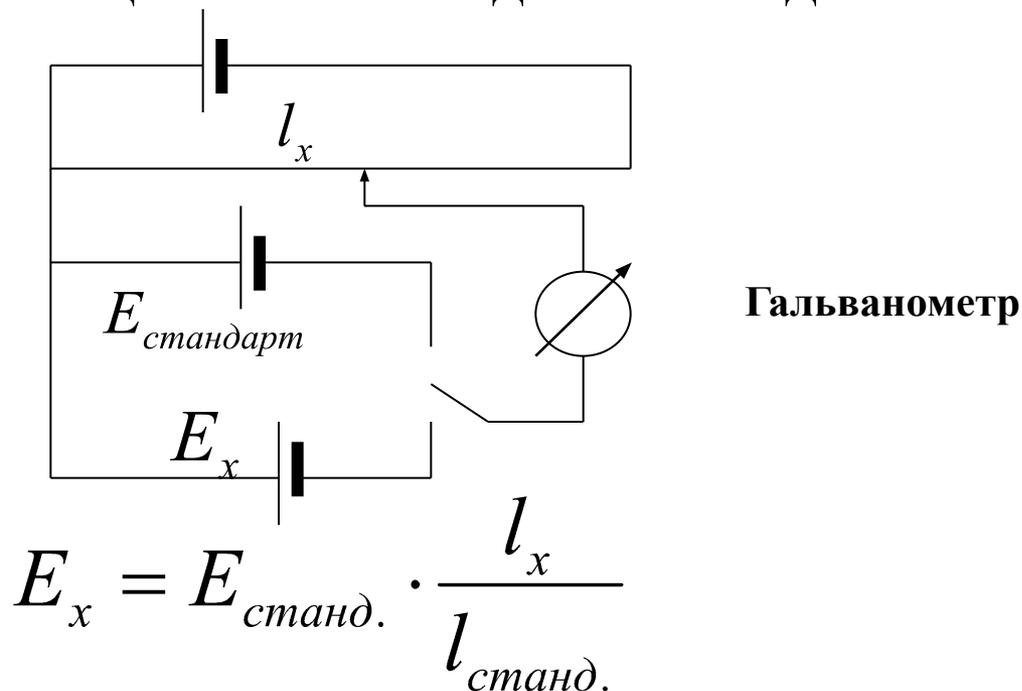
Водородная шкала потенциалов. *Справочники.*

Эквивалентная электрическая схема

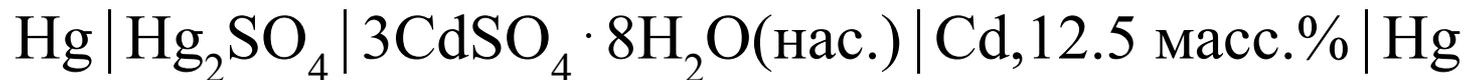


Измерение ЭДС ГЦ в равновесных условиях

а) компенсационный метод или метод Поггендорфа



Стандарты ЭДС. Элемент Вестона:

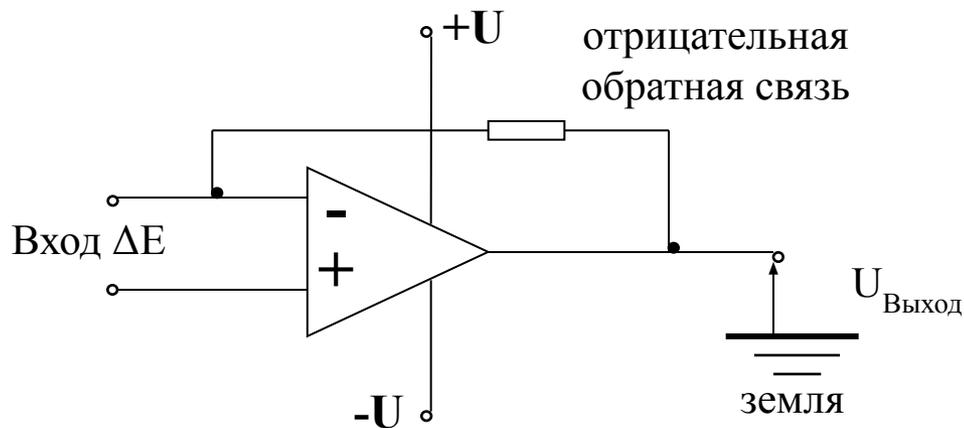


$$E_t = 1.01830 - 4.06 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 9.5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2 - 10^{-8}(t - 20)^3$$

Для гальванических элементов, служащих в качестве эталонов, при электрических измерениях подбирают такие реакции, в которых Q весьма мало и dE/dT близко к нулю.

Измерение ЭДС ГЦ в равновесных условиях

б) с использованием операционных усилителей



Входное сопротивление $10^{12} \div 10^{15}$ Ом

$$I = 1\text{В} / (10^{12} \div 10^{15} \text{ Ом}) = 10^{-12} \div 10^{-15} \text{ А}$$

(ничтожные токи)

Классификация электродов. Электрод 1 рода

по химической природе веществ Ox и Red, участвующих в электродном процессе

Электрод 1 рода.



Электроды, обратимые относительно катиона

1	Li ⁺ , Li	Li ⁺ + e → Li	-3,045
2	K ⁺ , K	K ⁺ + e → K	-2,925
3	Rb ⁺ , Rb	Rb ⁺ + e → Rb	-2,925
4	Cs ⁺ , Cs	Cs ⁺ + e → Cs	-2,923
5	Ra ²⁺ , Ra	Ra ²⁺ + 2e → Ra	-2,916
6	Ba ²⁺ , Ba	Ba ²⁺ + 2e → Ba	-2,906
7	Sr ²⁺ , Sr	Sr ²⁺ + 2e → Sr	-2,888
8	Ca ²⁺ , Ca	Ca ²⁺ + 2e → Ca	-2,866
9	Na ⁺ , Na	Na ⁺ + e → Na	-2,714
10	La ³⁺ , La	La ³⁺ + 3e → La	-2,522
11	Mg ²⁺ , Mg	Mg ²⁺ + 2e → Mg	-2,363
12	H ⁺ , H	H ⁺ + e → H	-2,106
13	Th ⁴⁺ , Th	Th ⁴⁺ + 4e → Th	-1,899
14	Be ²⁺ , Be	Be ²⁺ + 2e → Be	-1,847
15	U ³⁺ , U	U ³⁺ + 3e → U	-1,789
16	Al ³⁺ , Al	Al ³⁺ + 3e → Al	-1,662
17	Mn ²⁺ , Mn	Mn ²⁺ + 2e → Mn	-1,180
18	Cr ²⁺ , Cr	Cr ²⁺ + 2e → Cr	-0,913
19	Zn ²⁺ , Zn	Zn ²⁺ + 2e → Zn	-0,763
20	Cr ³⁺ , Cr	Cr ³⁺ + 3e → Cr	-0,744
21	Fe ²⁺ , Fe	Fe ²⁺ + 2e → Fe	-0,440
22	Cd ²⁺ , Cd	Cd ²⁺ + 2e → Cd	-0,403
23	In ³⁺ , In	In ³⁺ + 3e → In	-0,343
24	Tl ⁺ , Tl	Tl ⁺ + e → Tl	-0,336
25	Co ²⁺ , Co	Co ²⁺ + 2e → Co	-0,277

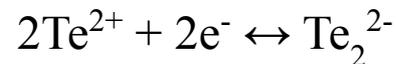
Электроды, обратимые относительно аниона

37	Se, Se ²⁻	Se + 2e → Se ²⁻	-0,92
38	S, S ²⁻	S + 2e → S ²⁻	-0,447
39	I ₂ (кр.), I ⁻	$\frac{1}{2} I_2 + e \rightarrow I^-$	+0,536

ПОТЕНЦИАЛ ЗАВИСИТ ОТ АКТИВНОСТИ ИОНА МЕТАЛЛА



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}$$



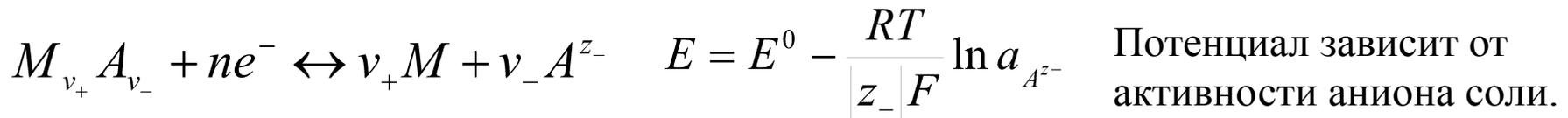
$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Te_2^{2-}}$$

Амальгамные – потенциал также зависит от активности металла в амальгаме (раствор металла в ртути).

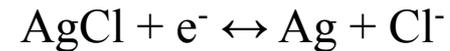
Классификация электродов. Электрод 2 рода

Электрод 2 рода.

Труднорастворимая соль (оксид) \leftrightarrow анион соли (ионы OH^-) + металл



хлорсеребряный электрод:



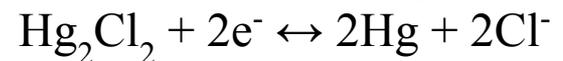
$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad E^0 = 0.222 \text{ В}$$

ртутно-оксидный электрод:

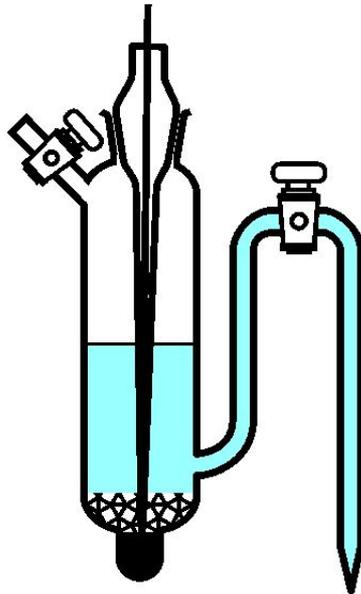


$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} \quad E^0 = 0.0977 \text{ В}$$

каломельный электрод:



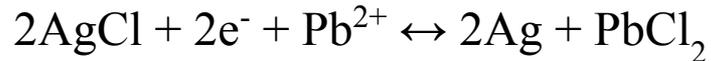
$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad E^0 = 0.268 \text{ В}$$



Классификация электродов. Электрод 3 рода

Электрод 3 рода.

Металл в контакте с двумя труднорастворимыми солями.



$$L_{\text{AgCl}} \ll L_{\text{PbCl}_2}$$

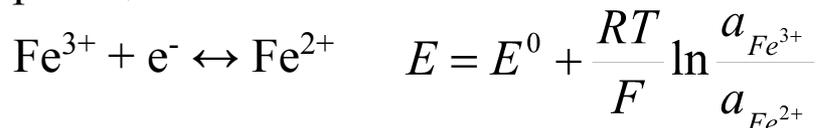
$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}}$$

Во всех системах, отвечающих электродам 1, 2 и 3 рода, одним из компонентов восстановленной формы является металл электрода.

Классификация электродов

Окислительно-восстановительные электроды.

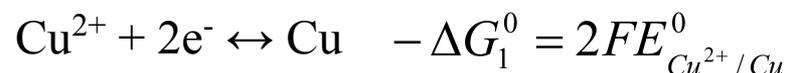
Окисленная и восстановленная формы – в растворе. Материал электрода не участвует в реакции.



Окислительно-восстановительные электроды

112	$\text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_4^{2-}, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,12
113	$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
114	$\text{U}^{4+}, \text{U}^{3+} (\text{Pt})$	$\text{U}^{4+} + e^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0,607
115	$\text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
116	$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,408
117	$\text{H}^+, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_3\text{PO}_3 (\text{Pt})$	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
118	$\text{V}^{3+}, \text{V}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{V}^{3+} + e^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0,255
119	$\text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_8^{2-} (\text{Pt})$	$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,22
120	$\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
121	$\text{UO}_2^{2+}, \text{UO}_2^+ (\text{Pt})$	$\text{UO}_2^{2+} + e^- \rightarrow \text{UO}_2^+$	+0,05
122	$\text{H}^+, \text{HCOOH}, \text{HCOH} (\text{Pt})$	$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}$	+0,056
123	$\text{S}_4\text{O}_8^{2-}, \text{S}_2\text{O}_8^{2-} (\text{Pt})$	$\text{S}_4\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	+0,08
124	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
125	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ (\text{Pt})$	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,153
126	$\text{H}^+, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{SO}_4^{2-} (\text{Pt})$	$4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,172
127	$\text{ClO}_3^-, \text{ClO}_2^-, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33
128	$\text{H}^+, \text{UO}_2^{2+}, \text{U}^{4+} (\text{Pt})$	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,33
129	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} (\text{Pt})$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36
130	$\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36
131	$\text{H}^+, \text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{H}_2\text{SO}_3 (\text{Pt})$	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,400

Правило Лютера.



ИЛИ



В равновесии $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0$

$$2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0$$

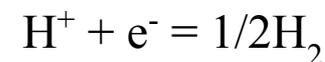
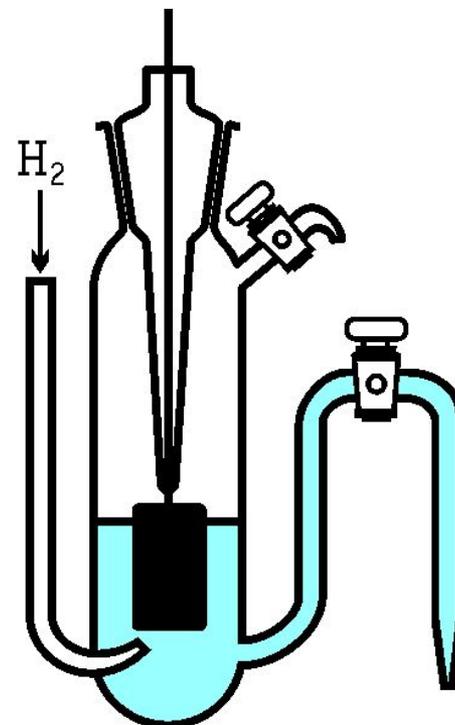
$$2 \cdot 0,337 = 0,153 + 0,521$$

Классификация электродов

Окислительно-восстановительные электроды. Газовые электроды

Окисленной или восстановленной формой является молекула в газовой фазе, диссоциативно адсорбирующаяся на инертном электроде.

Газовые электроды			
41	H_2, OH^-	$2\text{H}_2\text{O} + 2e \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
42	$\text{H}^+, \text{HCOOH}, \text{CO}_2(\text{Pt})$	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{HCOOH}$	-0,199
43	H^+, H_2	$\text{H}^+ + e \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,000
44	O_2, OH^-	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \longrightarrow 2\text{OH}^-$	+0,401
45	$\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}_2, \text{O}_2(\text{Pt})$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
46	$\text{H}^+, \text{NO}_3^-, \text{NO}(\text{Pt})$	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4e \longrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
47	$\text{H}^+, \text{HNO}_2, \text{NO}(\text{Pt})$	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e \longrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
48	$\text{ClO}_2, \text{ClO}_2^-(\text{Pt})$	$\text{ClO}_2 + e \longrightarrow \text{ClO}_2^-$	+1,16
49	$\text{H}^+, \text{O}_2(\text{Pt})$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
50	$\text{O}_3, \text{O}_2, \text{OH}^-(\text{Pt})$	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
51	$\text{H}^+, \text{ClO}_2, \text{HClO}_2(\text{Pt})$	$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e \longrightarrow \text{HClO}_2$	+1,275
52	Cl_2, Cl^-	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e \longrightarrow \text{Cl}^-$	+1,360
53	$\text{H}^+, \text{HClO}, \text{Cl}_2(\text{Pt})$	$\text{HClO} + \text{H}^+ + e \longrightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,63
54	$\text{H}^+, \text{O}_3, \text{O}_2(\text{Pt})$	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
55	$\text{H}^+, \text{O}(\text{Pt})$	$\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	+2,422
56	F_2, F^-	$\frac{1}{2} \text{F}_2 + e \longrightarrow \text{F}^-$	+2,87



Ионоселективные электроды



Классификация электрохимических цепей

источник электрической энергии

физические

химические

концентрационные

наличие или отсутствие в цепи границы двух различных растворов

с переносом

без переноса

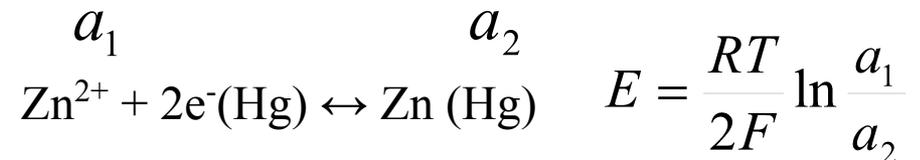
Физические, концентрационные цепи

Физические цепи (без переноса): аллотропические и гравитационные: источник электрической энергии – различие в физическом состоянии, электроды одинаковой химической природы в одном и том же растворе.

Концентрационные: идентичные по природе и состоянию электроды, источник электрической энергии – разность свободных энергий Гиббса, обусловленная различными активностями химических компонентов.

- в растворах с разными концентрациями окисленной или восстановленной форм (**цепи с переносом** – имеется диффузионный скачок потенциала);
- в одном и том же растворе (**цепи без переноса** – например, с газовыми электродами при разных давлениях или с амальгамными электродами разной концентрации).

Концентрационная цепь без переноса: Pt | Zn (Hg) | ZnSO₄ | Zn (Hg) | Pt



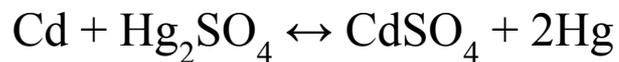
Концентрационная цепь с переносом: Cu | CuCl₂ | CuCl₂ | Cu



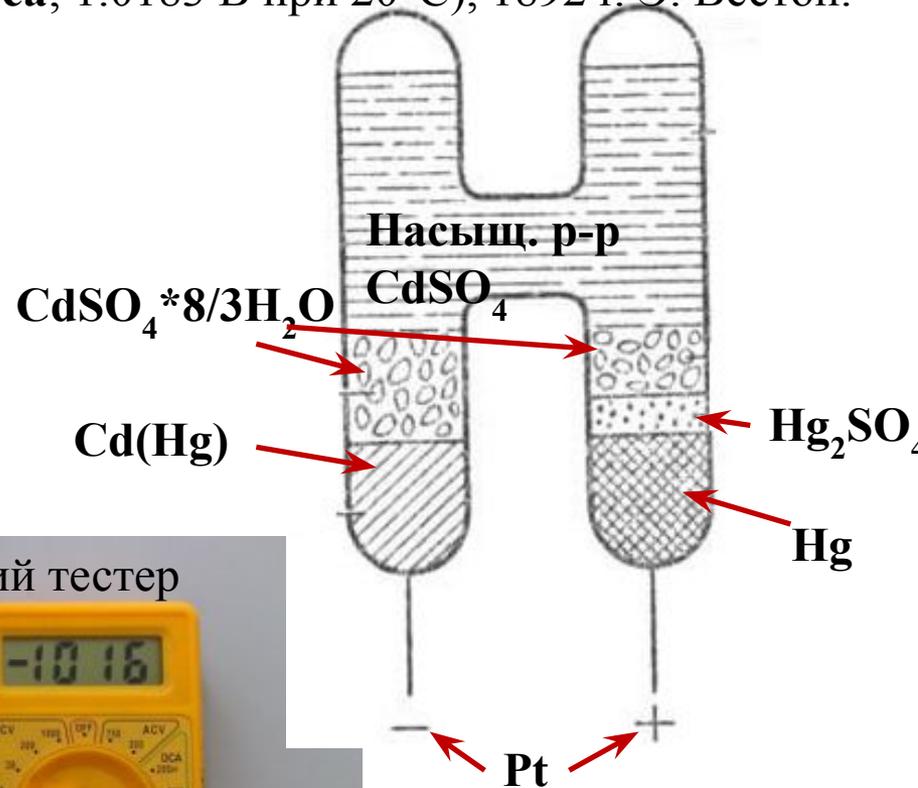
Химические цепи

Химические цепи (с переносом и без переноса): в цепи протекает химическая реакция. Источник электрической энергии – свободная энергия химической реакции.

Элемент Вестона (химическая цепь без переноса; 1.0183 В при 20°C), 1892 г. Э. Вестон.



Эдвард
Вестон
(1850-1936)

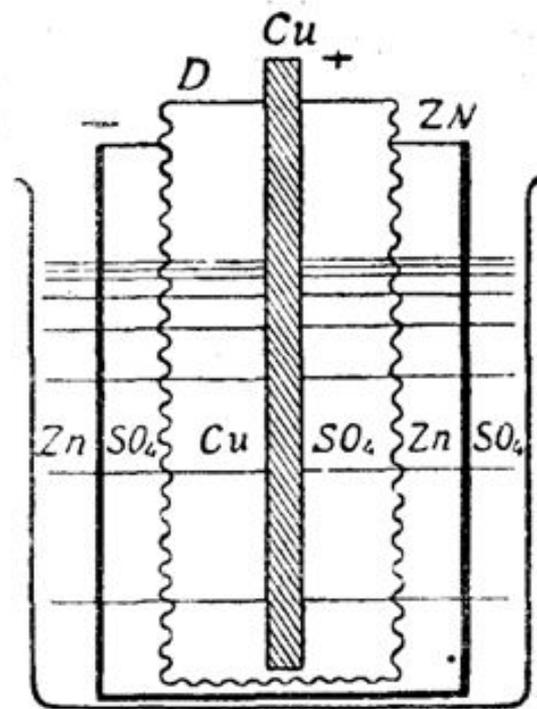


Советский Вестон vs китайский тестер



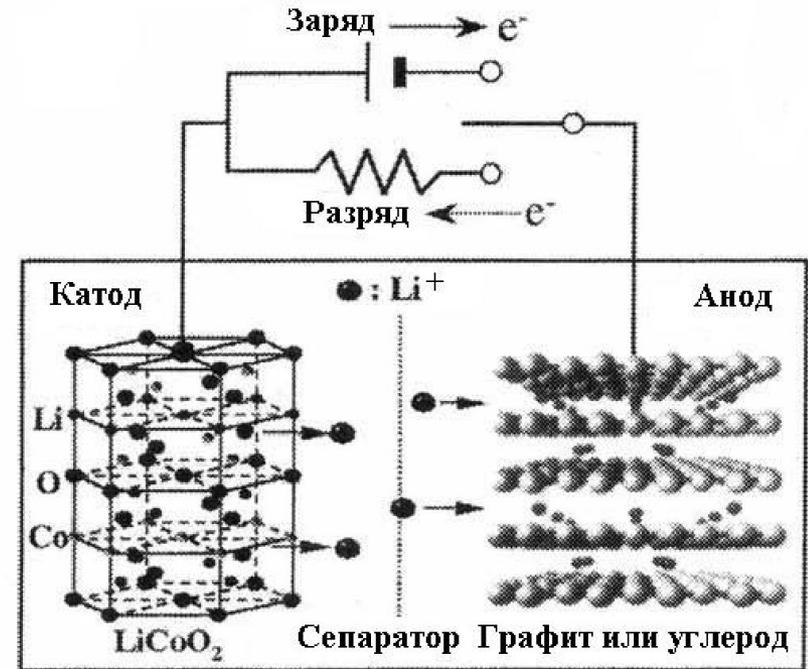
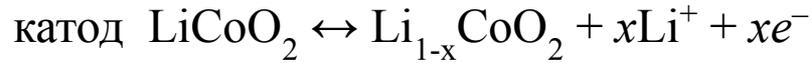
Химическая цепь с переносом

Элемент Даниэля - Якоби (химическая цепь с переносом; 1.1 В при 25°C), 1836 г. Д. Даниэль, 1838 г. Б.С. Якоби.



Литий-ионный аккумулятор

Корпорация Sony, 1991 г.



Катодный материал

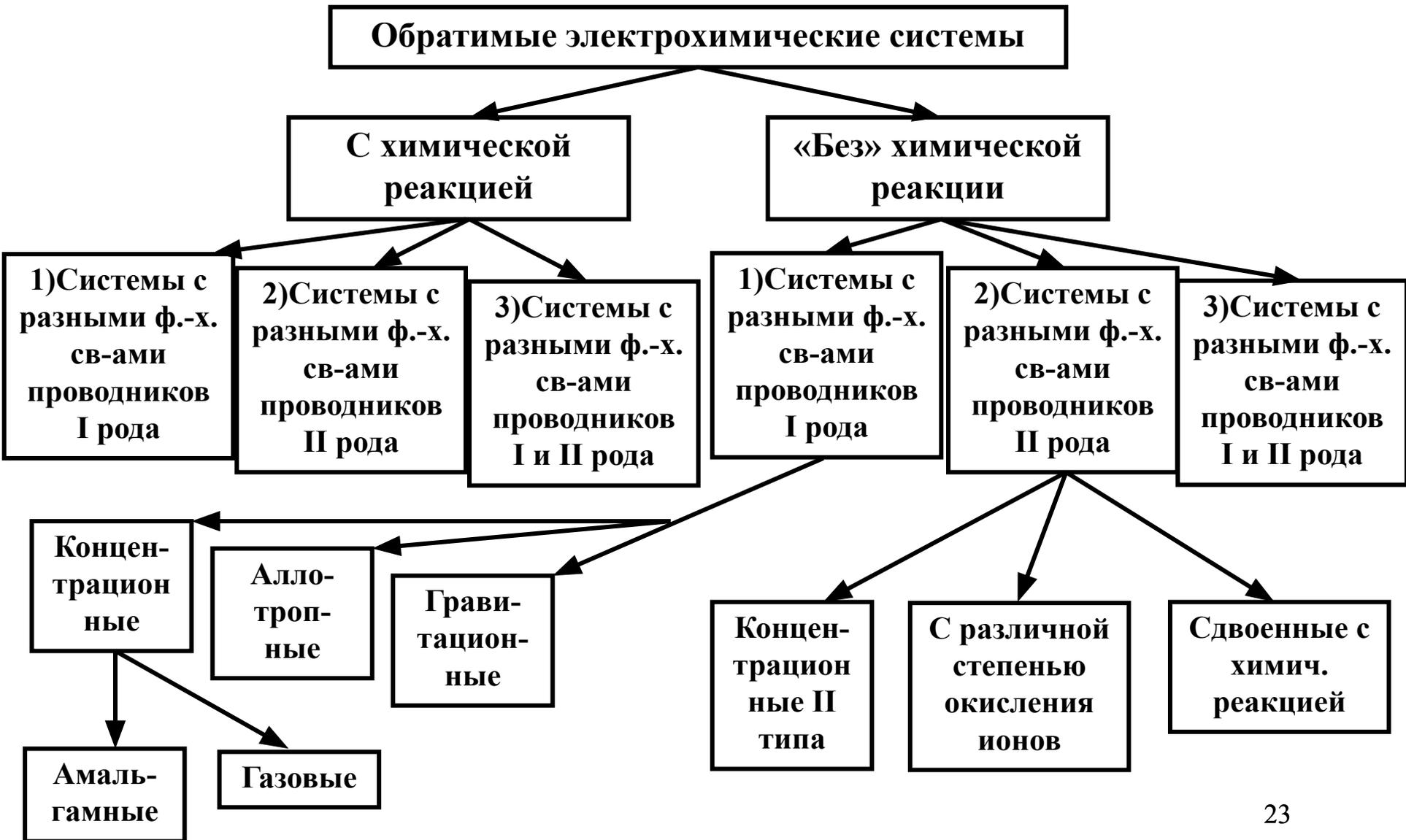
Средняя ЭДС

Электрическая емкость

Удельная энергия

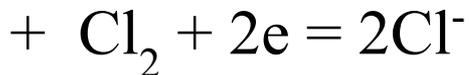
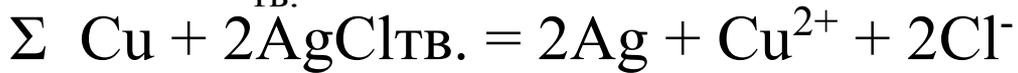
LiCoO_2	3.7 V	140 mA·h/g	0.518 kW·h/kg
LiMn_2O_4	4.0 V	100 mA·h/g	0.400 kW·h/kg
LiNiO_2	3.5 V	180 mA·h/g	0.630 kW·h/kg
LiFePO_4	3.3 V	150 mA·h/g	0.495 kW·h/kg
$\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$	3.6 V	115 mA·h/g	0.414 kW·h/kg
$\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	3.6 V	160 mA·h/g	0.576 kW·h/kg
$\text{Li}(\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$	4.2 V	220 mA·h/g	0.920 kW·h/kg

Классификация ГЦ

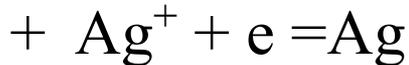
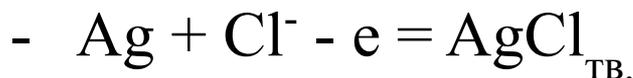


Системы с химической реакцией

1) Системы с разными ф.-х. свойствами проводников I рода

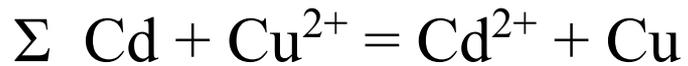


2. Системы с разными ф.-х. свойствами проводников II рода



Системы с химической реакцией

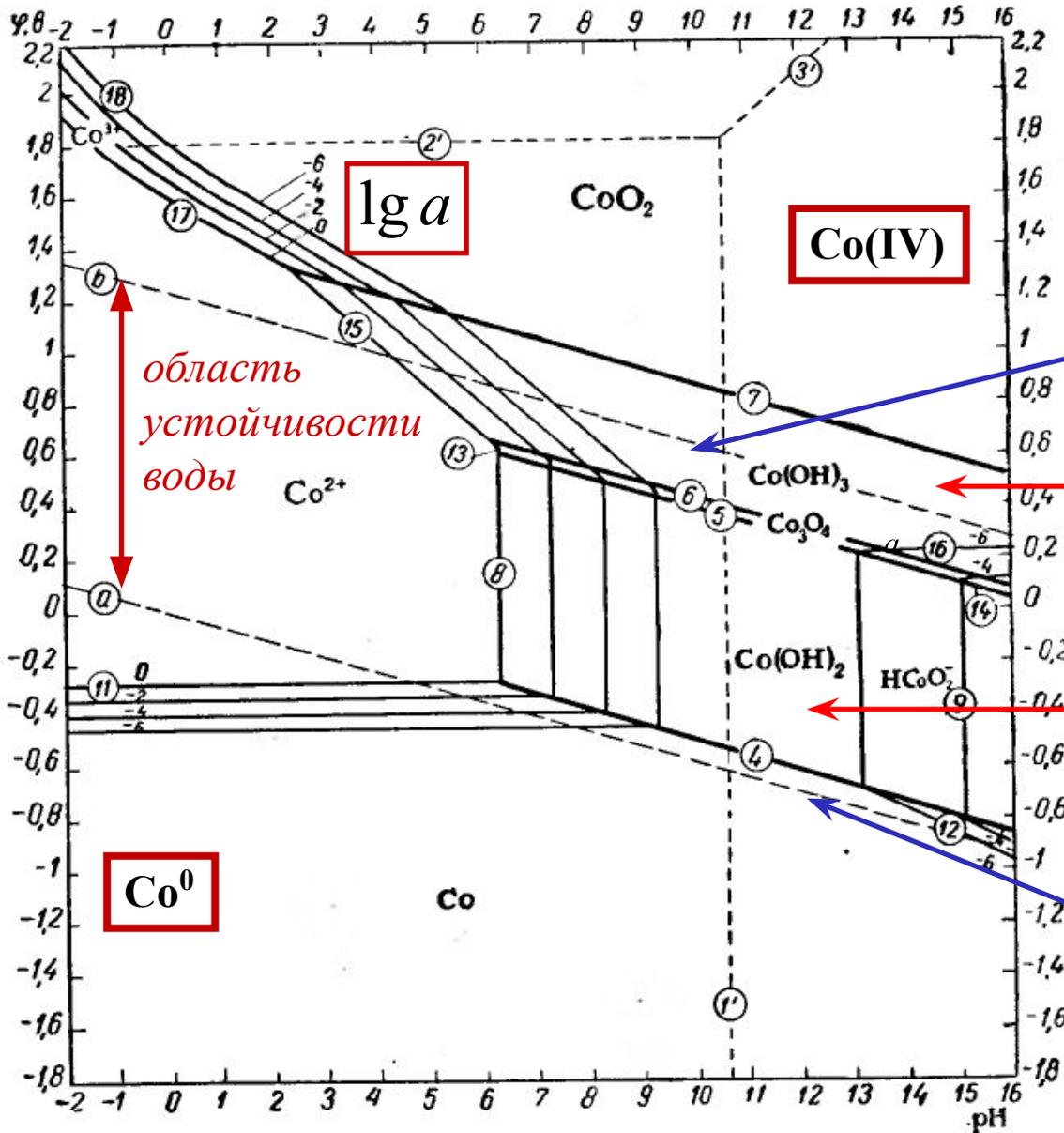
3) Системы с разными ф.-х. св-ами проводников I и II рода



Системы «без» химической реакции

- 1) Системы с разными ф.-х. св-вами проводников I рода**
Концентрационные I типа (Амальгамные Газовые)
Аллотропные
Гравитационные
- 2) Системы с разными ф.-х. св-вами проводников II рода**
Концентрационные II типа
С различной степенью окисления ионов
Сдвоенные с химич. Реакцией
- 3) Системы с разными ф.-х. св-вами проводников I и II рода**

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И pH ГИДРАТОБРАЗОВАНИЯ



$E = 1.23 - 0.059pH$

Co(III)

Co(II)

$E = -0.059pH$

Марсель Пурбе (1904-1998)



Marcel Pourbaix. Staehle edited his book on electrochemical corrosion.