

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

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)

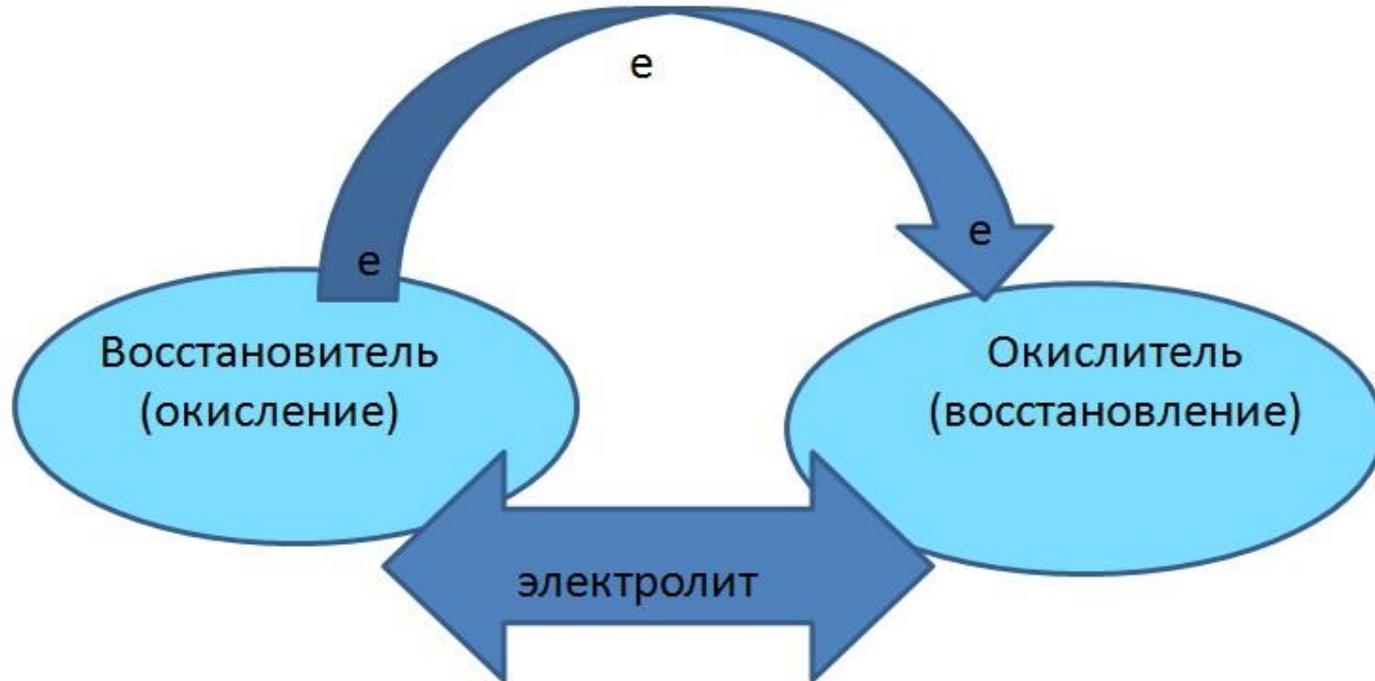
Электрохимические системы. ХИТ

Основные способы осуществления ОВР



Электрохимические системы

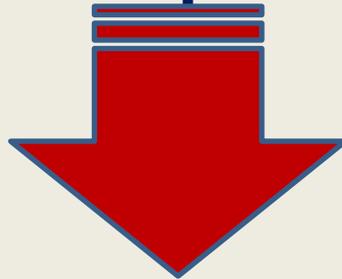
Электрохимический способ осуществления ОВР → хаотический перенос электронов преобразуется в направленный процесс → от **восстановителя** через внешнюю цепь к **окислителю**.



ОВ процессы протекают на разделенных в пространстве электродах в электрохимической системе

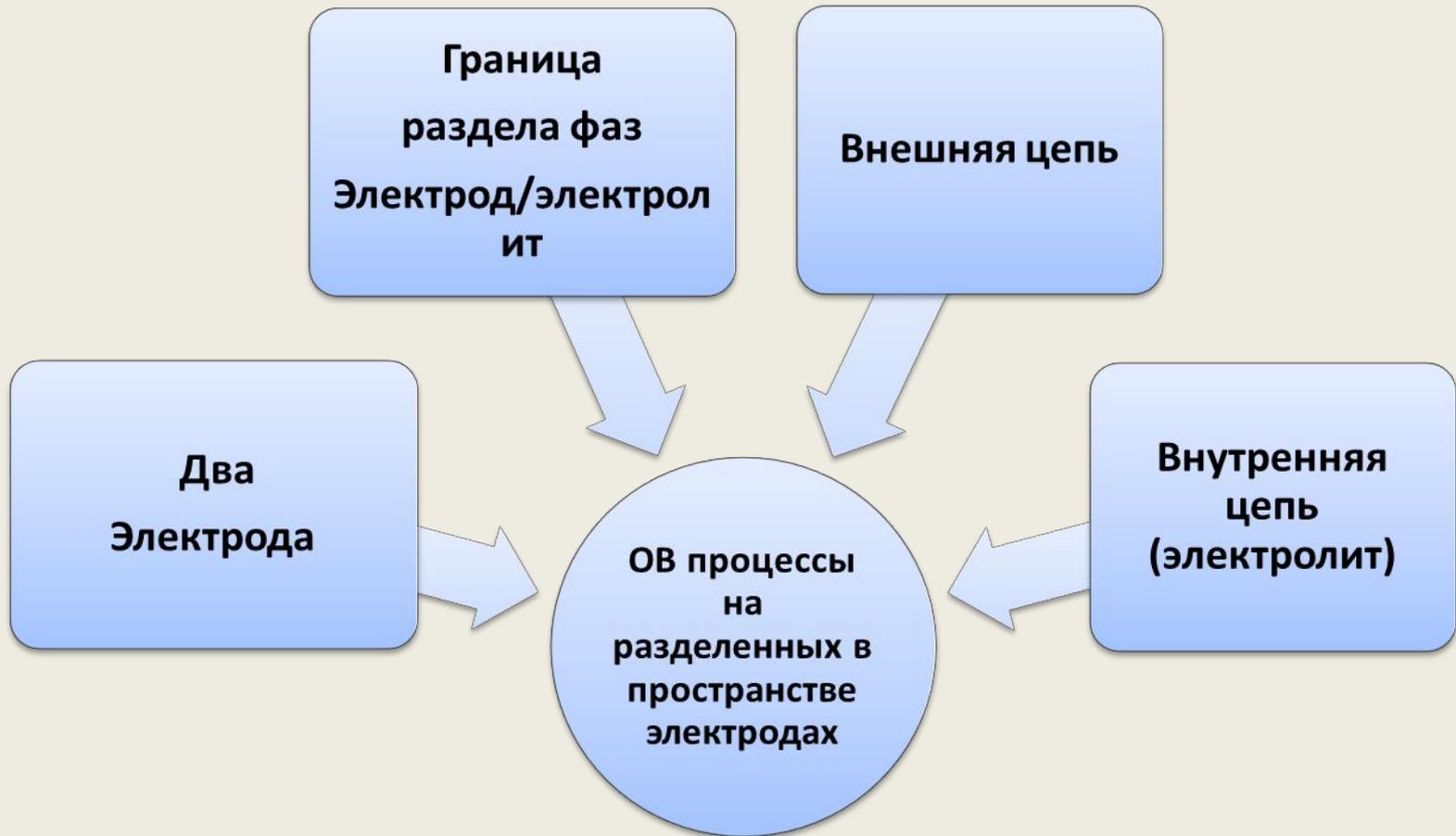
Электрохимические системы.

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



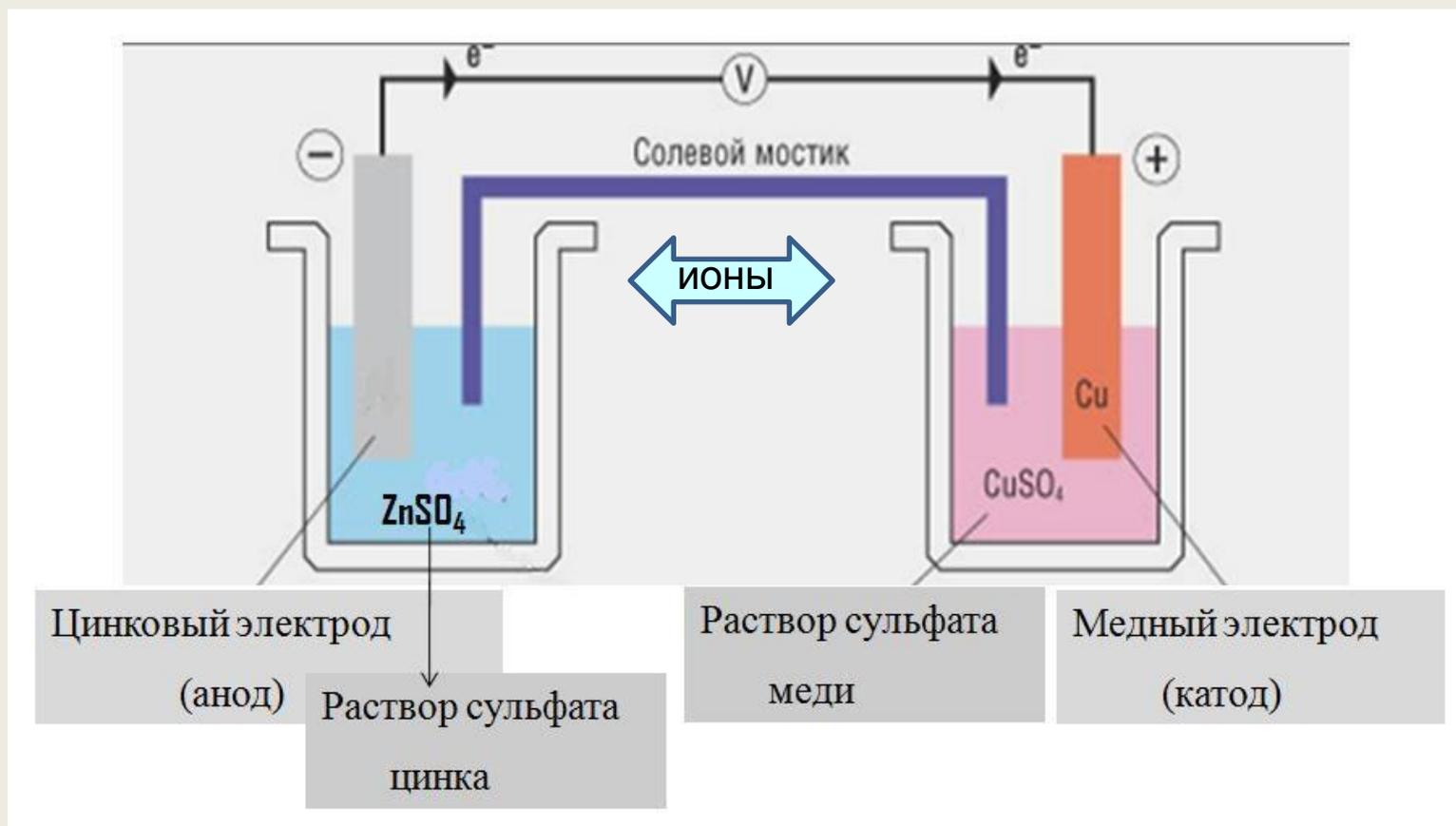
электрохимическая цепь

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



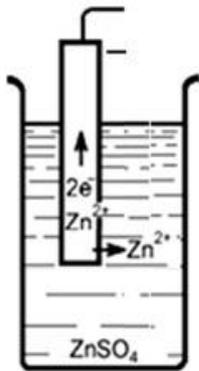
металлический проводник

Электрохимические системы

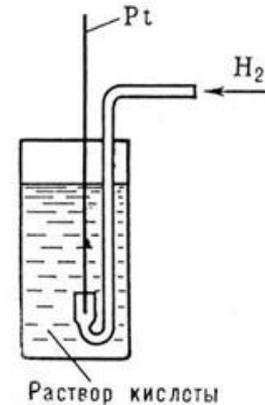
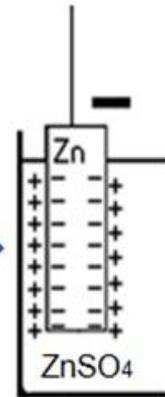
Электрод



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



Двойной электрический слой
Электродный потенциал



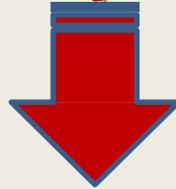
Схемы электродов:

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

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

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)

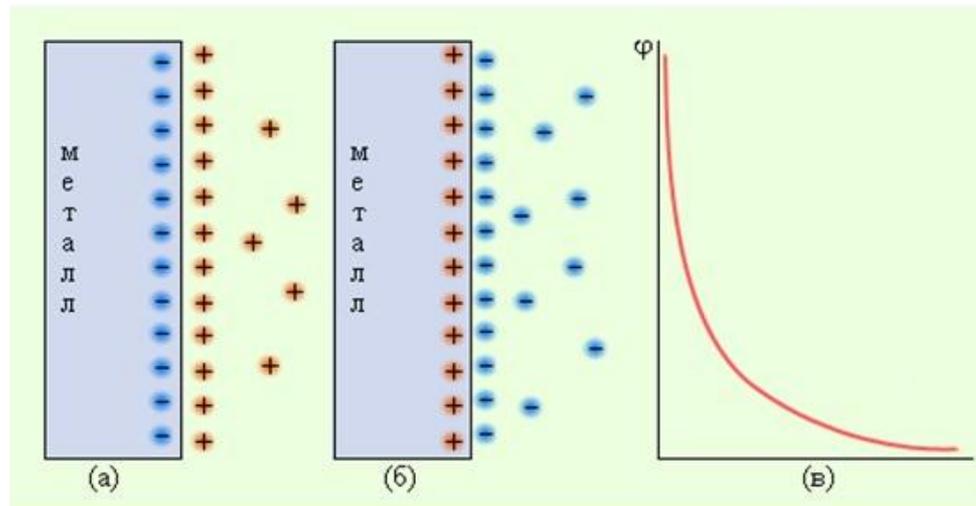


Электрохимические системы

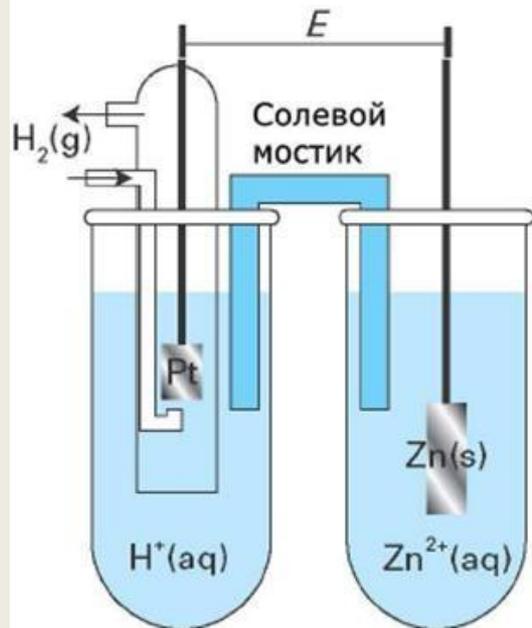
Электродный потенциал



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

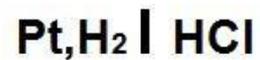


Электродный потенциал



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

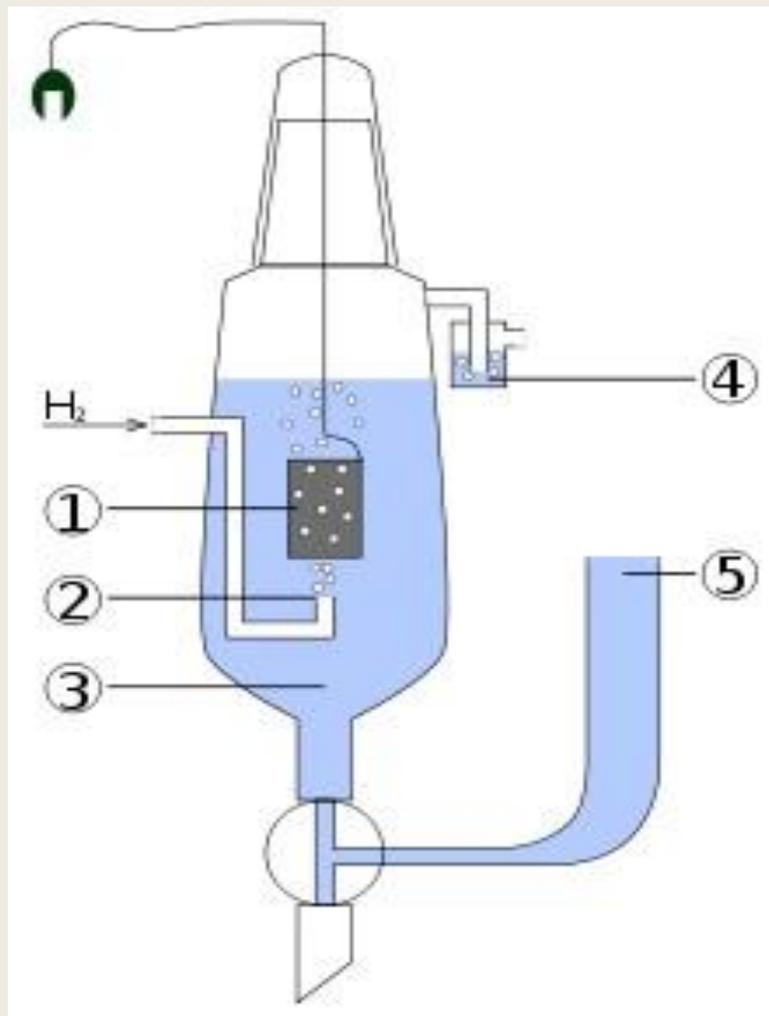
Для водных растворов используют *стандартный водородный электрод*:



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

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

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_{Ox} ; C_{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 ⁺	-3,05
K	1e	K ⁺	-2,925
Sr	2e	Sr ²⁺	-2,89
Ca	2e	Ca ²⁺	-2,87
Na	1e	Na ⁺	-2,71
Al	3e	Al ³⁺	-1,66
Mn	2e	Mn ²⁺	-1,18
Zn	2e	Zn ²⁺	-0,76
Fe	2e	Fe ²⁺	-0,44
H ₂	2e	2H ⁺	0,00
Cu	2e	Cu ²⁺	0,34
Cu	1e	Cu ⁺	0,52
2Hg	2e	Hg ₂ ²⁺	0,79
Ag	1e	Ag ⁺	0,80
Hg	2e	Hg ²⁺	0,85
Pt	2e	Pt ²⁺	1,20
Au	3e	Au ³⁺	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)

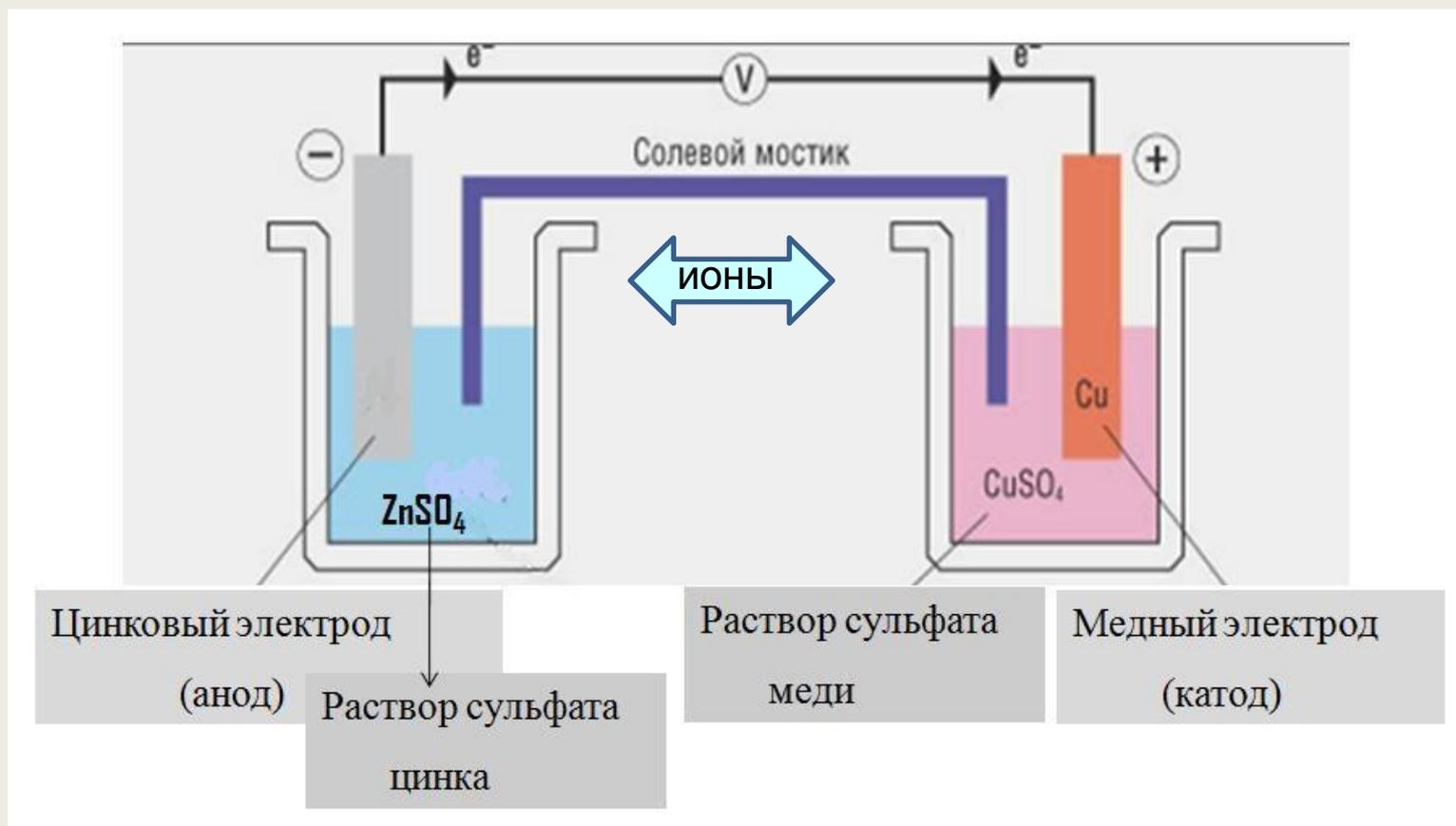
восстановление (НА КАТОДЕ – электроде с большим потенциалом).

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;

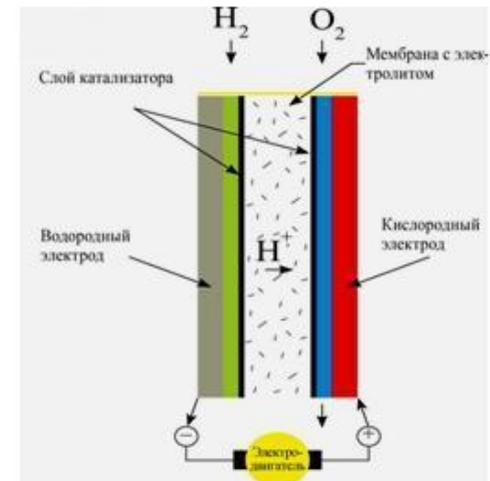
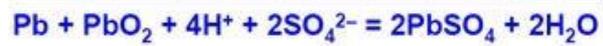
F — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл;

$C_{\text{ок кат}}$, $C_{\text{ок анод}}$, — 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,



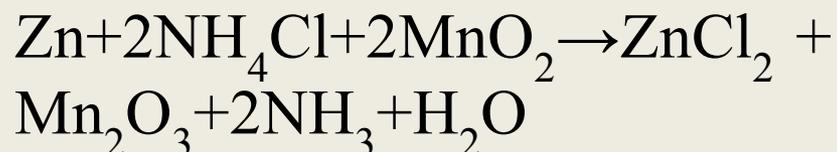
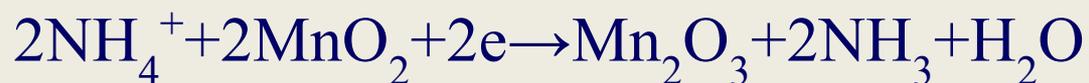
- Области применения:
- Источники автономного питания
- Системы бесперебойного питания
- Запуск двигателей внутреннего сгорания
- Средства навигационного обеспечения
- Железнодорожный транспорт

Химические источники тока (ХИТ)

Необратимые гальванические элементы



Сухие гальванические элементы

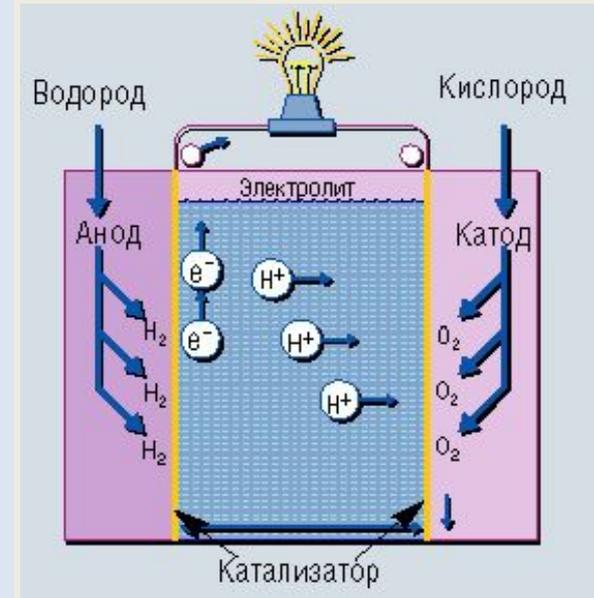


Химические источники тока (ХИТ)

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)

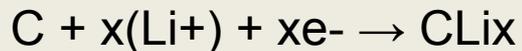
Li-ion аккумуляторы

При заряде Li-ion аккумулятора происходят реакции:

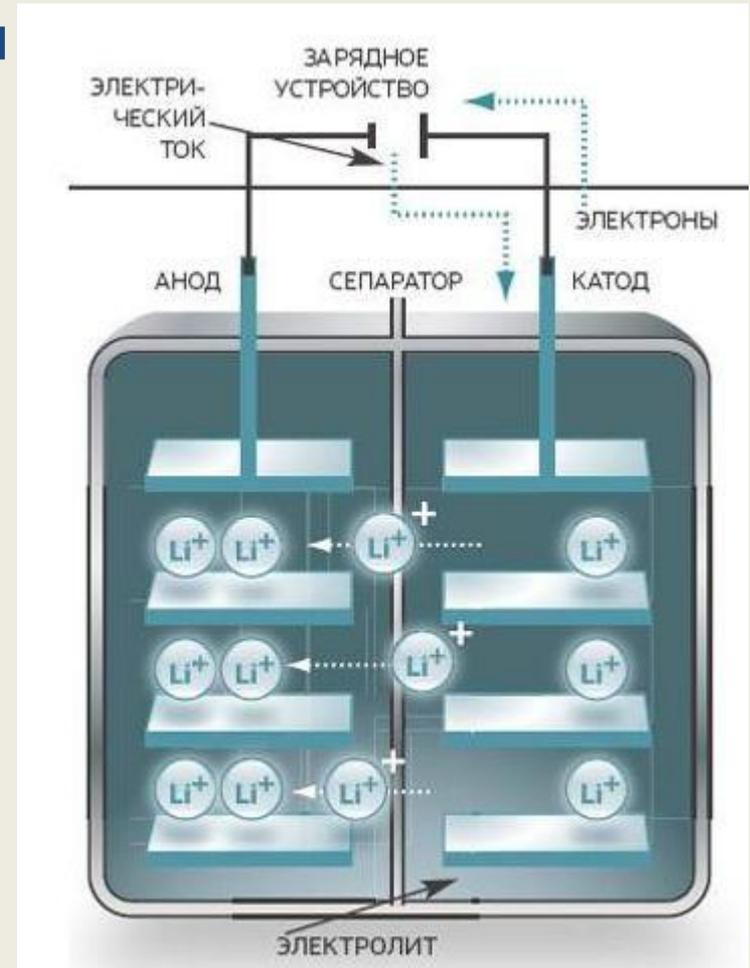
на положительных пластинах:



на отрицательных пластинах:



При разряде происходят обратные реакции.



Химические источники тока (ХИТ)

