

*Естественно-научные основы
высоких технологий*

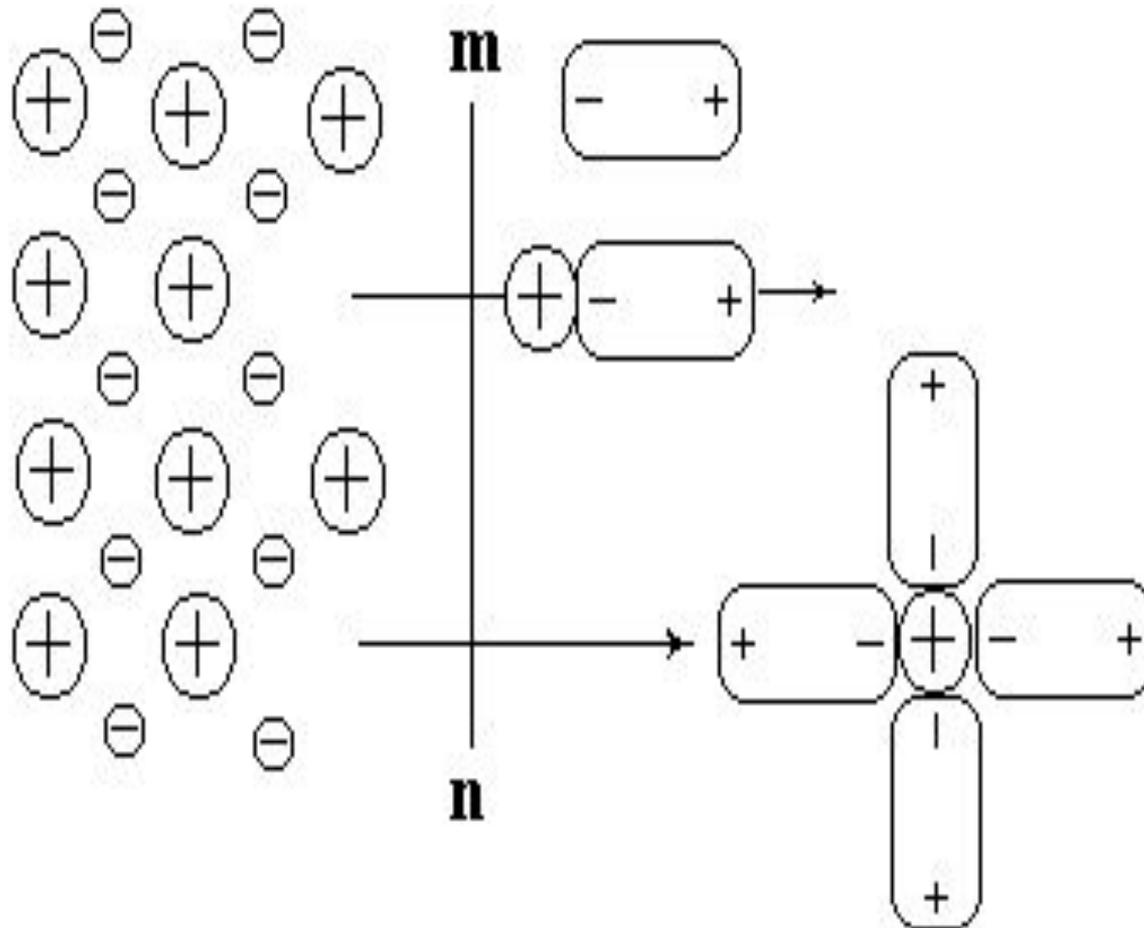
**Лекция 5. Химические основы
высоких технологий**

Давыдов Виктор Николаевич
проф. каф. экологического менеджмента
ИНЖЭКОН

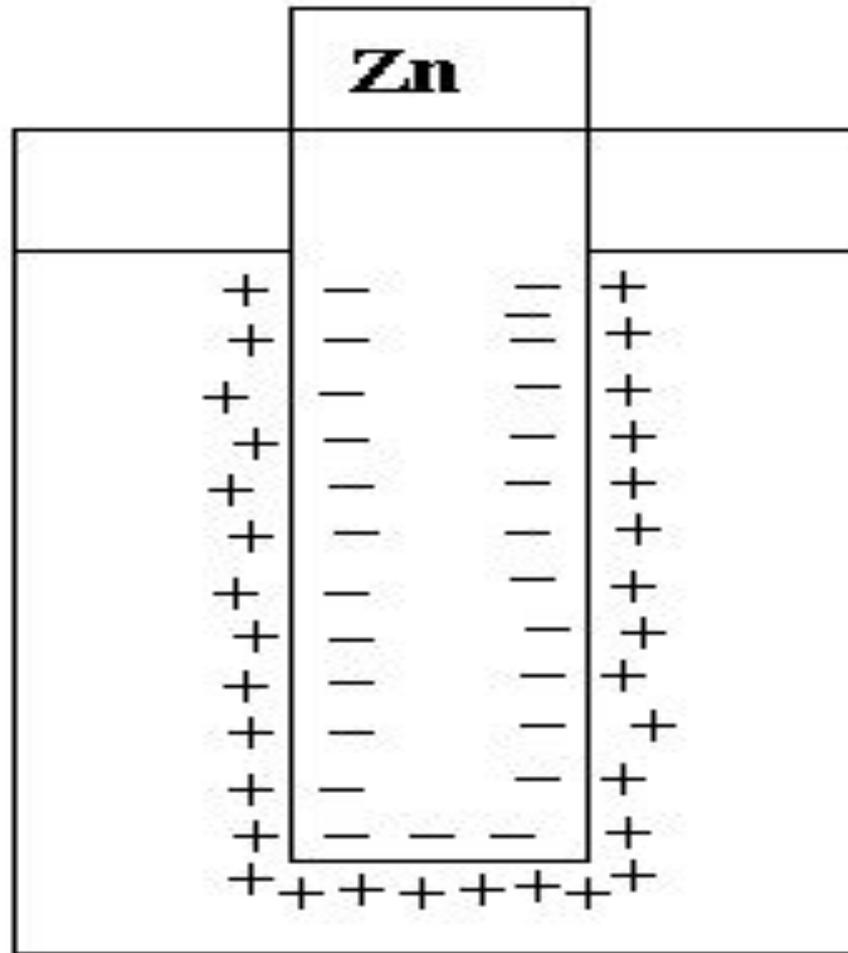
ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимией называется раздел физической химии, посвященный изучению связей между химическими и электрическими явлениями.

ПЛАСТИНКА МЕТАЛЛА В РАСТВОРЕ ЕГО СОЛИ



ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ



СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Плотная часть двойного электрического слоя

Примыкает к металлу, состоит из молекул воды, диполи которой ориентированы в сторону металлического электрода. Здесь же располагаются и адсорбированные на металле ионы.

Диффузная часть двойного электрического слоя

Представлена гидратированными ионами, которые не могут близко подойти к поверхности металла.

При больших концентрациях электролита число адсорбированных ионов возрастает и диффузная часть слоя сжимается, при очень низких расширяется.

ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Разность электрических потенциалов, возникающую между металлом и окружающим его раствором, называют электродным потенциалом

Электродный потенциал зависит от:

1. Природы металла (он различен, например, у меди и железа);
2. Концентрации ионов металла в растворе
3. Температуры

ИЗМЕРЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

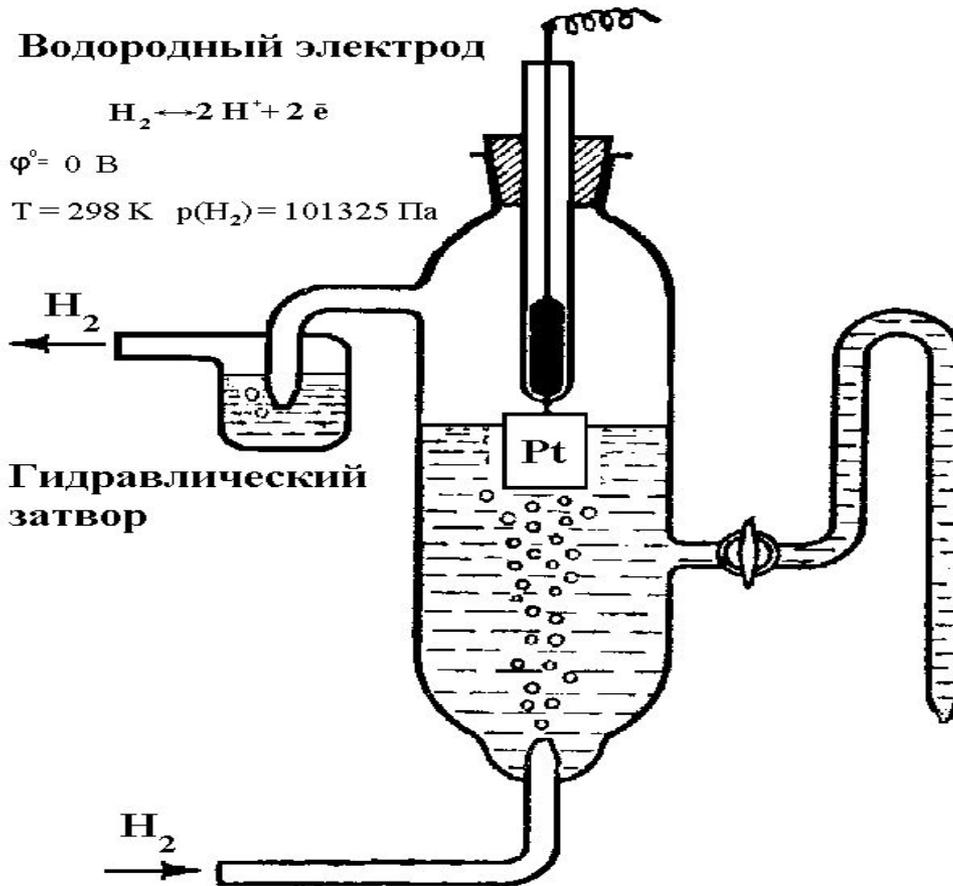
1. Стандартные условия

1. Концентрация ионов металла в растворе 1 моль/л;
2. Давление 101325 Па;
3. Температура 25⁰ С (298,15 К)

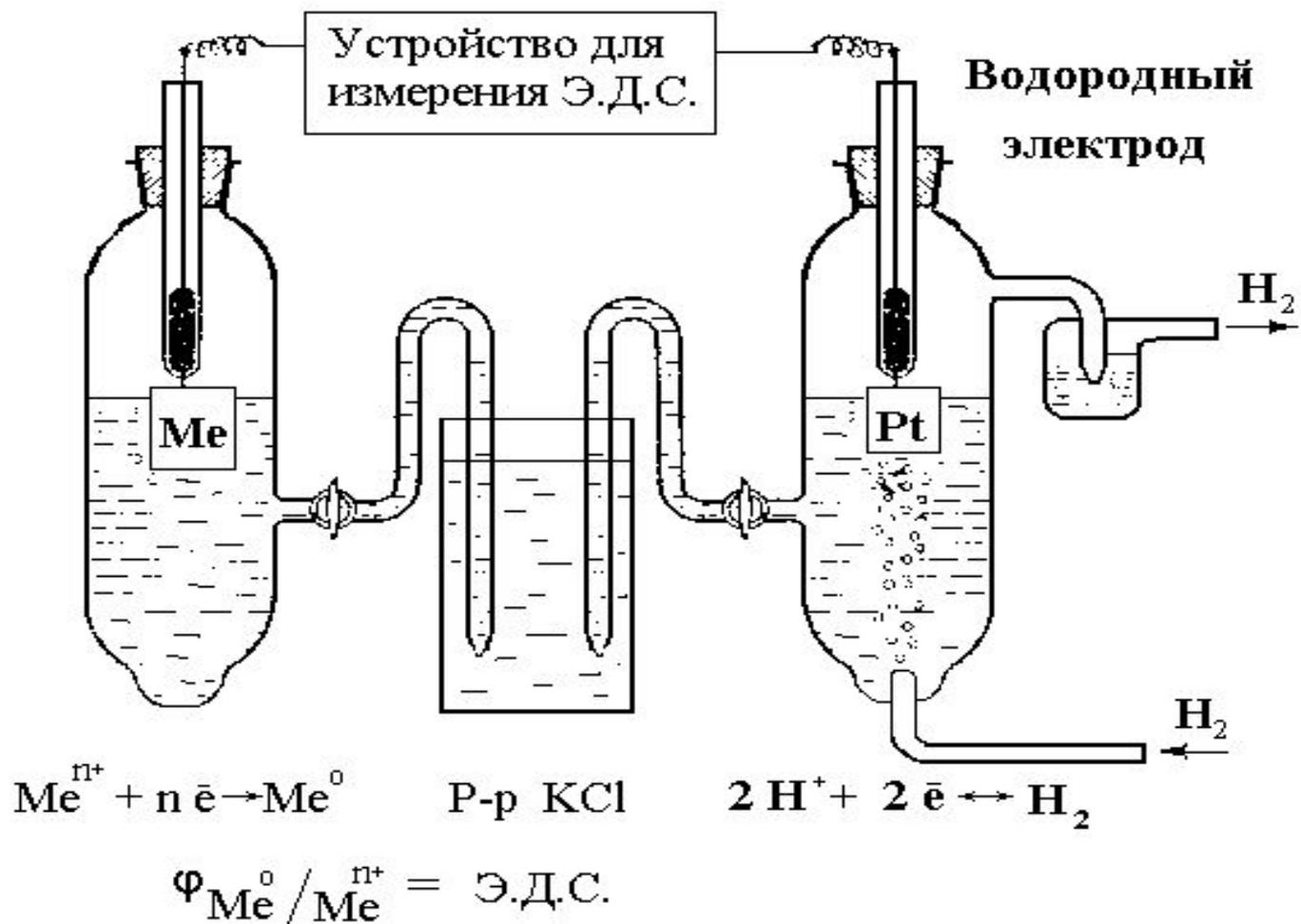
2. Измеряется по отношению

к “стандартному водородному электроду”.

СТАНДАРТНЫЙ ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД



Измерение электродного потенциала



Ряд напряжений металлов

Li, Ca, Zn, Cr, Fe, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Au

Электрод	Электрод- ный потенциал, φ^0 В	Электрод	Электрод- ный потенциал, φ^0 В
Li/Li ⁺	- 3,02	1/2H ₂ /H ⁺	0
Ca/Ca ²⁺	- 2,87	Cu/Cu ²⁺	+0,34
Zn/Zn ²⁺	- 0,76	Au/Au ³⁺	+1,42

Уравнение Нернста (1889 г.)



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

φ – потенциал электрода, В;

φ^0 – стандартный электродный потенциал, В;

T – температура по шкале Кельвина, К;

n – число переданных электронов;

F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль ед. заряд.;

$[\text{Ox}]$ – концентрация окисленной формы вещества,
моль/л ;

$[\text{Red}]$ – концентрация восстановленной формы
вещества, моль/л.

Уравнение Нернста

Если $[Ox] = [Red] = 1$ моль/л, то:

$$\varphi = \varphi^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{1}{1} = \varphi^0$$

При стандартной температуре 298К (25С) и подстановке значений R и F уравнение принимает вид:

$$\varphi = \varphi^0 + 2,3 \cdot \frac{8,31 \cdot 298}{n \cdot 96500} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Электроды

Электродом в электрохимии называют такую систему, в которой токопроводящее вещество помещено в раствор или расплав электролита либо в газ.

В качестве токопроводящего материала может быть использован твердый или жидкий металл, различные соединения (оксиды, карбиды и др.), неметаллические материалы (уголь, графит и др.), полупроводники.

Электроды 1-го рода

Электродом 1-го рода называют металлический электрод, помещенный в раствор его соли.



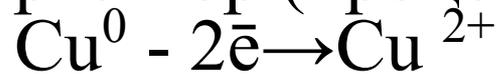
(где Me-какой-либо металл, z-заряд ионов этого металла), а также системы с амальгамными электродами (амальгама - раствор металла в ртути).

Электроды 1-го рода

Пример 1: медная пластинка в растворе сульфата меди (II).

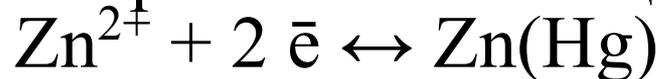
На пластинке возможны два процесса, между которыми устанавливается равновесие:

1. Переход атомов меди с поверхности металла в раствор (процесс окисления):



2. Восстановление ионов металла на поверхности пластинки: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$

Пример 2: амальгама цинка-ионы цинка:

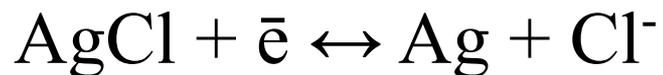


Электроды 2-го рода

Металл с нанесенным на поверхность слоем его труднорастворимой соли или оксида и помещенный в раствор, содержащий ионы этой соли (для оксида-ионы OH^-).

Пример: серебро, покрытое пленкой хлорида серебра AgCl и помещенное в раствор хлорида калия (хлорсеребряный электрод).

В такой системе устанавливается равновесие:



ИНЕРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Некоторые материалы (платина, графит) называются инертными, так как не могут посылать свои ионы в раствор.

Такие материалы используют для создания окислительно-восстановительных или редокс-электродов.

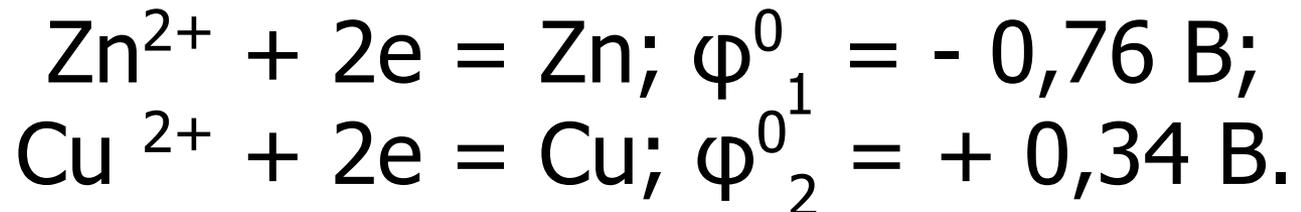
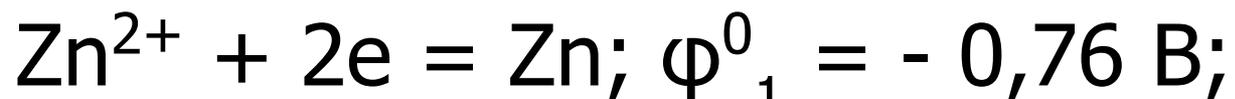
Например, платиновая пластинка, погруженная в раствор, содержащий сульфат железа (II) и сульфат железа (III). На таком электроде устанавливается

равновесие: $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$

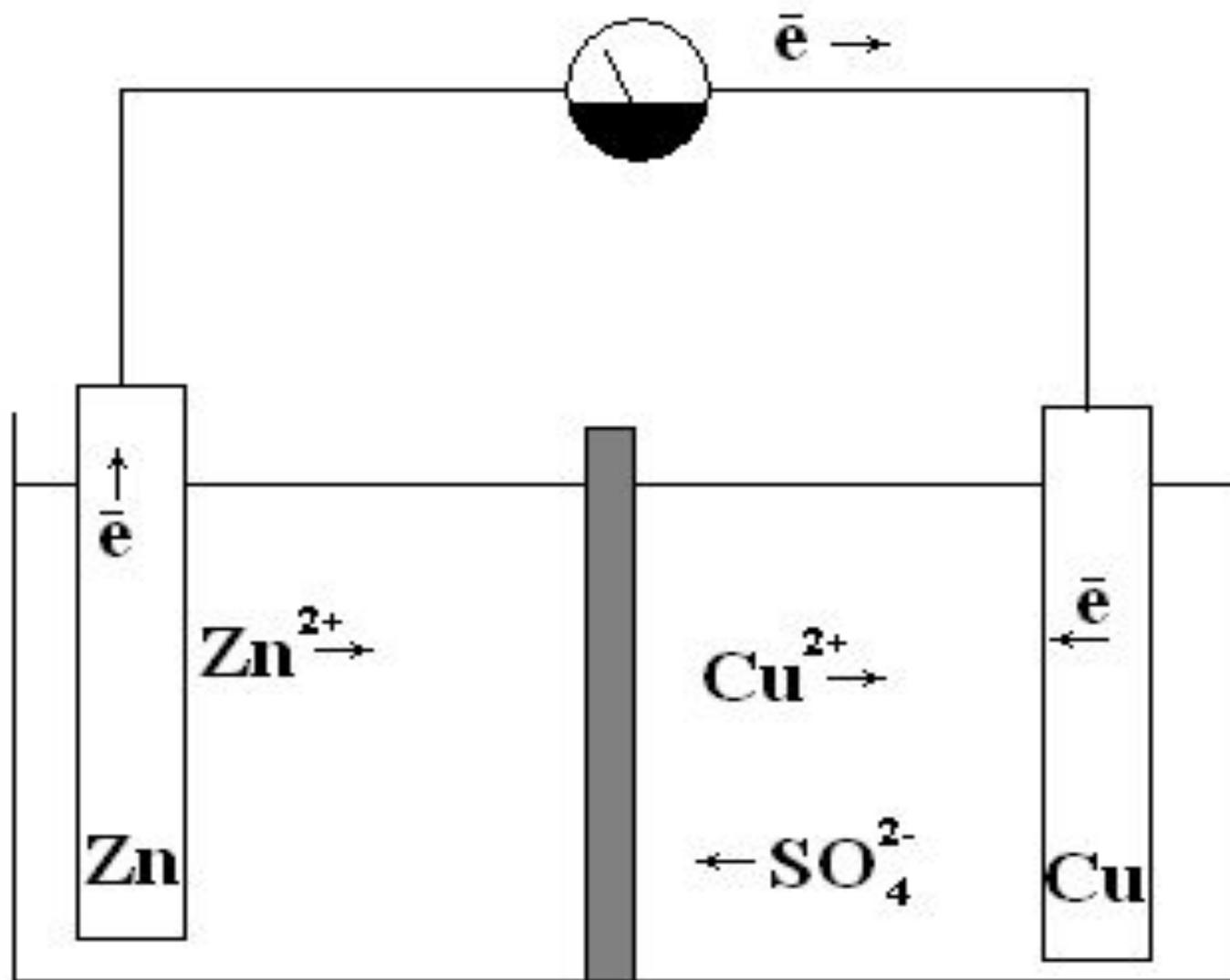
ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

-устройства, в которых энергия окислительно-восстановительных реакций преобразуется в электрическую энергию.

Элемент Даниеля-Якоби



В восстановительном направлении пойдет тот процесс, для которого больше электродный потенциал



РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ (ЭДС)

Катод (восстановление): $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$

Анод (окисление): $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$

Для вычисления ЭДС из большего значения электродного потенциала (катод) следует вычесть меньшее (анод)

$$\text{ЭДС} = 0,34 \text{ В} - (- 0,76 \text{ В}) = 1,10 \text{ В}$$

Положительное значение ЭДС – критерий самопроизвольности процесса.

Литиевые батарейки

Источники тока на базе системы:

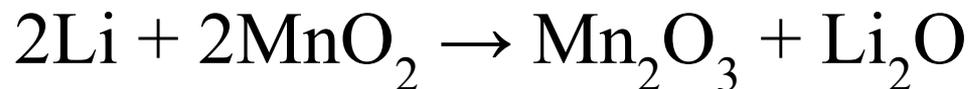
литий/диоксид марганца (Li/MnO₂)

Элементы Li/MnO₂ с твердым катодом из диоксида марганца и анодом из лития. Электролит – раствор перхлората лития (LiClO₄) в органическом растворителе.

Анод: $\text{Li} - \bar{e} \rightarrow \text{Li}^+$

Катод: $\text{Mn}^{4+} + \bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$

Суммарная реакция при разряде батарейки:



ЭДС элемента Li/MnO₂ - 3,5В.

ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ **(используются в мобильных телефонах и** **ноутбуках)**

Анод: - углеродная матрица слоистой структуры. Ионы лития внедряются между слоями углерода и располагаются между ними, образуя интеркалаты разнообразных структур.

Катод: соединения оксидов кобальта или никеля с литием (литиевые шпинели).

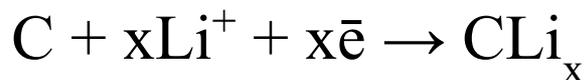
ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

При зарядке :

Анод (положительный электрод):

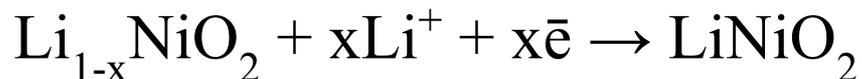


Катод (отрицательный электрод):

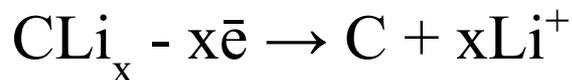


При разрядке :

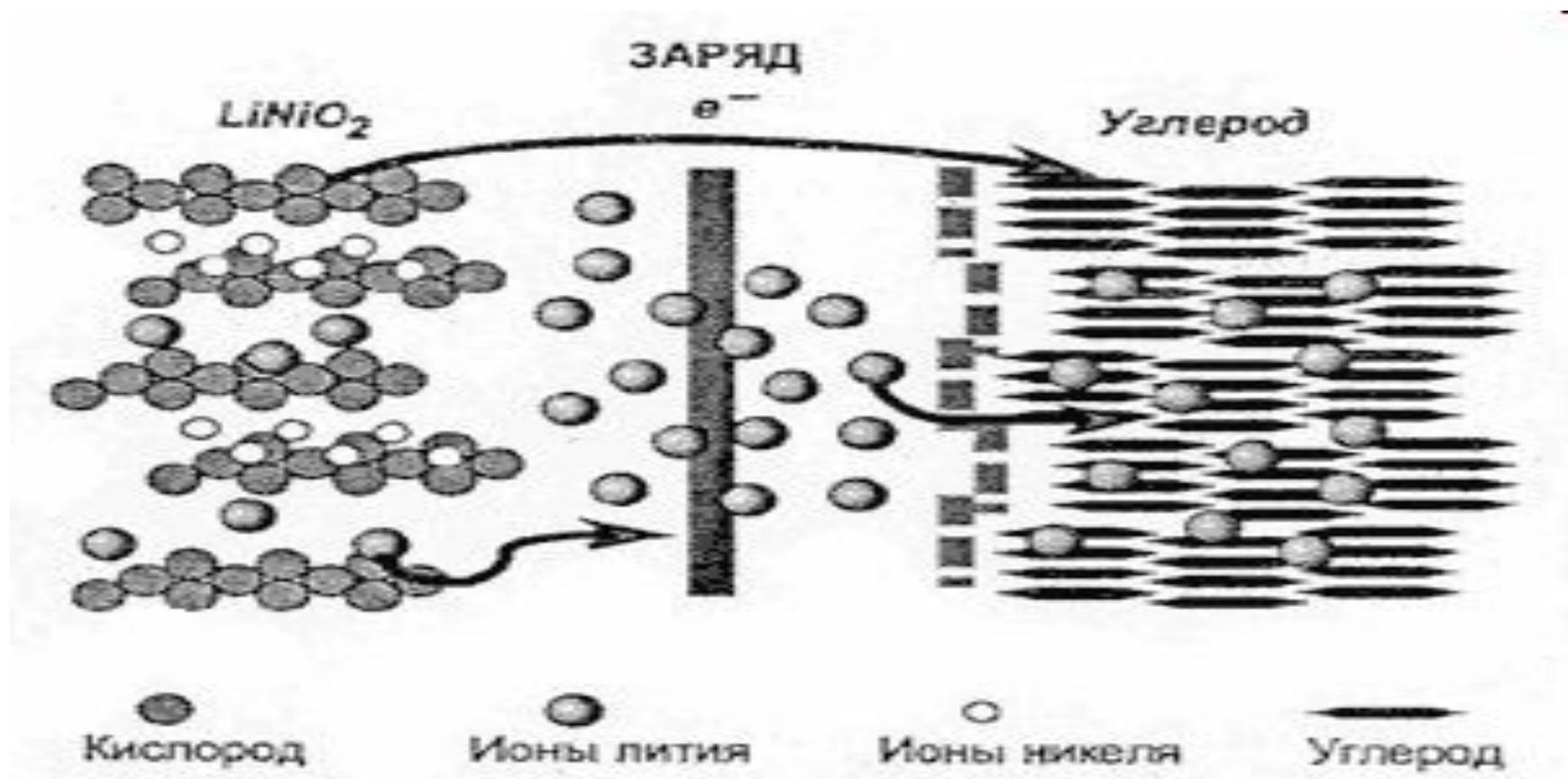
Анод (положительный электрод):



Катод (отрицательный электрод):



ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

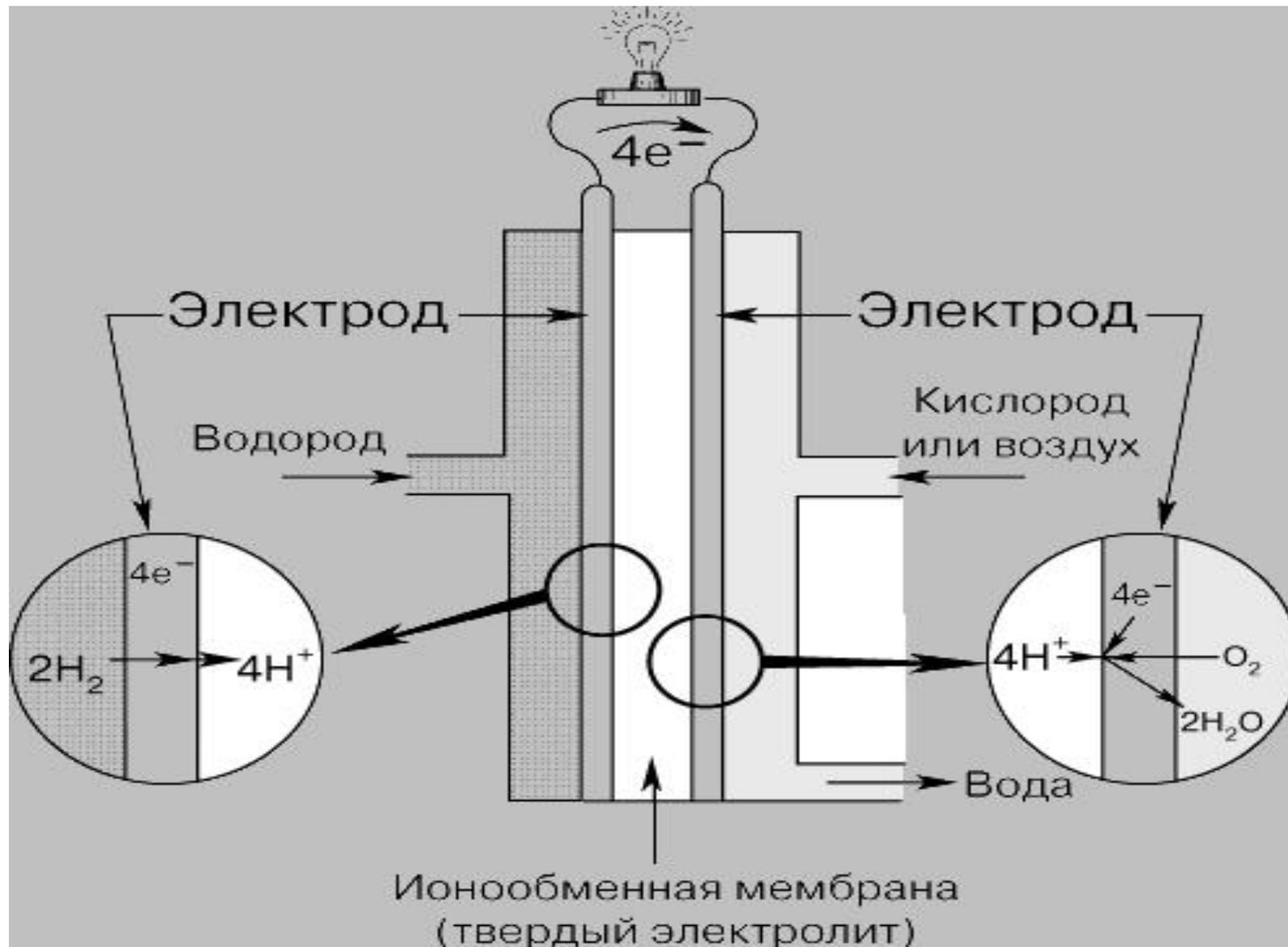


ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

Используются в мобильных телефонах и ноутбуках

Имеют высокие удельные характеристики:
100-180 Втч/кг и 250-400 Втч/л. Рабочее напряжение - 3,5-3,7 В.

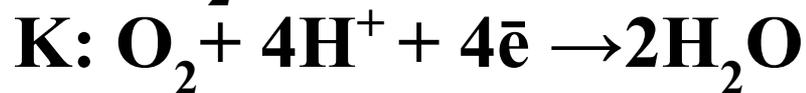
ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ



ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДНО- КИСЛОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

Технология изготовления элементов данного типа была разработана в 50-х годах XX века инженерами компании General Electric. Подобные топливные элементы использовались для получения электроэнергии на американском космическом корабле Gemini.

Отличительной особенностью PEM-элементов является применение графитовых электродов и твердополимерного электролита (или, как его еще называют, ионообменной мембраны — Proton Exchange Membrane).



ТЕМЫ КОРОТКИХ СООБЩЕНИЙ

1. Стекланный электрод: принцип действия и сферы использования;
2. Хлорсеребряный электрод: принцип действия и сферы использования;
3. Водородно-кислородный топливный элемент: принцип действия и сферы использования;
4. Переменноточковый гальванический элемент: принцип действия и сферы использования.

Благодарю за внимание!