

Неорганічна хімія

Роман Гладисhevський



кафедра неорганічної хімії

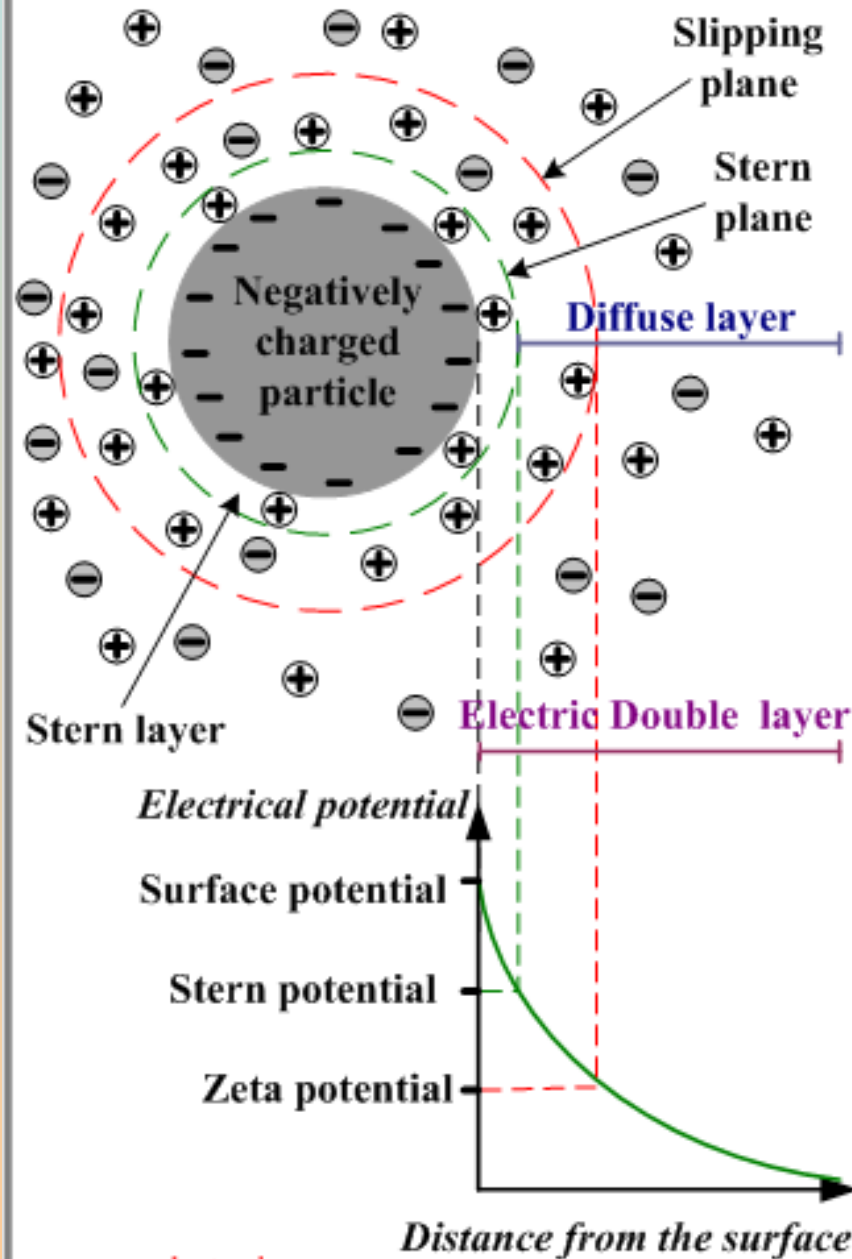
*Львівський національний університет
імені Івана Франка*



Тема 18.

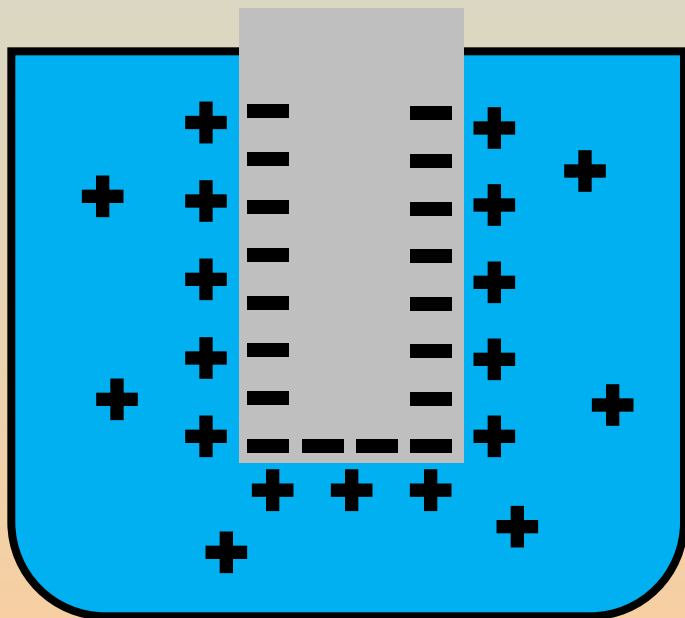
**Електрохімічні процеси.
Потенціали. Рівняння
Нернста.**

Electric Double Layer



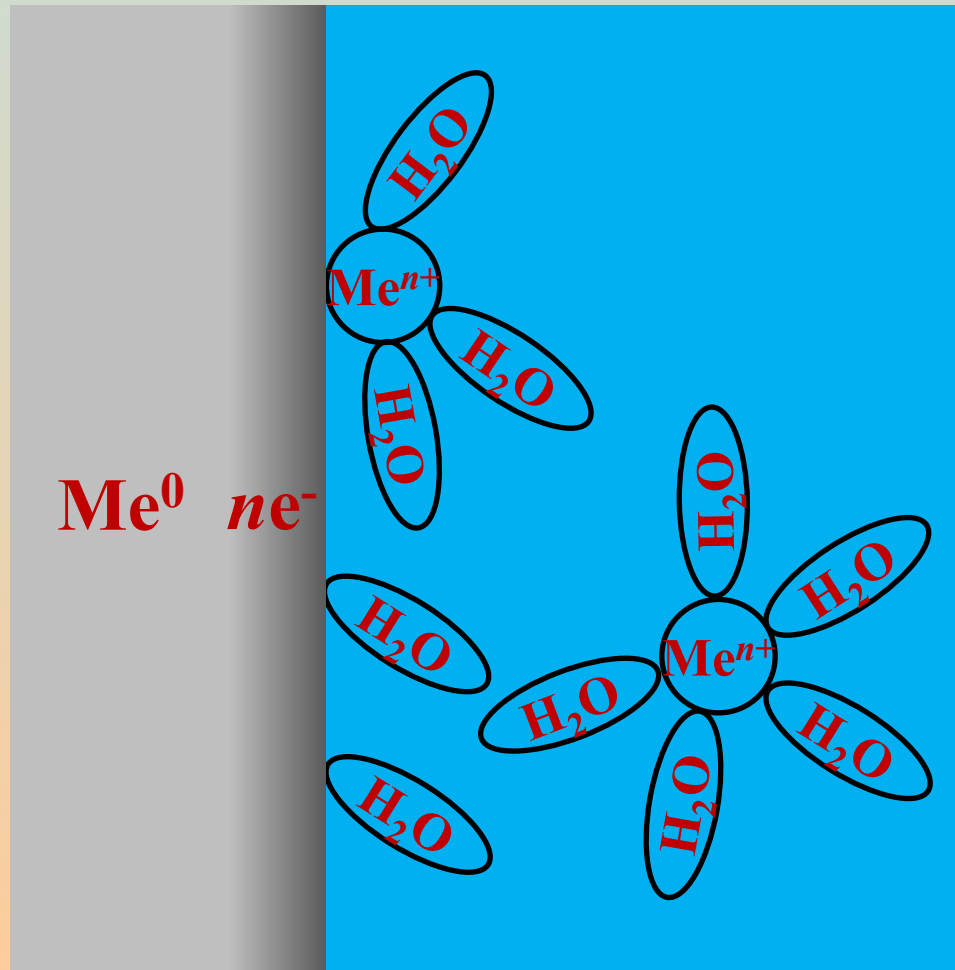
Електрохімія – розділ хімії, що вивчає процеси, які виникають на межі двох фаз за участю іонів та електронів.

Ці процеси супроводжуються появою електричного струму за рахунок хімічних реакцій, або зумовлені електричним струмом.

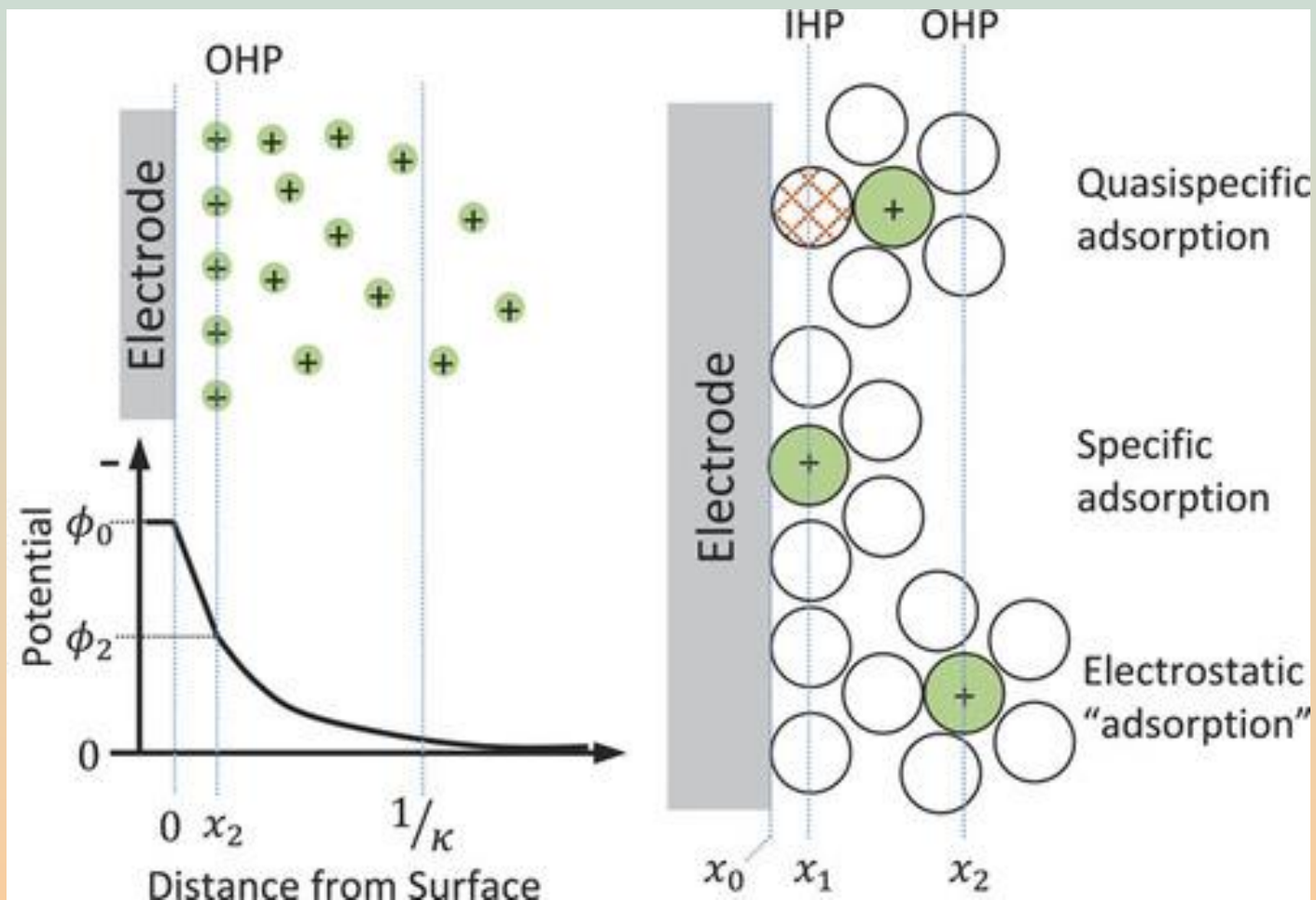


Шар катіонів, що прилягає до негативно зарядженого металу – адсорбційний шар (товщина 10^{-7} мм).

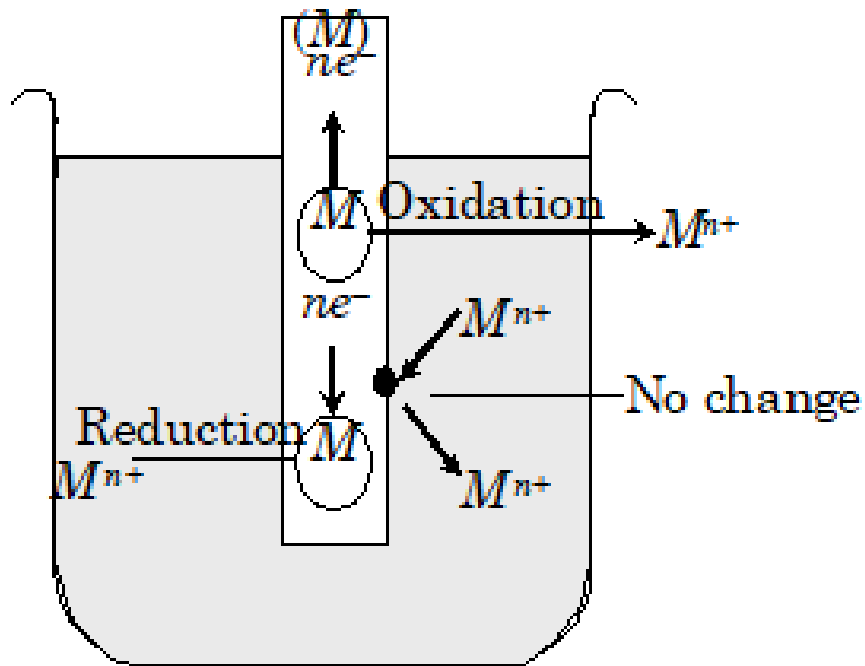
У дифузійному шарі (товщина 10^{-6} - 10^{-2} мм) зберігається певна орієнтація іонів відносно металу.



На межі поділу двох фаз (метал-розчин) виникає різниця потенціалів – електродний потенціал.

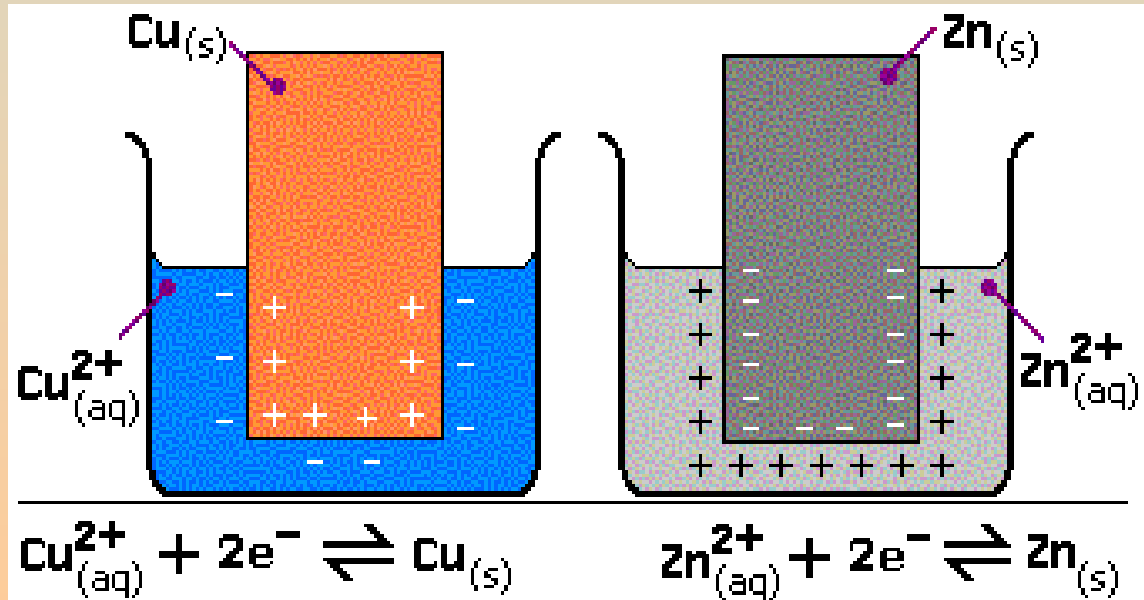


Metal rod



На поверхні активних металів (**Al, Zn, Fe**) виникає негативний заряд. При зануренні малоактивного металу (**Cu, Ag**) в розчин його солі, поверхня заряджається позитивно.

Благородні метали (**Pd, Pt, Au**) не створюють різниці потенціалів за рахунок переходу іонів металу в розчин.

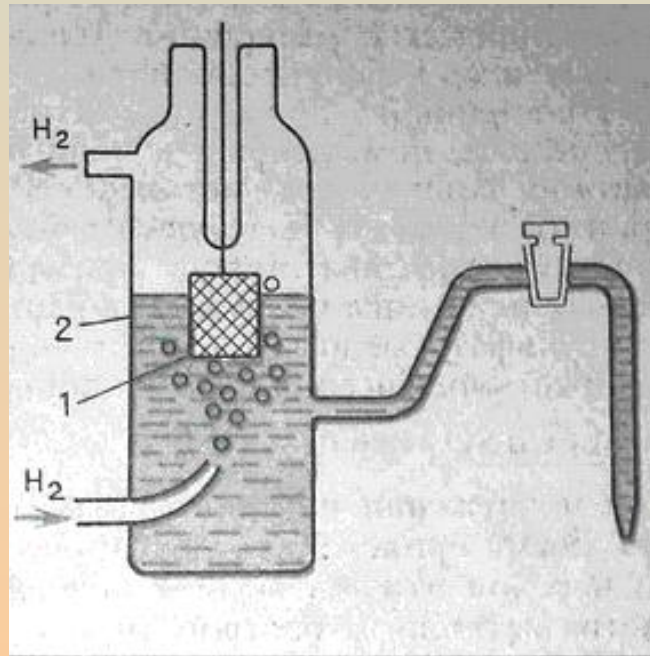


Стандартний водневий електрод:



$$\varphi^\circ = 0$$

$$C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль/л}, p(\text{H}_2) = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}, T = 298,15 \text{ К}$$



Determination of Electrode Potential OF Cu electrode:

The potential of Cu electrode can be measured by coupling with standard hydrogen electrode (SHE).

At Anode: Oxidation



At Cathode: Reduction

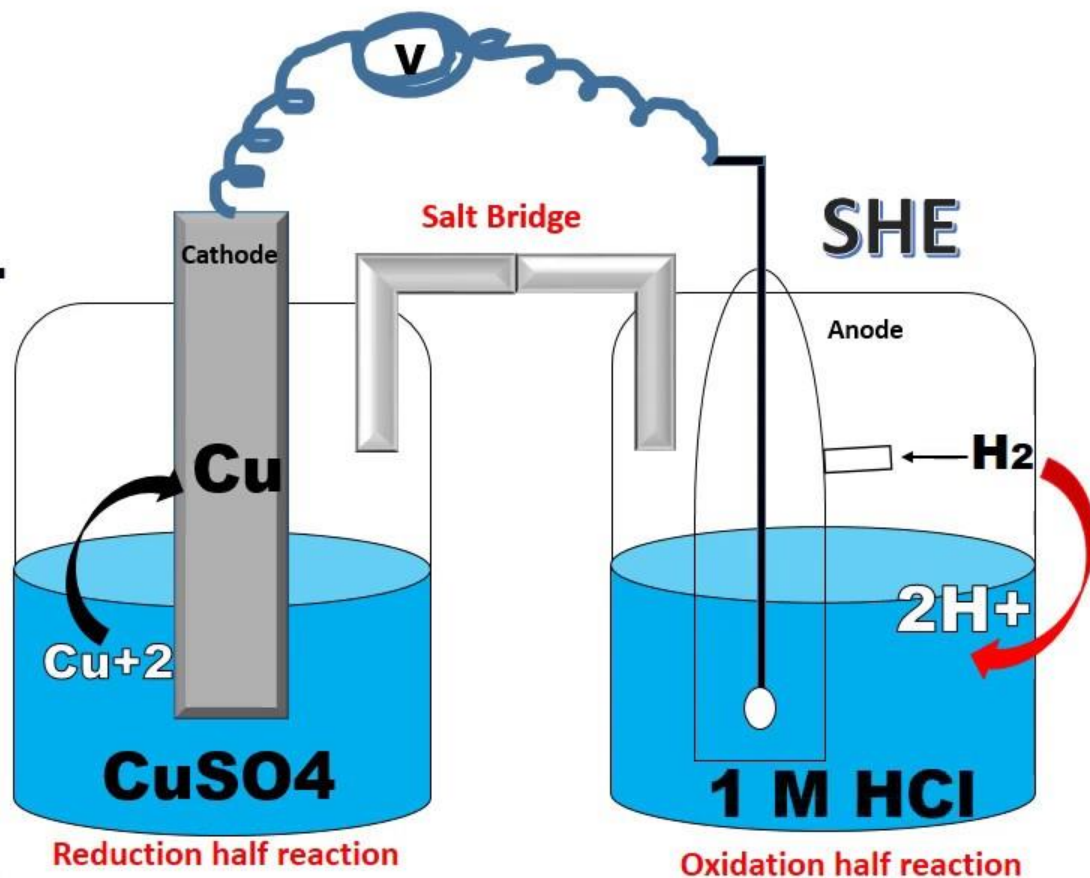


Overall reaction



Electrode reduction potential of Cu= 0.34 volt

Electrode oxidation potential of SHE=0.00 volt

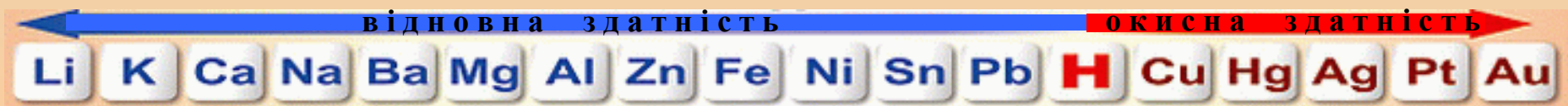


Стандартний електродний потенціал – електродний потенціал, виміряний відносно стандартного водневого електроду.



Микола Бекетов
1827-1911

Електрохімічний ряд напруг металів:



Стандартні електродні потенціали:

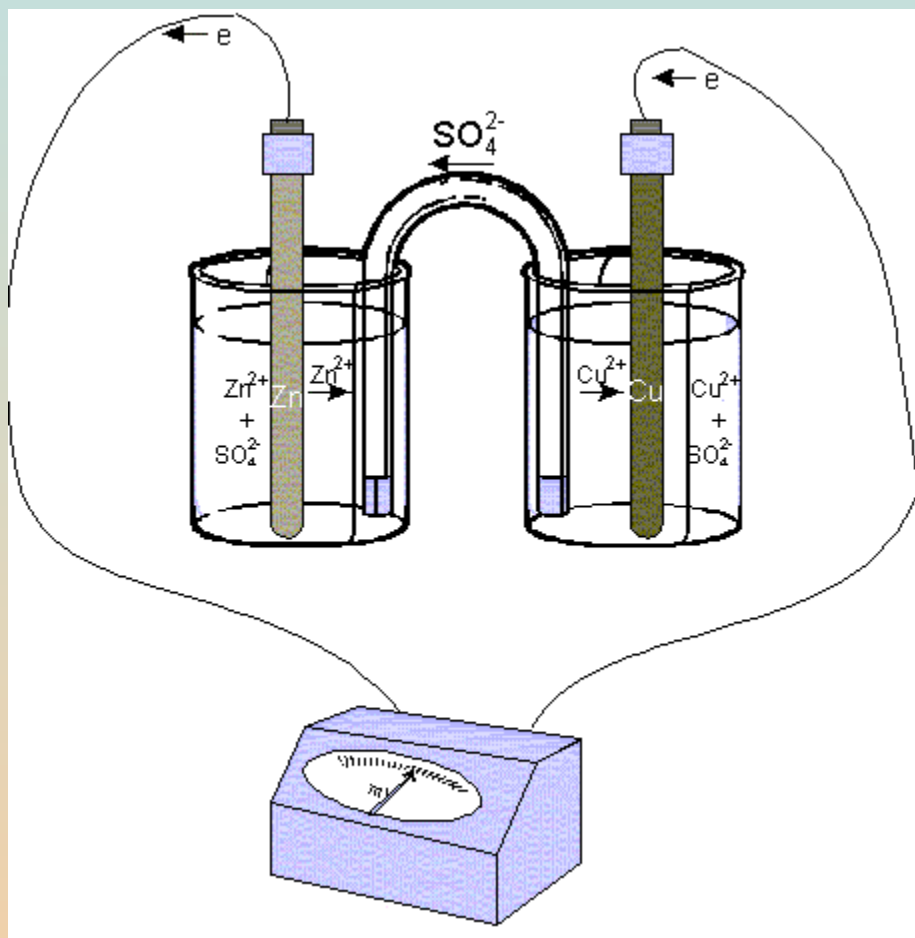
Окиснена форма	Електрони	Відновлена форма	φ° , В
Li⁺	1e⁻	Li	-3,05
K⁺	1e⁻	K	-2,925
Rb⁺	1e⁻	Rb	-2,925
Cs⁺	1e⁻	Cs	-2,923
Ba²⁺	2e⁻	Ba	-2,91
Sr²⁺	2e⁻	Sr	-2,89
Ca²⁺	2e⁻	Ca	-2,87
Na⁺	1e⁻	Na	-2,71
Mg²⁺	2e⁻	Mg	-2,36
Al³⁺	3e⁻	Al	-1,66
Mn²⁺	2e⁻	Mn	-1,18
Zn²⁺	2e⁻	Zn	-0,76
Cr³⁺	3e⁻	Cr	-0,74
Fe²⁺	2e⁻	Fe	-0,44

Окиснена форма	Електрони	Відновлена форма	φ° , В
Cd²⁺	2e⁻	Cd	-0,40
Co²⁺	2e⁻	Co	-0,28
Ni²⁺	2e⁻	Ni	-0,25
Sn²⁺	2e⁻	Sn	-0,14
Pb²⁺	2e⁻	Pb	-0,13
Fe³⁺	3e⁻	Fe	-0,04
2H⁺	2e⁻	H₂	0,00
Cu²⁺	2e⁻	Cu	0,34
Cu⁺	1e⁻	Cu	0,52
Hg₂²⁺	2e⁻	2Hg	0,79
Ag⁺	1e⁻	Ag	0,80
Hg²⁺	2e⁻	Hg	0,85
Pt²⁺	2e⁻	Pt	1,20
Au³⁺	3e⁻	Au	1,50

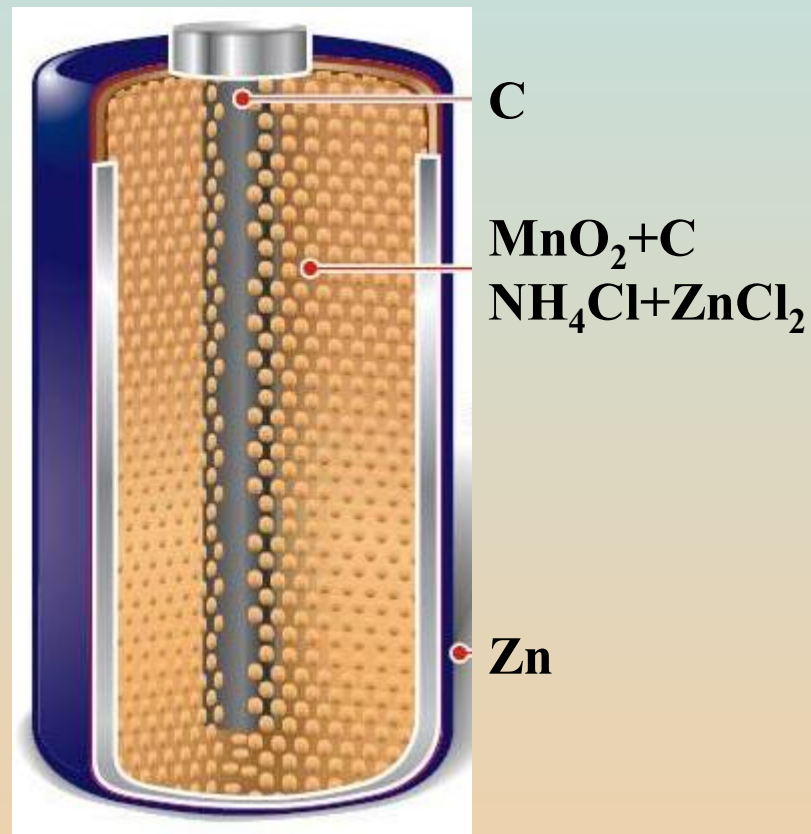
Гальванічний елемент

Гальванічний елемент – пристрій для перетворення хімічної енергії в електричну.

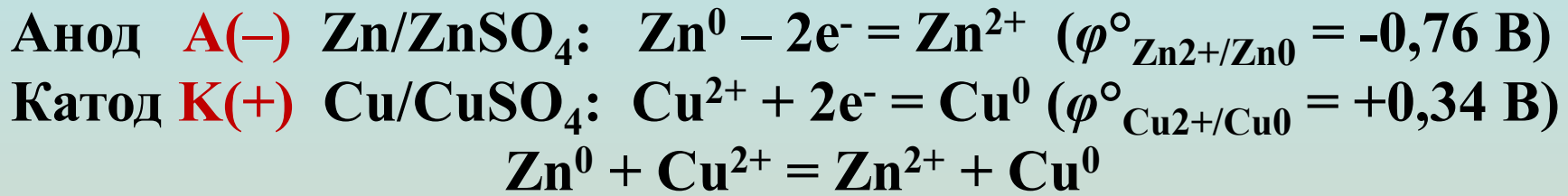
Електрорушійна сила (ЕРС, E) цього елемента виникає за рахунок окисно-відновної реакції.



**Гальванічний елемент
Даніеля-Якобі**



**Гальванічний елемент
Ле Кланше**



$$E_{\text{элемента}} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} > 0$$

$$E^\circ_{\text{реакції}} = \varphi^\circ_{\text{окисника}} - \varphi^\circ_{\text{відновника}}$$

$$E^\circ = +0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}$$

$$A_{\text{макс}} = -\Delta G^\circ = n F E^\circ \quad (F = 96485 \text{ К/моль, стала Фарадея})$$

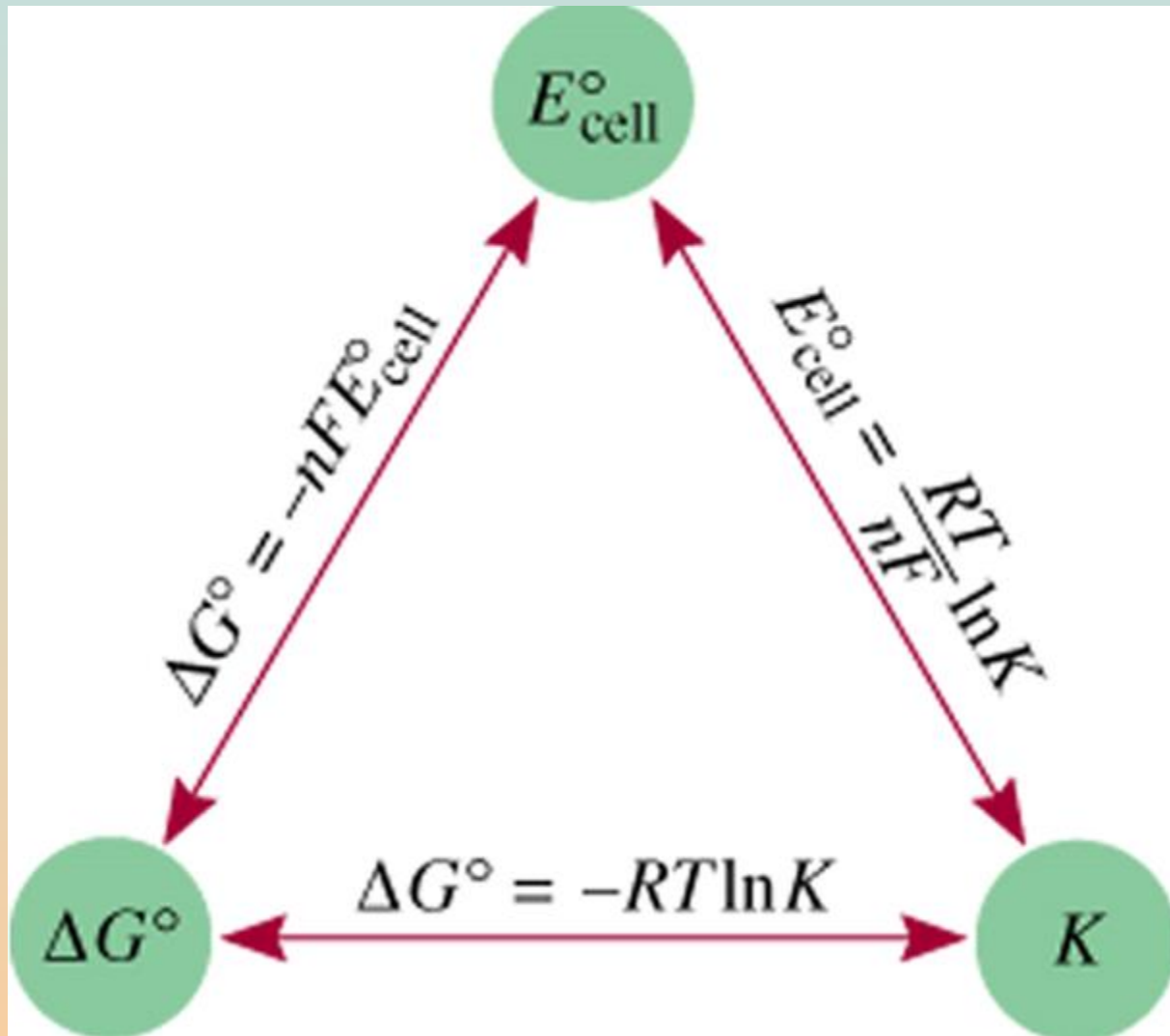
$$\Delta G^\circ = -R T \ln K$$

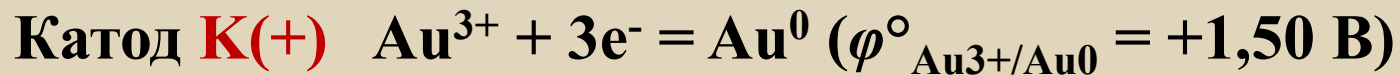
$$\ln K = (n F E^\circ) / (R T)$$

$$\lg K = (n E^\circ) / 0,059$$

$$\Delta G^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot 1,10 = -212 \text{ кДж/моль}$$

$$\lg K = (2 \cdot 1,10) / 0,059 = 37; \quad K = 10^{37}$$





$$\mathbf{E^\circ = 1,50 - 0,34 = 1,16 \text{ В}}$$

Рівняння Нернста (1889):



(oxidation) (reduction)

$$\varphi_{\text{red}} = \varphi^{\circ}_{\text{red}} - \{(R T) / (n F)\} \ln([\text{Red}]/[\text{Ox}])$$

$$\varphi_{\text{red}} = \varphi^{\circ}_{\text{red}} - (0,059 / n) \lg([\text{Red}]/[\text{Ox}]) \quad (T = 298 \text{ K})$$



Вальтер Герман Нернст
1864-1941

φ° – стандартний потенціал;

R – універсальна газова стала;

T – температура;

n – кількість e^- , що беруть участь у процесі;

F – стала Фарадея;

$[\text{Red}]$ і $[\text{Ox}]$ – концентрації відновленої

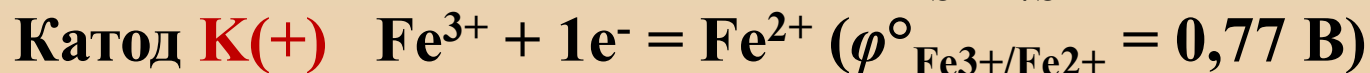
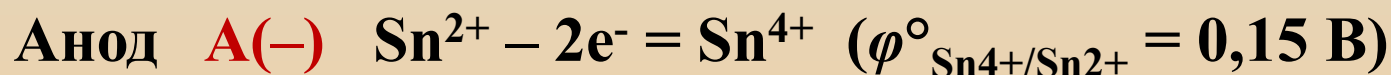
(продукт) та окисненої (реагент) форм речовини

$$\varphi = \varphi^{\circ} - \{(R T) / (n F)\} \ln([\text{Прод}]/[\text{Реаг}])$$

$$\varphi = \varphi^{\circ} - (0,059 / n) \lg([\text{Прод}]/[\text{Реаг}]) \quad (T = 298 \text{ K})$$

Типи електрохімічних редокс-взаємодій:

- електроди беруть участь в окисно-відновних реакціях (**Zn || Cu**) – активні електроди;
- електроди лише забезпечують підведення та відведення електронів для окисно-відновних реакцій (**Pt || Pt**) – інертні електроди.



$$E^\circ = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ B}$$

Акумулятори

Електричні акумулятори – гальванічні елементи оборотної та багаторазової дії; перетворюють хімічну енергію на електричну (при розряджанні), а електричну – на хімічну (при заряджанні).

Тип акумулятора	ЕРС, В	Застосування
свинцево-кислотні (Lead Acid)	2,1	автомобілі, джерела безперебійного живлення
нікель-кадмієві (NiCd)	1,2	стандартні акумулятори, електроінструменти, тролейбуси
нікель-метал-гідридні (NiMH)	1,2	стандартні акумулятори, електромобілі
нікель-цинкові (NiZn)	1,6	стандартні акумулятори,
літій-іонні (Li-ion)	3,6	мобільні пристрої, електромобілі
літій-полімерні (Li-pol)	3,7	мобільні пристрої, електромобілі

Параметри акумуляторів:

- напруга (ЕРС) [В];**
- щільність енергії [Вт·год/кг];**
- питома потужність [Вт/кг];**
- ефективність [% зар./розр.];**
- вартість [Вт·год/грн];**
- кількість робочих циклів;**
- тривалість використання.**



Rechargeable Lithium-ion button battery

Nominal voltage: 3.6 V

Energy density: ~200 Wh/L, ~90 Wh/Kg



Lead Acid car battery

Nominal voltage: 2.1 V

Energy density: ~70 Wh/L, ~35 Wh/Kg

Specific power: 180 W/Kg

Charge/discharge efficiency: 50-92 %

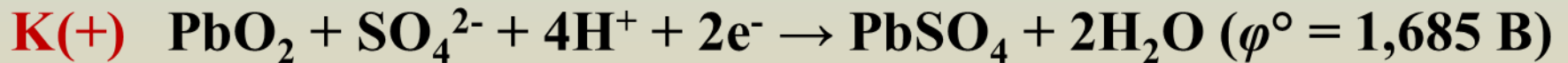
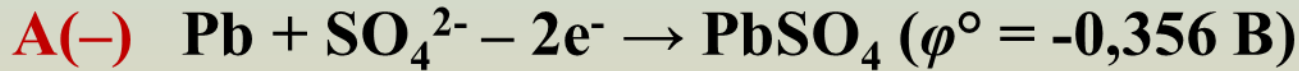
Energy/consumer-price: 7-18 Wh/\$

Cycle durability: 500-800 cycles

Свинцево-кислотний акумулятор



Розрядження:



$$E^\circ = 1,685 - (-0,356) \approx 2,1 \text{ В} \quad (6 \text{ секцій} \rightarrow 12,6 \text{ В})$$

Зарядження: зворотна реакція (справа наліво)

Сумарне рівняння реакції:

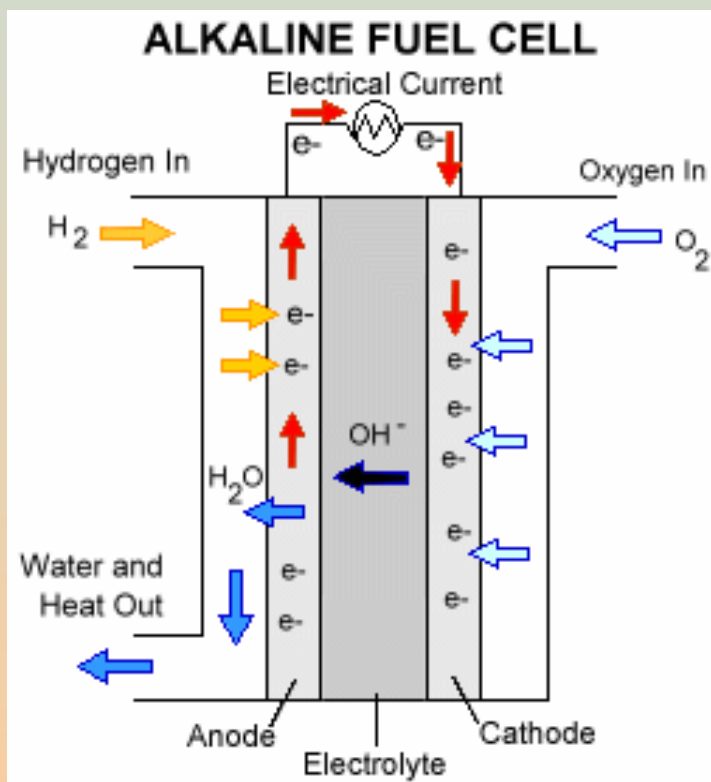
розрядження



зарядження

Паливні елементи (комірки)

Паливні елементи (fuel cells) – електрохімічні генератори, які забезпечують пряме перетворення хімічної енергії на електричну.

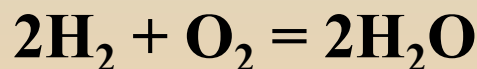
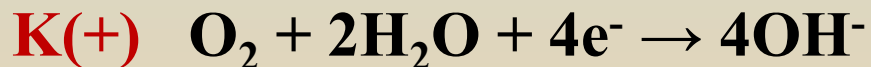


Воднево-кисневий паливний елемент



каталізатор: Pt(Pd)

Co+Al (Fe+Mn+Ag)



Паливна комірка (ПК) генерує струм густиною 500-700 мА/см² при напрузі 1 В.

Коефіцієнт корисної дії (ККД) = 60-70%.