

# **Электрохимические системы**

## **Химические источники тока**

# Электрохимические системы

Электрохимические процессы –  
это процессы взаимного превращения двух  
видов энергии

Химической в электрическую –  
– химические источники тока (ХИТ)

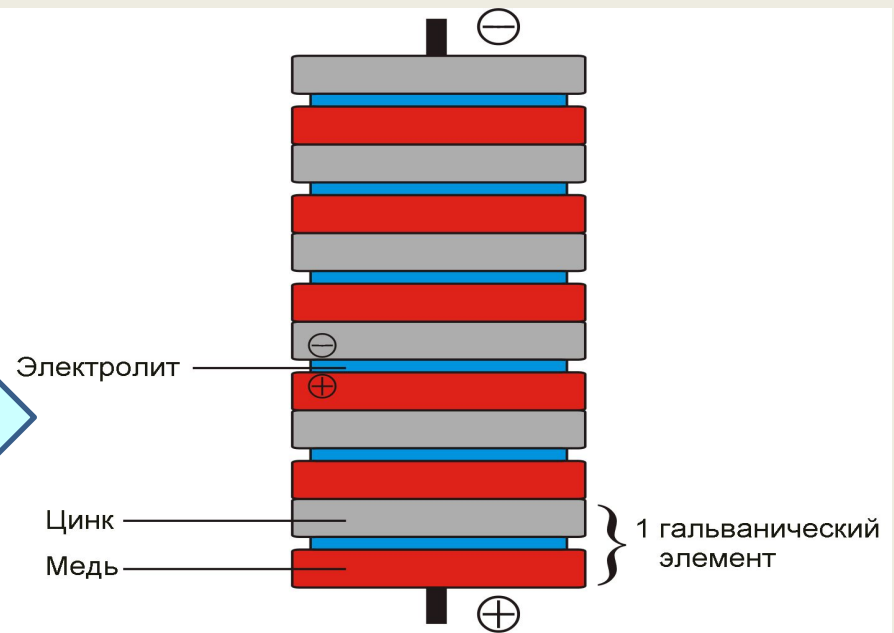
Электрической в химическую –  
– электролиз

# Электрохимические системы

## Вольтов столб

А. Вольта 1799 - 1800 гг.

В.В. Петров 1802 г.г.  
424200 пластин  
1700В,  
60-85 Вт



# Электрохимические системы

**ГДЕ ???**

## Электрохимические процессы

*Химические источники тока*

- аккумуляторы,
- топливные элементы

*Электрические методы  
получения различных материалов*

- электролиз,
- электрофорез

*Электрохимия в медицине*

- диагностика
- методы лечения

*Электрохимия и биохимия*

*Электрохимические методы анализа (ИСЭ)*

*Электрохимическая коррозия*



# Электрохимические системы





Основной процесс  
во всех электрохимических системах



**перенос электронов  
через границу раздела фаз  
(электрод-электролит),**



**ОВР**

(Окислительно-Восстановительные Реакции)

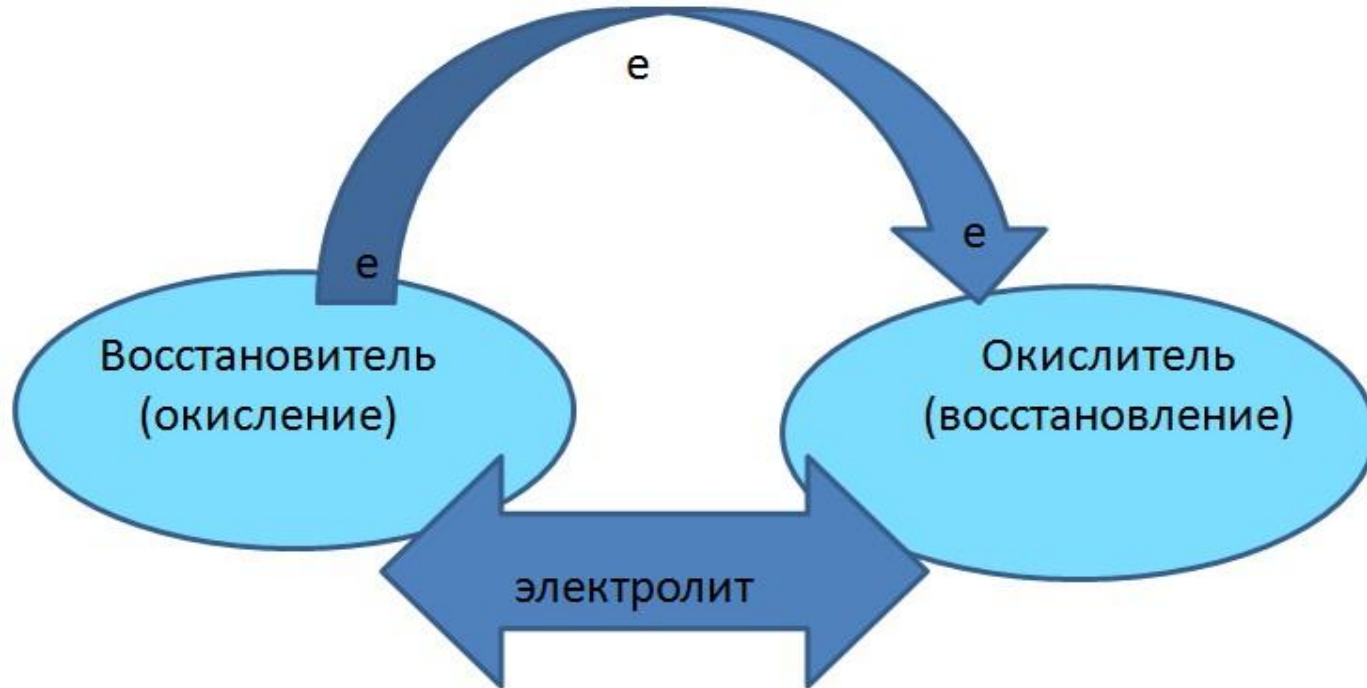
# Электрохимические системы. ХИТ

## Основные способы осуществления ОВР



# Электрохимические системы

**Электрохимический способ осуществления ОВР** → хаотический перенос электронов преобразуется в направленный процесс → от **восстановителя** через внешнюю цепь к **окислителю**.

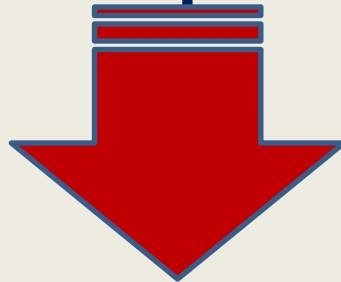


ОВ процессы протекают на разделенных в пространстве электродах в электрохимической системе



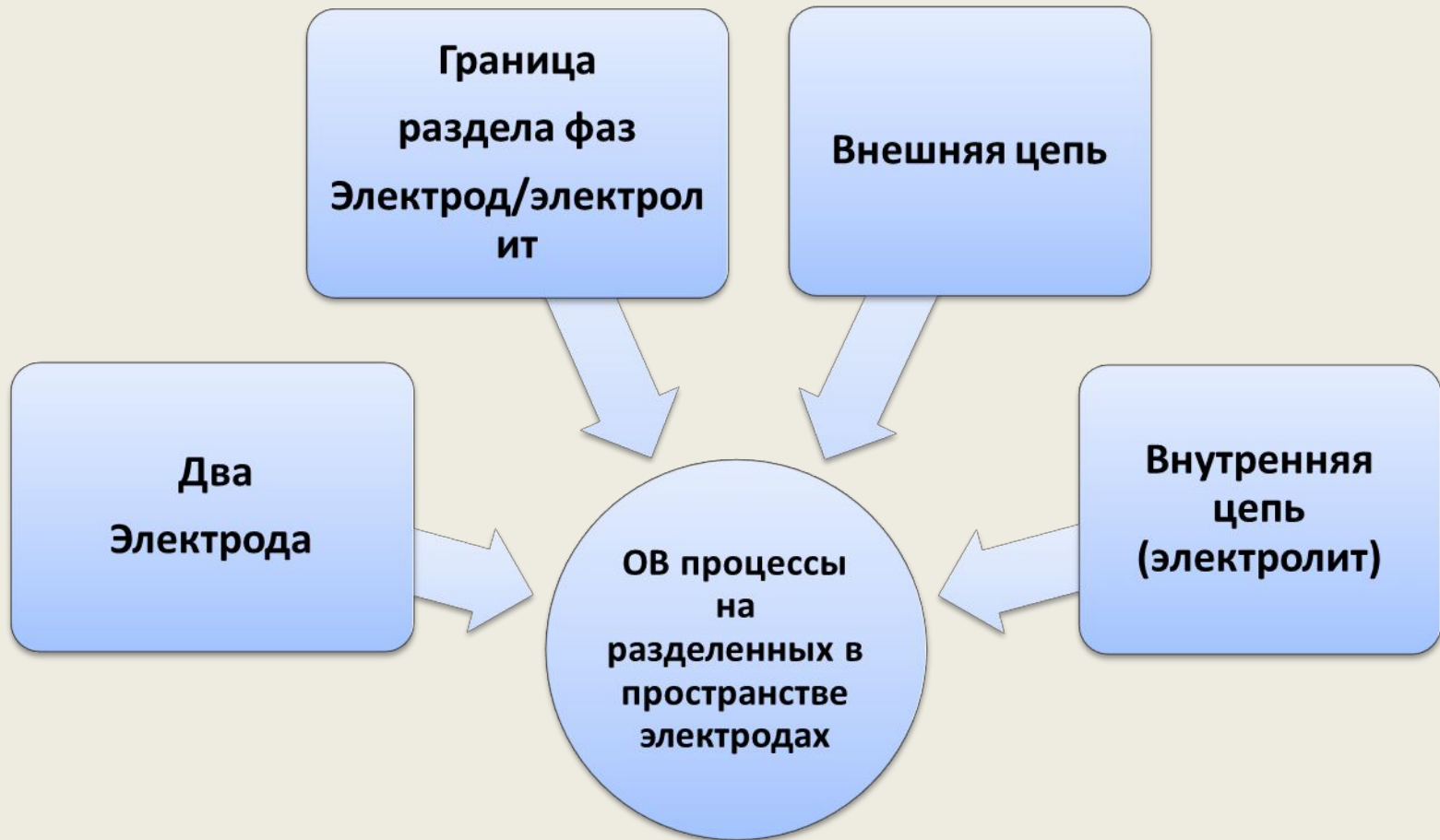
# Электрохимические системы.

Система из двух электродов,  
соединенных металлическим  
проводником и помещенных в  
сообщающиеся между собой растворы  
электролитов



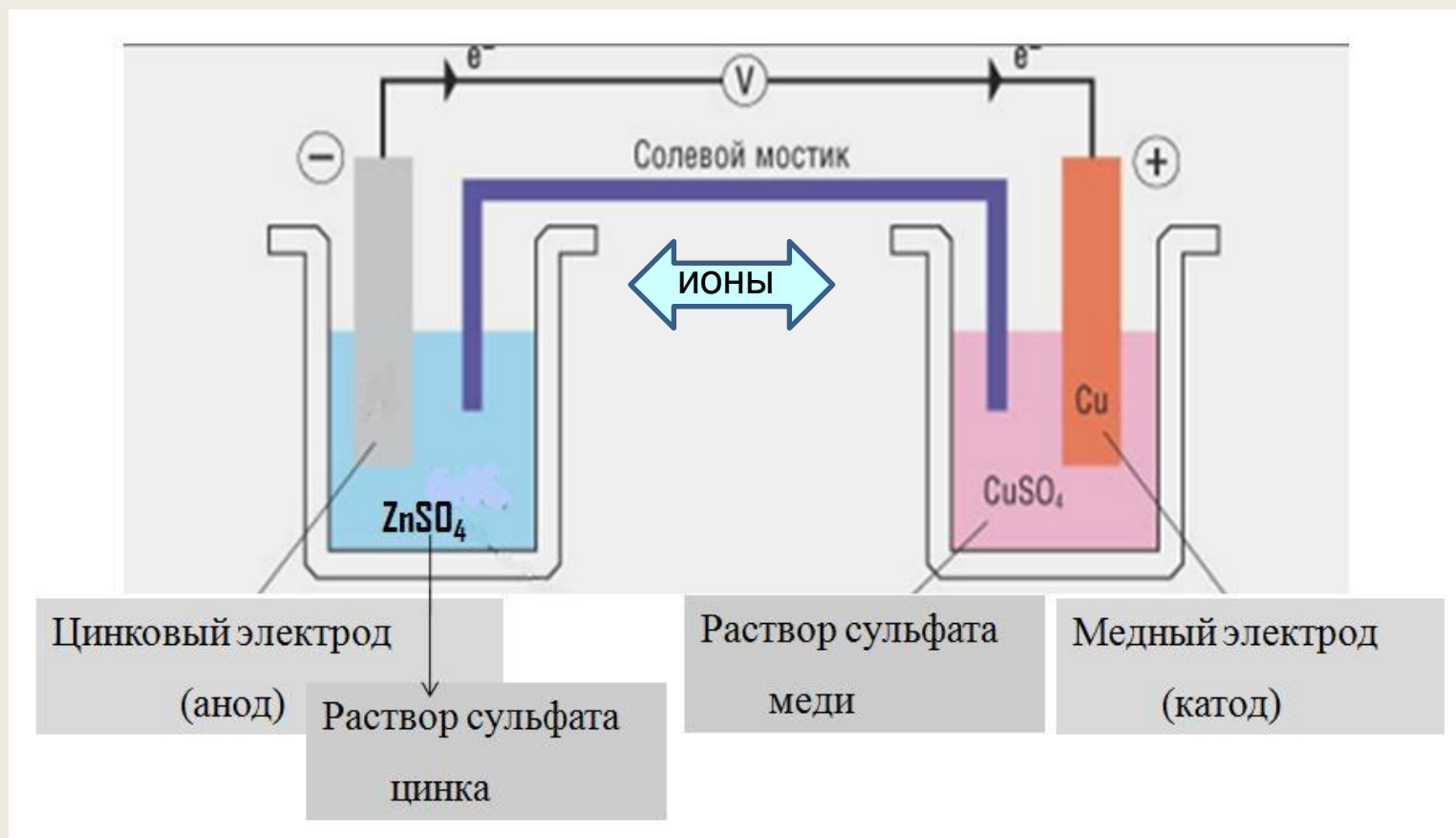
электрохимическая цепь

# Электрохимические системы



# Химические источники тока (ХИТ)

## Гальванический элемент Даниэля-Якоби



# Электрохимические системы

## Электролит



ионный проводник, **раствор** в котором есть ионы  
– носители заряда, проводники тока.  
Водные растворы солей, кислот, щелочей.  
Осуществляют внутренний контакт в  
электрохимической системе

## Внешняя цепь



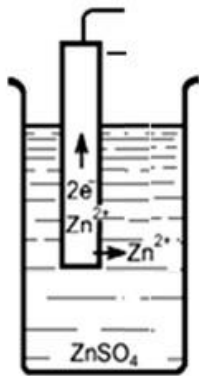
металлический проводник

# Электрохимические системы

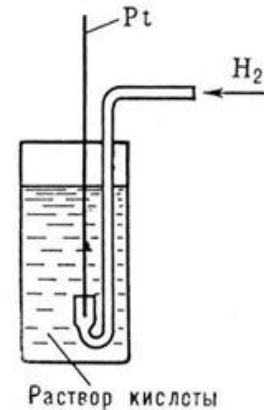
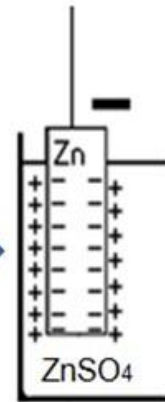
## Электрод



проводник, имеющий электронную проводимость и находящийся в контакте с ионным проводником.



Двойной электрический слой  
Электродный потенциал



Схемы электродов:

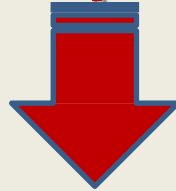
$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4$

$\text{Pt, H}_2 \mid \text{HCl}$



# Электрохимические системы

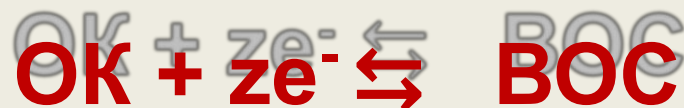
## Двойной электрический слой



слой из разделенных в пространстве электрических зарядов противоположного знака.

Возникает в результате протекания на границе ОВ полуреакции (электродной реакции)

Электродная реакция – окислительно-восстановительная равновесная полуреакция, протекающая на границе раздела фаз (электрод-электролит)

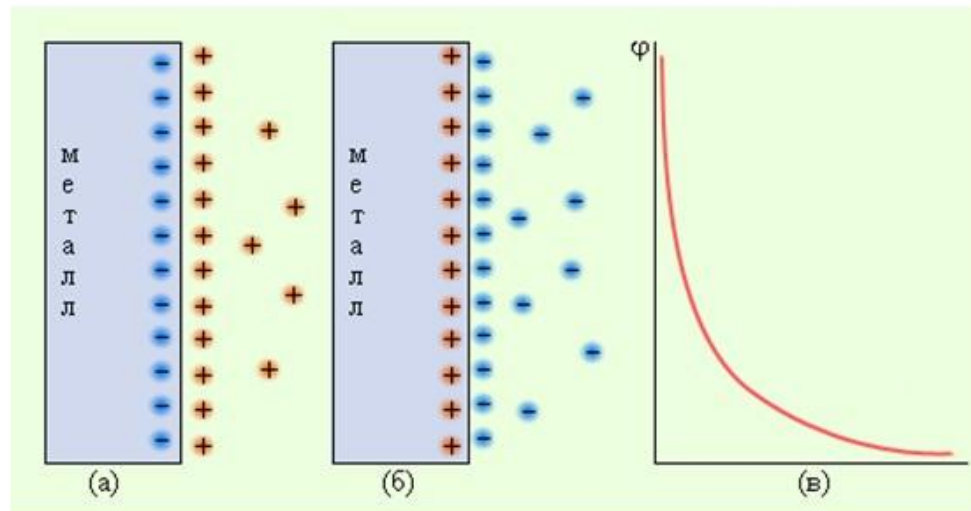


# Электрохимические системы

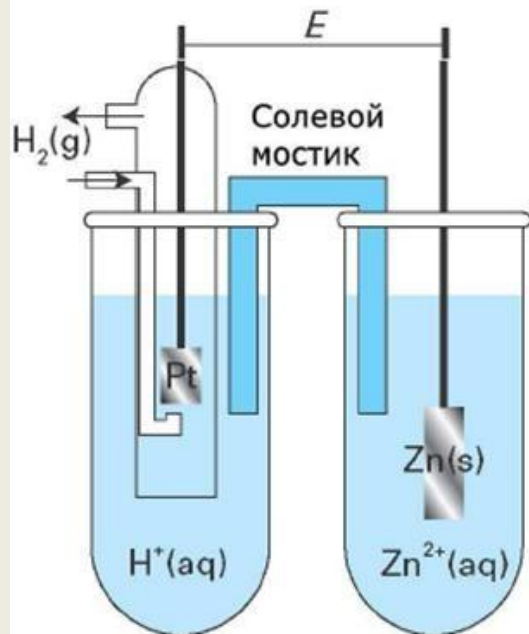
## Электродный потенциал



Потенциал, который возникает на границе электрод/электролит при образовании двойного электрического слоя.



## Электродный потенциал



Абсолютное значение потенциала электрода определить невозможно. На практике измеряют *разность потенциалов* исследуемого электрода и стандартного электрода сравнения.

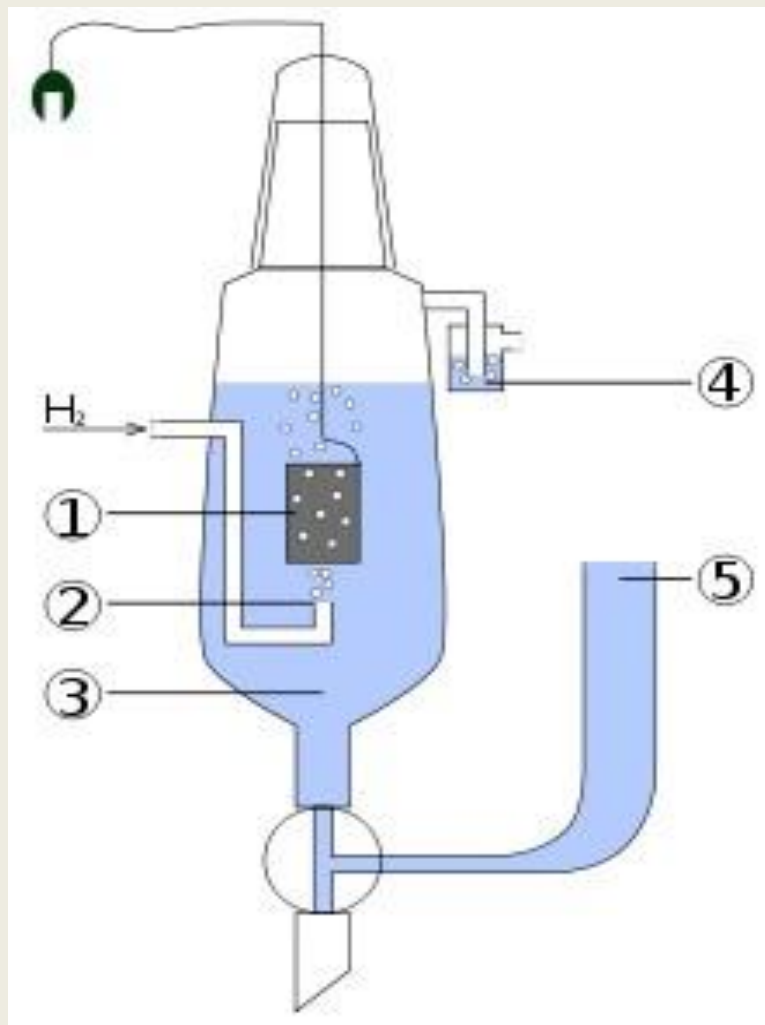
Для водных растворов используют *стандартный водородный электрод*:



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$$

$$E_{\text{цепи}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$$

# Электрохимические системы



1. Платиновый электрод.
2. Подводимый газообразный водород.
3. Раствор кислоты (обычно HCl), в котором концентрация  $H^+ = 1$  моль/л.
4. Водяной затвор, препятствующий попаданию кислорода воздуха.
5. Электролитический мост (состоящий из концентрированного раствора KCl), позволяющий присоединить вторую половину гальванического элемента.

# Электрохимические системы

## Электродный потенциал



*W. Ostwald*

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}$$

Уравнение Нернста

Зависит от:

- Химической природы электрода и электролита
- Концентрации веществ, участвующих в электродной реакции
- Температуры

$E_0$  - стандартный электродный (окислительно-восстановительный) потенциал;

$R$  — молярная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль\*К);

$T$  — температура, К;

$Z$  — число электронов, участвующих в реакции;  $F$  — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл;

$C_{\text{Ox}}$ ;  $C_{\text{Red}}$  - концентрация окисленной и восстановленной формы электродного вещества в системе



# Электрохимические системы

## Электродный потенциал

Стандартные электродные потенциалы  
(окислительно-восстановительные потенциалы)  
в водных растворах при 298 К

Элемент	Реакция	pH	E, В
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}\downarrow$	<7	-1,622
	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}\downarrow$	>7	-2,35
Au	$\text{Au}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Au}\downarrow$		1,68
	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}\downarrow$		1,498
Cl	$\text{Cl}_2\uparrow + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$		1,36
	$\text{Cl}^{+5} + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	<7	2,45
	$\text{Cl}^{+5} + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	>7	0,63
	$2\text{Cl}^{+5} + 10\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\uparrow$		1,47
H	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$		0
K	$\text{K}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{K}\downarrow$		-2,925
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}\downarrow$		-1,180
	$\text{Mn}^{+7} + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	<7	1,51
O	$\text{O}_2\uparrow + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{O}^{-2}$	<7	1,23
	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	<7	0,68
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	<7	1,77
U	$\text{U}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{U}\downarrow$		-1,79
	$\text{U}^{+6} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{U}^{4+}$		0,33
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}\downarrow$		-0,763

# Электрохимические системы

## Электродный потенциал

### Электрохимический ряд напряжений

Восстановленная форма	Число отданных электронов	Окисленная форма	Стандартный электродный потенциал, В
Li	1e	Li <sup>+</sup>	-3,05
K	1e	K <sup>+</sup>	-2,925
Sr	2e	Sr <sup>2+</sup>	-2,89
Ca	2e	Ca <sup>2+</sup>	-2,87
Na	1e	Na <sup>+</sup>	-2,71
Al	3e	Al <sup>3+</sup>	-1,66
Mn	2e	Mn <sup>2+</sup>	-1,18
Zn	2e	Zn <sup>2+</sup>	-0,76
Fe	2e	Fe <sup>2+</sup>	-0,44
H <sub>2</sub>	2e	2H <sup>+</sup>	0,00
Cu	2e	Cu <sup>2+</sup>	0,34
Cu	1e	Cu <sup>+</sup>	0,52
2Hg	2e	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0,79
Ag	1e	Ag <sup>+</sup>	0,80
Hg	2e	Hg <sup>2+</sup>	0,85
Pt	2e	Pt <sup>2+</sup>	1,20
Au	3e	Au <sup>3+</sup>	1,50

# Электрохимические системы



# Химические источники тока (ХИТ)

**ХИТ**



электрохимическая система, в которой самопроизвольно энергия химической реакции (ОВР), протекающей на разделенных в пространстве электродах, превращается в электрическую

# Химические источники тока (ХИТ)

## ХИТ



Система из двух электродов, помещенных в сообщающиеся между собой растворы электролитов. При соединении электродов внешним металлическим проводником на электродах пойдут реакции: **окисление** (НА АНОДЕ – электроде с меньшим потенциалом)

**восстановление** (НА КАТОДЕ – электроде с большим потенциалом).

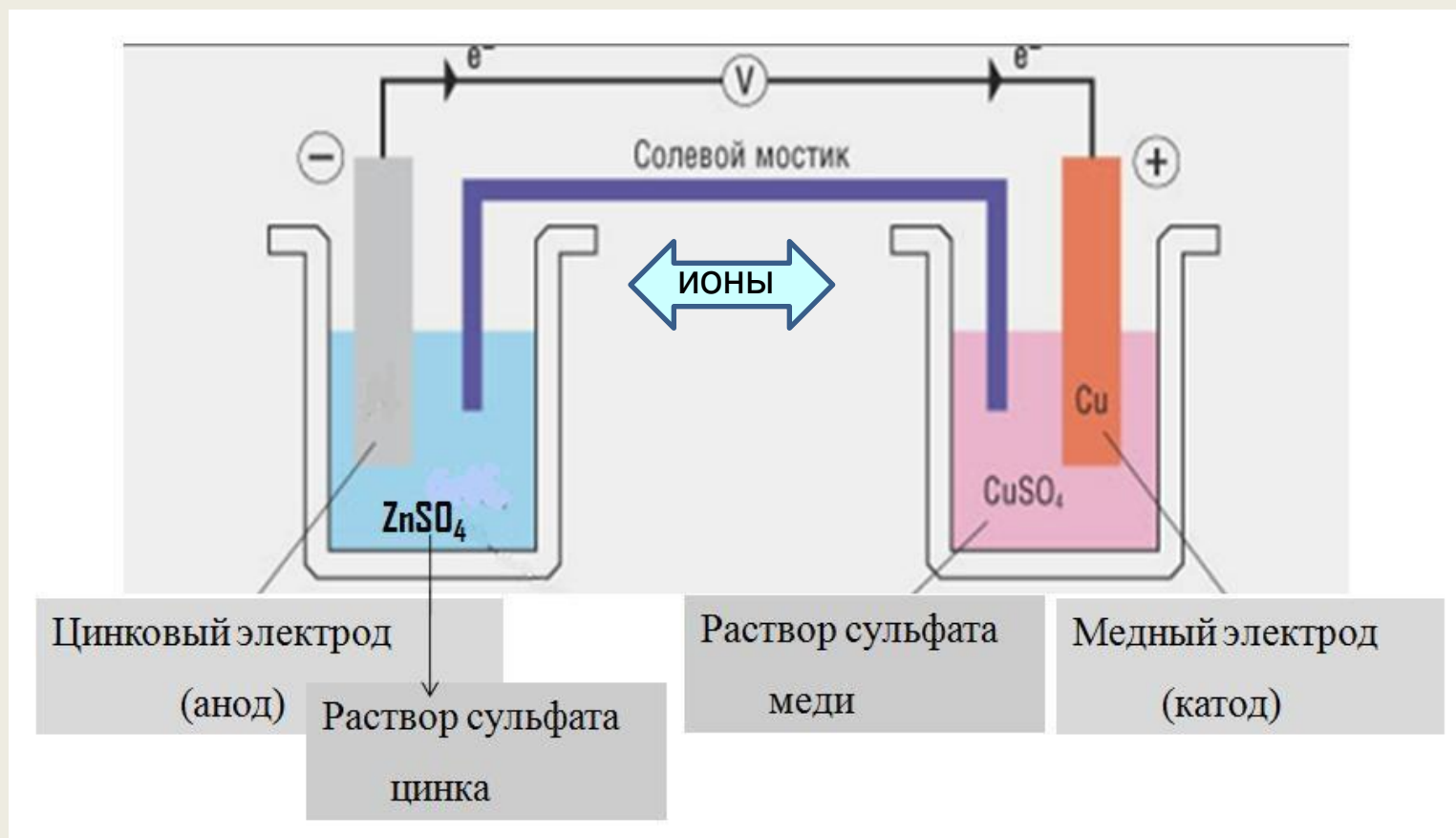
По внешнему проводнику электроны будут переходить от анода к катоду, а электрический ток.





# Химические источники тока (ХИТ)

## Гальванический элемент Даниэля-Якоби



# Химические источники тока (ХИТ)



**Токообразующая реакция:**



**Электродвижущая сила ХИТ**

(гальванического элемента)

$$E_{\text{ХИТ}} = E_{\text{Г-э}} = E_k - E_a = E_{\text{ок}} - E_{\text{в-ля}}$$

$$E_{\text{ХИТ}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В} > 0$$

# Химические источники тока (ХИТ)

Уравнение Нернста для ЭДС ХИТ,  
составленного из двух металлических  
электродов

Уравнение Нернста:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

где  $E^0_{\text{ХИТ}} = E^0_{\text{кат}} - E^0_{\text{анод}}$  — стандартная ЭДС ХИТ;

$R$  — газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);

$T$  — температура, К;

$n$  — число электронов, участвующих в токообразующей  
ОВР;

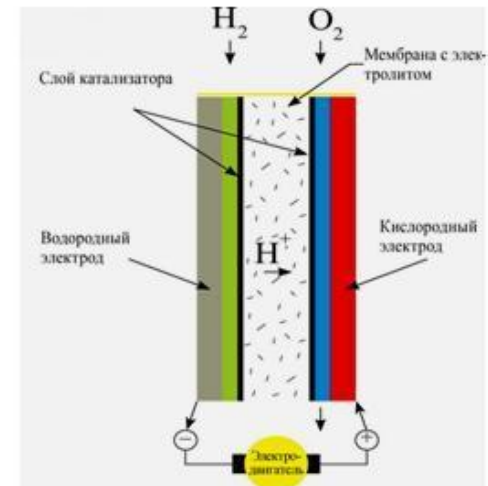
$F$  — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл;

$C_{\text{ок кат}}$ ,  $C_{\text{ок анод}}$  — концентрации окисленной формы (ионов),  
участвующих в катодной и анодной  
полуреакциях.

# Химические источники тока (ХИТ)



# Химические источники тока (ХИТ)



# Химические источники тока (ХИТ)

- Свинцово-кислотный аккумулятор (СА) является химическим источником тока (ХИТ), открытым Гастоном Планте в 1859 году. Несмотря на столь почтенный возраст, СА широко используется во многих областях техники. На долю СА приходится 85% общего количества производимых в мире ХИТ,



- Основной токообразующий процесс описывается уравнением:
- $$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

- Области применения:
- Источники автономного питания
- Системы бесперебойного питания
- Запуск двигателей внутреннего сгорания
- Средства навигационного обеспечения
- Железнодорожный транспорт

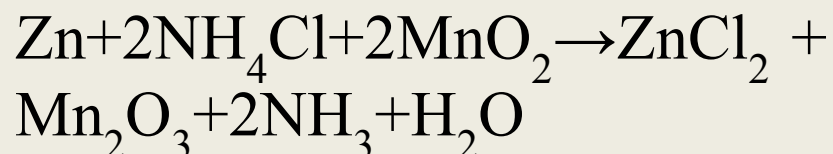
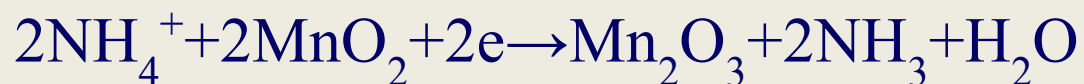


# Химические источники тока (ХИТ)

## Необратимые гальванические элементы



### Сухие гальванические элементы

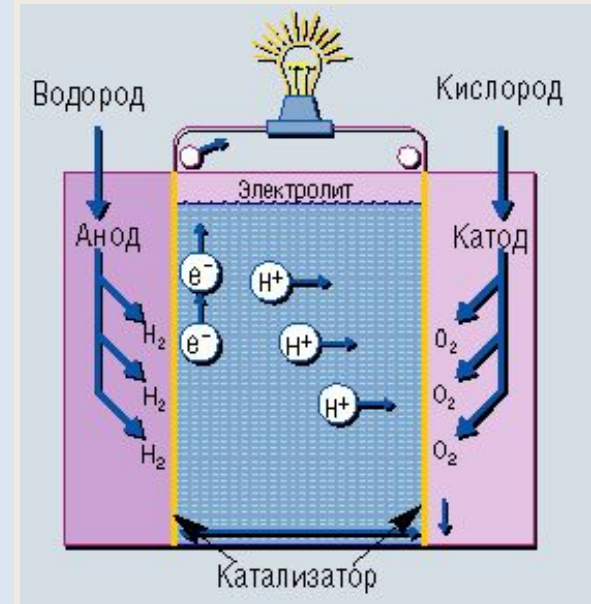


# Химические источники тока (ХИТ)

## Водородно-кислородный элемент

### темент

- ❑ На катализаторе анода молекулярный водород диссоциирует и теряет электроны
- ❑ Протоны проводятся через мембрану к катоду, но электроны отдаются во внешнюю цепь, так как мембрана не пропускает электроны;
- ❑ На катализаторе катода молекула кислорода соединяется с электроном, подведенным из внешних коммуникаций, и пришедшим протоном, и образует воду (единственный продукт реакции)



# Химические источники тока (ХИТ)

Тип	ЭДС (В)	Область применения
свинцово-кислотные (LeadAcid)	2,1	автомобили, электропогрузчики, штабелеры, электротягачи, аварийное электроснабжение, источники бесперебойного питания
никель-кадмиевые (NiCd)	1,2	замена стандартного гальванического элемента, троллейбусы.
никель-металл-гидридные (NiMH)	1,2	замена стандартного гальванического элемента, электромобили
литий-ионные (Li-ion)	3,6	мобильные устройства, электромобили
литий-полимерные (Li-pol)	3,6	мобильные устройства
никель-цинковые (NiZN)	1,6	замена стандартного гальванического элемента

# Химические источники тока (ХИТ)

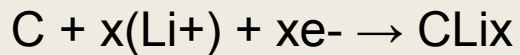
## Li-ion аккумуляторы

При заряде Li-ion аккумулятора происходят реакции:

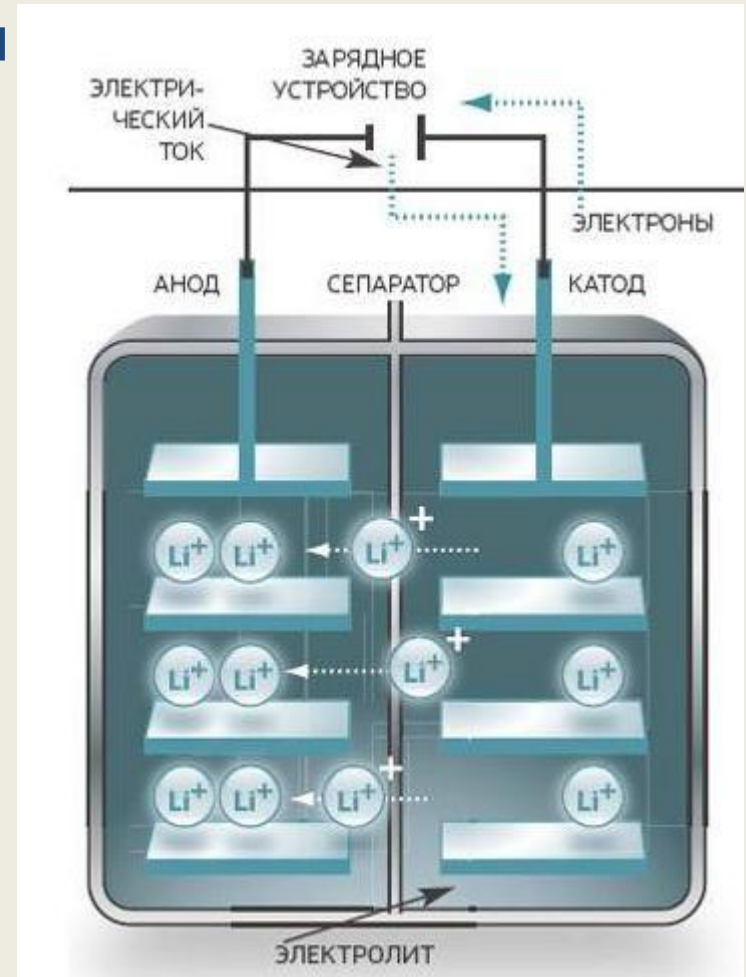
**на положительных пластинах:**



**на отрицательных пластинах:**



При разряде происходят обратные реакции.



# Химические источники тока (ХИТ)

