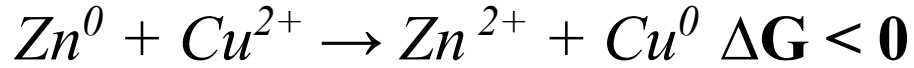


# Электрохимические процессы (взаимные превращения электрич. и хим. форм энергии). Основные понятия

**Окислительно-восстановительная реакция** – переход электронов от восстановителя к окислителю

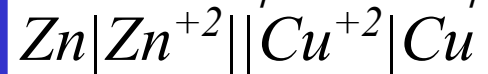
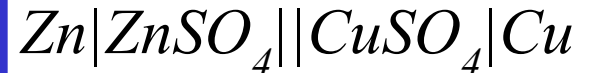


самопроизв.

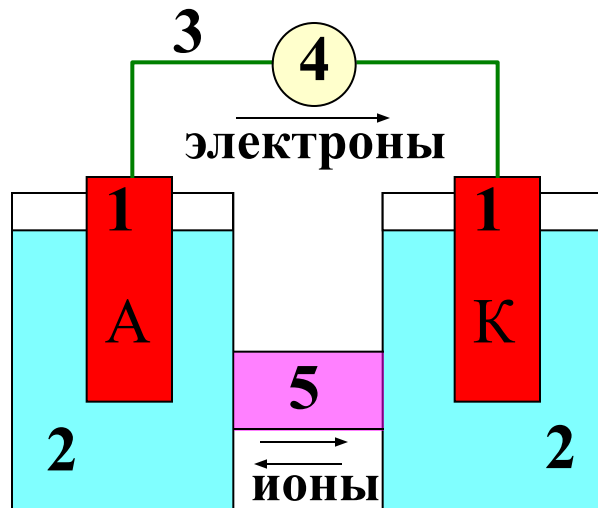


Если полуреакции разделены в пространстве → протекает электрический ток

Схема эл.хим.системы



## Электрохимическая система



**1** - электроды (электронная проводимость)

окисление – **анод А**, восстановление – **катод К**

(электрод - контакт 2-х фаз **1(ТВ.)** и **2(ЖИДК.)**)

**2** - электролиты (проводники с ионной проводимостью)

**3** - **внешняя цепь** для перехода электронов, проводник электрического тока

**4** –внешний источник тока

**5** - **внутренняя цепь**(ионная проводимость)

# Электрохимическая система

При равновесии  $\Delta G = 0$ , то ток в цепи:  $I = 0$

$\Delta G = \Delta_r G + W_э$ ;  $\Delta_r G$  - протекание хим. реакции;  $W_э$  - работа переноса электрических зарядов

$W_э = n \cdot F \cdot E$        $E = \Delta\phi = \phi_K - \phi_A$  разность потенциалов

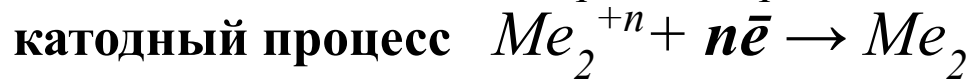
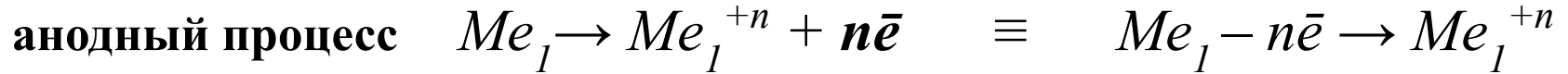
$E = -\frac{\Delta_r G}{n \cdot F}$   $F = N_A \cdot \bar{e} \approx 96500$  Кл/моль - число Фарадея  
n - число молей электронов

**Самопроизвольн. процесс** -  $\Delta_r G < 0, \rightarrow E > 0 \rightarrow \phi_K > \phi_A$   
*гальванический элемент* (химический источник тока - ХИТ) получение электрической энергии в результате протекания О-ВР. Потенциалы: **Катод «+», Анод «-»**

$I \neq 0$   
 $\Delta_r G \neq 0$

**Вынужденный процесс** -  $\Delta_r G > 0, \rightarrow E < 0 \rightarrow \phi_K < \phi_A$   
*электролизер* (электролиз) за счет электрической энергии внешнего источника тока протекают вынужденные окислит.-восст. реакции. Потенциалы: **Катод «-», Анод «+»**

# Соотношение *количество вещества - величина тока* в электрохимических(электродных) процессах



Превращение 1 атома  $\Rightarrow$

$q = n \cdot \bar{e}$  (Кл) [единичный

**1 моль  $\Rightarrow q_v = n \cdot \bar{e} \cdot N_A = n \cdot F$**

(Кл/моль);

за время  $t$  (с) при токе в системе  $I$  (А)  $\Rightarrow q = I \cdot t$  (Кл) и превратится  $\nu$

моль веществ

Электролиз:  $\nu = \frac{I \cdot t}{n \cdot F}$  [МОЛЬ]



$m = \frac{M}{n} \cdot \frac{I \cdot t}{F} \cdot \eta$  [г]

$\eta < 1$  - коэффициент выхода по току

$\eta = m/m_p$ ;  $M$ - мол.масса

ХИТ(ГЭ):  $I \cdot t = \nu \cdot n \cdot F$



$q = m \cdot F \cdot \frac{n}{M} \cdot \lambda$  [ККл]

$\lambda > 1$  - коэффициент

использования материалов

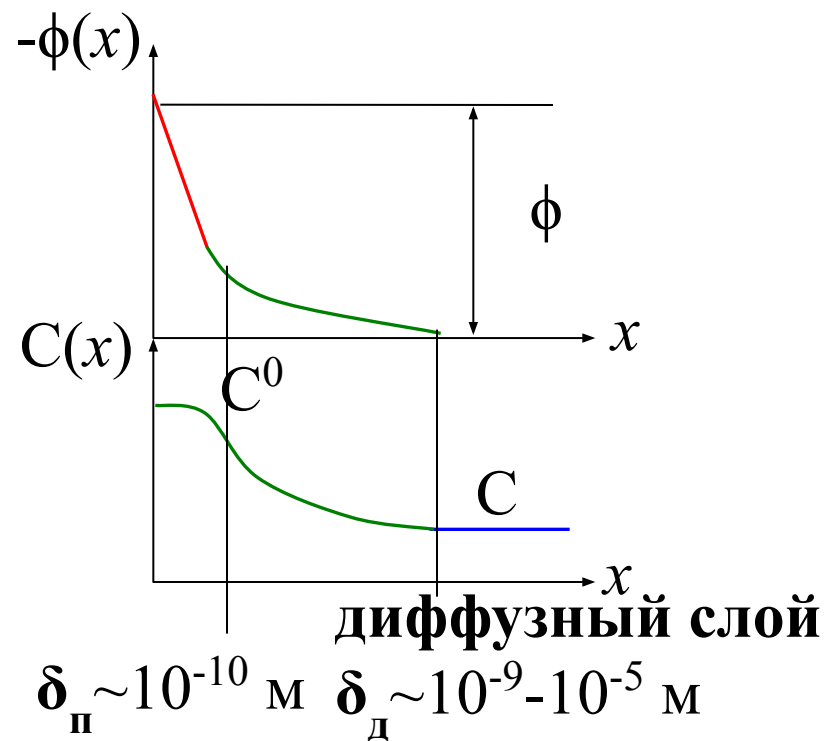
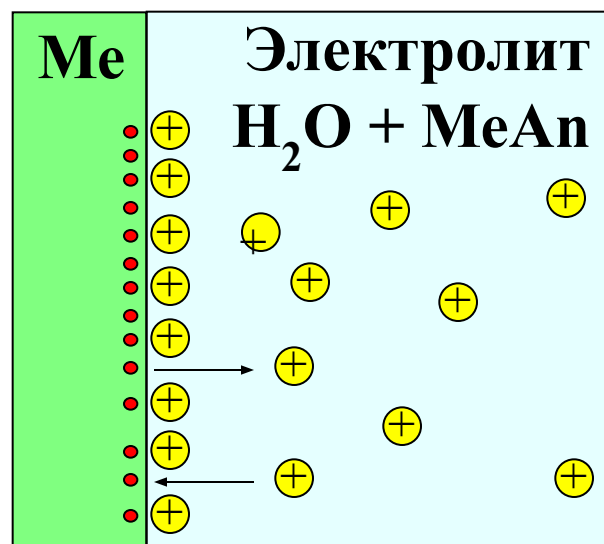
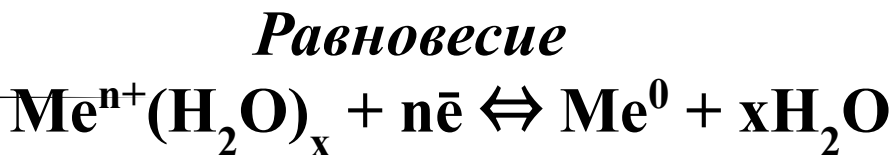
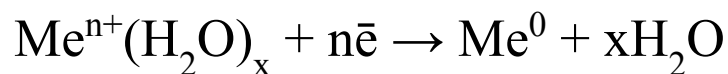
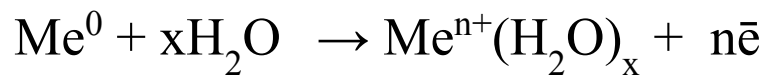
$\lambda = q/q_p, \nu = m / M$

Кл  $\Rightarrow$  А · час – емкость

ХИТ

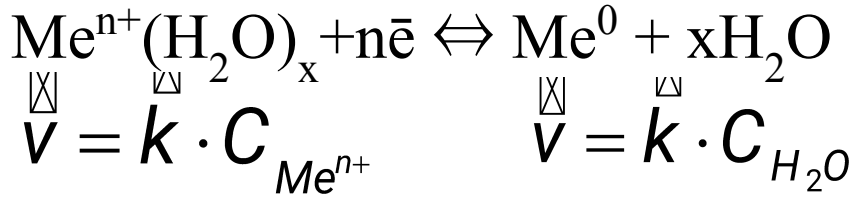
# Электродные процессы (хим. реакции на поверхности: $\text{Me}$ электрод-раствор электролита $\text{MeAn}$ )

Обменный двойной электрический слой (ДЭС). Скачок потенциала на границе «метал-электролит»



$\phi$  - *электродный потенциал* -  
(разделение зарядов (ДЭС) на границе фаз электрода  $\rightarrow$  *разность (скачок) электрического потенциала*)

# Уравнение Нернста для электродного потенциала

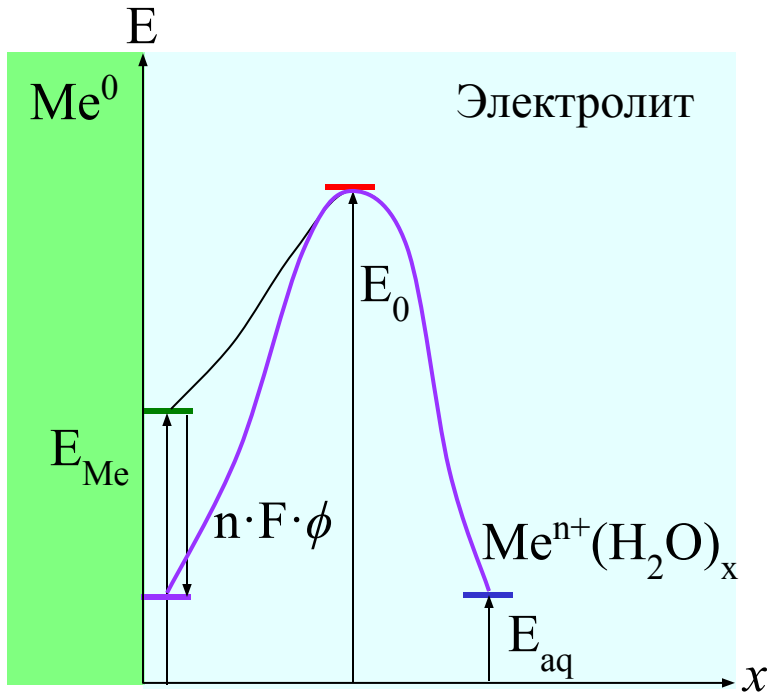


$$\overset{\boxtimes}{k} \cdot C_{\text{Me}^{n+}} = \overset{\boxtimes}{k} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

$$\overset{\boxtimes}{V} = \overset{\boxtimes}{V}$$

$$\overset{\boxtimes}{E} = E_0 - E_{aq} \quad \overset{\boxtimes}{E} = E_0 - (E_M + n \cdot F \cdot \varphi)$$



$$\overset{\boxtimes}{k_0} \cdot e^{-\frac{E_0 - E_{aq}}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{Me}^{n+}} = \overset{\boxtimes}{k_0} \cdot e^{-\frac{E_0 - (E_M + n \cdot F \cdot \varphi)}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\overset{\boxtimes}{k_0} \approx \overset{\boxtimes}{k_0} \quad C_{\text{H}_2\text{O}} - \text{const}$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln C_{\text{Me}^{n+}}$$

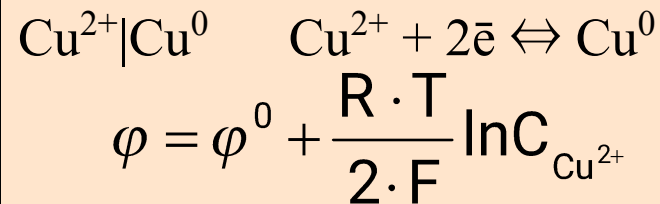
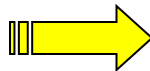
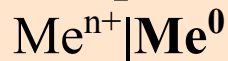
**уравнение Нернста**

$$\varphi^0 \approx \frac{E_{aq} - E_{Me}}{n \cdot F} \quad \text{Стандартный электродный потенциал}$$

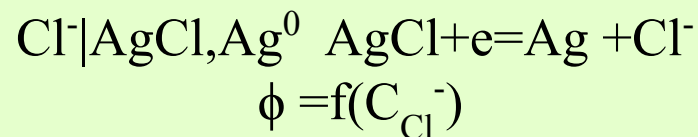
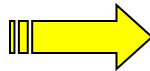
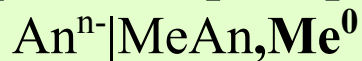
# Типы электродов

(для различных видов электродных реакций)

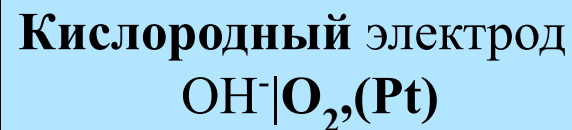
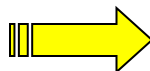
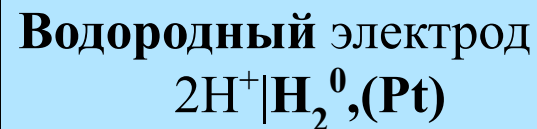
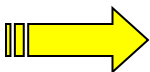
## 1. Электроды первого рода



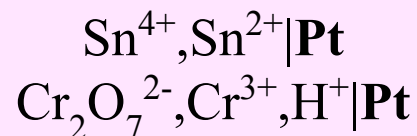
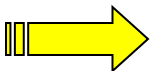
## 2. Электроды второго рода



## 3. Газовые электроды



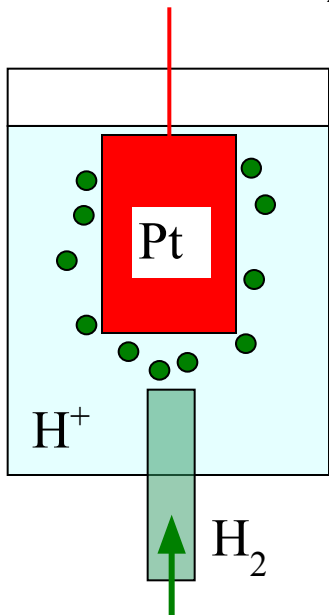
## 4. Редокс-электроды



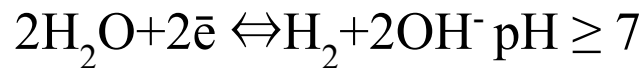
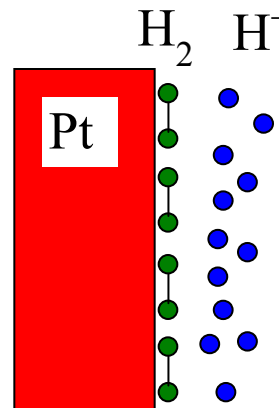
## 5. Ионселективные электроды (ионообменные, мембранные)- стеклянный электрод

# Водородный электрод

Водородный электрод  
 $2\text{H}^+|\text{H}_2^0,\text{Pt}$



Граница раздела платина-электролит



Стандартный водородный электрод  
 при  $C_{\text{H}^+} = 1$  моль/л;  $T^0 = 298$  К;  $P^0 = 1.013 \cdot 10^5$   
 Па

→

$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0, \text{ В}$

# Водородная шкала электродных потенциалов



если  $C_H^+ = 1$  моль/л;  $T^0 = 298$  К;  $P^0 = 1.013 \cdot 10^5$  Па;  $I = 0, A$   
 $C_{Me}^+ = 1$  моль/л

$$E = \varphi_{2H^+/H_2}^0 - \varphi_{Me^+/Me}^0 \quad \longrightarrow \quad \boxed{\begin{matrix} \varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0 \\ \varphi_{Me^+/Me}^0 = \pm E \end{matrix}} \quad \longleftarrow \quad E = \varphi^0 - \varphi_{2H^+/H_2}^0$$

## Стандартные электродные потенциалы ( $\varphi^0$ , В)

Электрод	Электродная реакция	$\varphi^0$ , В
$Na^+   Na^0$	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na^0$	-2.71
$Al^{3+}   Al^0$	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al^0$	-1.67
$Zn^{2+}   Zn^0$	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$	-0.76
$Fe^{2+}   Fe^0$	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0$	-0.44
$Pb^{2+}   Pb^0$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^0$	-0.13
<b><math>2H^+   H_2^0, Pt</math></b>	<b><math>2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2</math></b>	<b>0.00</b>
$Cu^{2+}   Cu^0$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$	+0.34
$OH^-   O_2, Pt$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$ pH $\geq 7$	+0.40
$NO_3^-, NO_2, H^+   Pt$	$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	+0.80

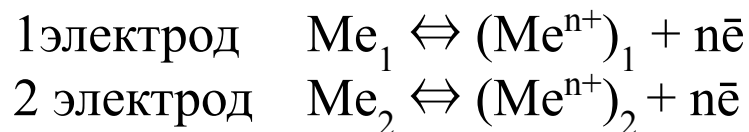
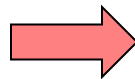


# Состояние электрохимической системы

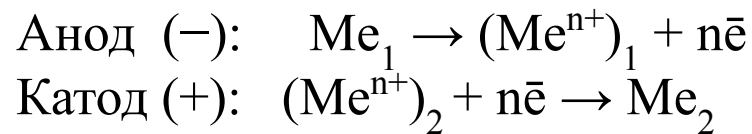
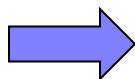
электроды первого рода



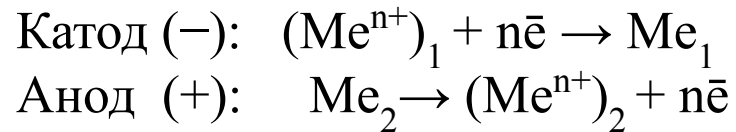
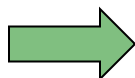
**1. Равновесие**      $\Delta G=0; I=0$   
 $\phi_1; \phi_2$



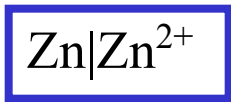
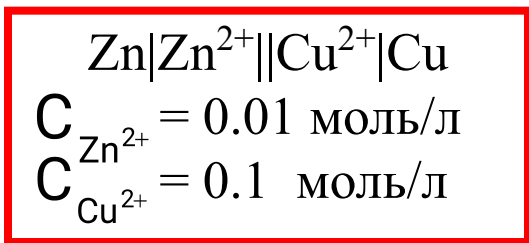
**2. Гальванический элемент**  
 $\Delta G < 0; I \neq 0; \quad \phi_{\text{к}} > \phi_{\text{а}}$   
 $E = \phi_{\text{к}} - \phi_{\text{а}} > 0$      - ЭДС



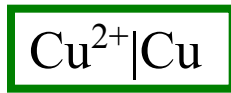
**3. Электролиз**  
 $\Delta G > 0; I \neq 0; \quad U > E$   
 U-напряжение разложения



# Химический гальванический элемент (гальванопара)



$$\varphi = -0.76 + \frac{0.059}{2} \lg 0.01 = -0.82 \text{ В}$$



$$\varphi = +0.34 + \frac{0.059}{2} \lg 0.1 = +0.31 \text{ В}$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{2} \lg C_{\text{Me}^{n+}}$$

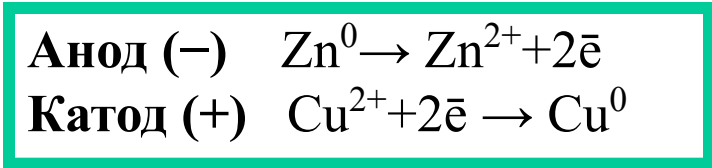
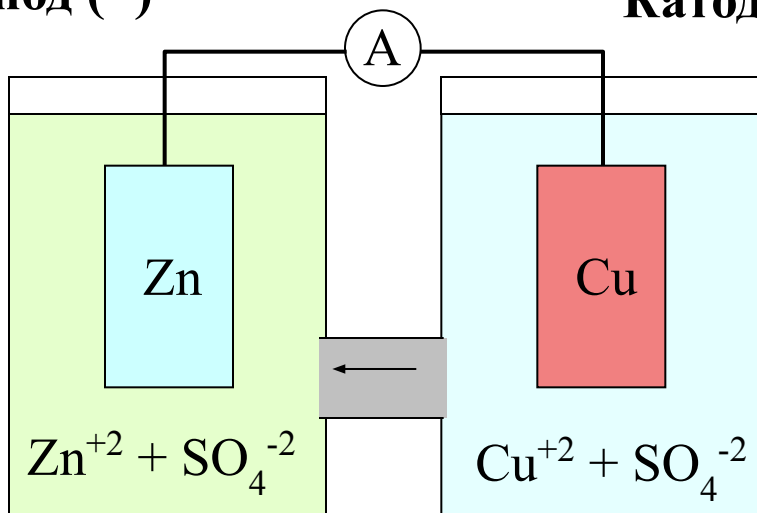
$$\phi_{\text{К}} > \phi_{\text{А}} \quad +0.31 \text{ В} > -0.82 \text{ В}$$

**Анод - Zn - окисление**

**Катод - Cu - восстановление**

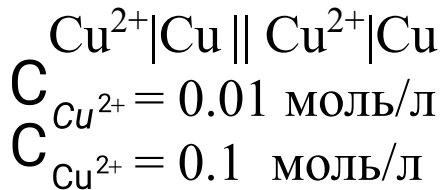
**Анод (-)**

**Катод (+)**



**ЭДС:**  
 $E = \phi_{\text{К}} - \phi_{\text{А}} = (+0.31) - (-0.82) = 1.13 \text{ В}$

# Концентрационный гальванический элемент



1 -  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$

2 -  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$

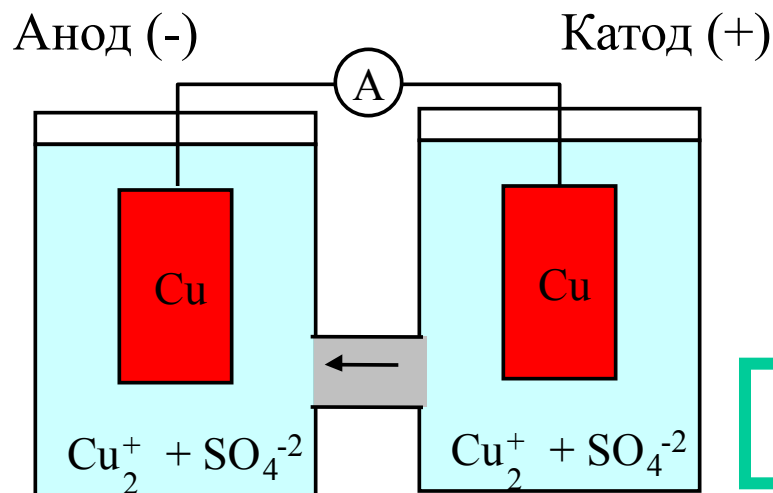
$$\varphi = +0.34 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg 0.01 = +0.28 \text{ В}$$

$$\varphi = +0.34 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg 0.1 = +0.31 \text{ В}$$

$$\Phi_{\text{К}} > \Phi_{\text{А}} \quad +0.31 \text{ В} > +0.28 \text{ В}$$

Анод - Cu 1 - окисление

Катод - Cu 2 - восстановление



*ЭДС:*

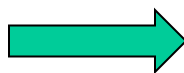
$$E = \Phi_{\text{К}} - \Phi_{\text{А}} = (+0.31) - (+0.28) = 0.03 \text{ В}$$

## Скорость электрохимических процессов

Скорость электродного процесса (эл.хим.реакции) –  $r$  - это число молей вещества -  $\nu$  образовавшегося (израсходовавшегося) на единице поверхности электрода -  $S$  в единицу времени -  $t$

$$r = \frac{\nu}{S \cdot t}$$

$$\nu = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \text{ [МОЛЬ]}$$



$$r = \frac{I \cdot t}{S \cdot t \cdot n \cdot F} = \frac{i}{n \cdot F}$$

$$i = \frac{I}{S} \text{ [A/M}^2\text{]} - \text{плотность тока}$$

$$r = \frac{i}{n \cdot F} \quad i - \text{характеристика скорости}$$

# Поляризация электродов – $[\eta]$ (сближение потенциалов катода и анода и уменьшение $\Delta\phi$ ) при работе ГЭ

$\eta = \phi_I - \phi_{\text{явл.}}[f(i)]$   
Поляризация-разность потенциалов электрода при прохождении тока  $I$  и равновесным значением

Диффузионная(концентрационная) поляризация;  
перенапряжение(для лимитирующей стадии)

Электрохимическая (катодная) поляризация;  
перенапряжение

Фазовые превращения

Стадии электрохимического процесса (сложной гетерогенной хим.реакции), определяющего потенциал электродов:

- 1) подвод реагирующих частиц(диффузия) из объема электролита к поверхности электрода (ур. Нернста);
- 2) собственно электрохимическая реакция на электродах (сближение потенциалов электродов);
- 3) отвод продуктов реакции(диффузия) от электрода (ур. Нернста).

[Скорость переноса электронов во внешней цепи выше скорости отдельных стадий → изменение потенциалов электродов → поляризация]

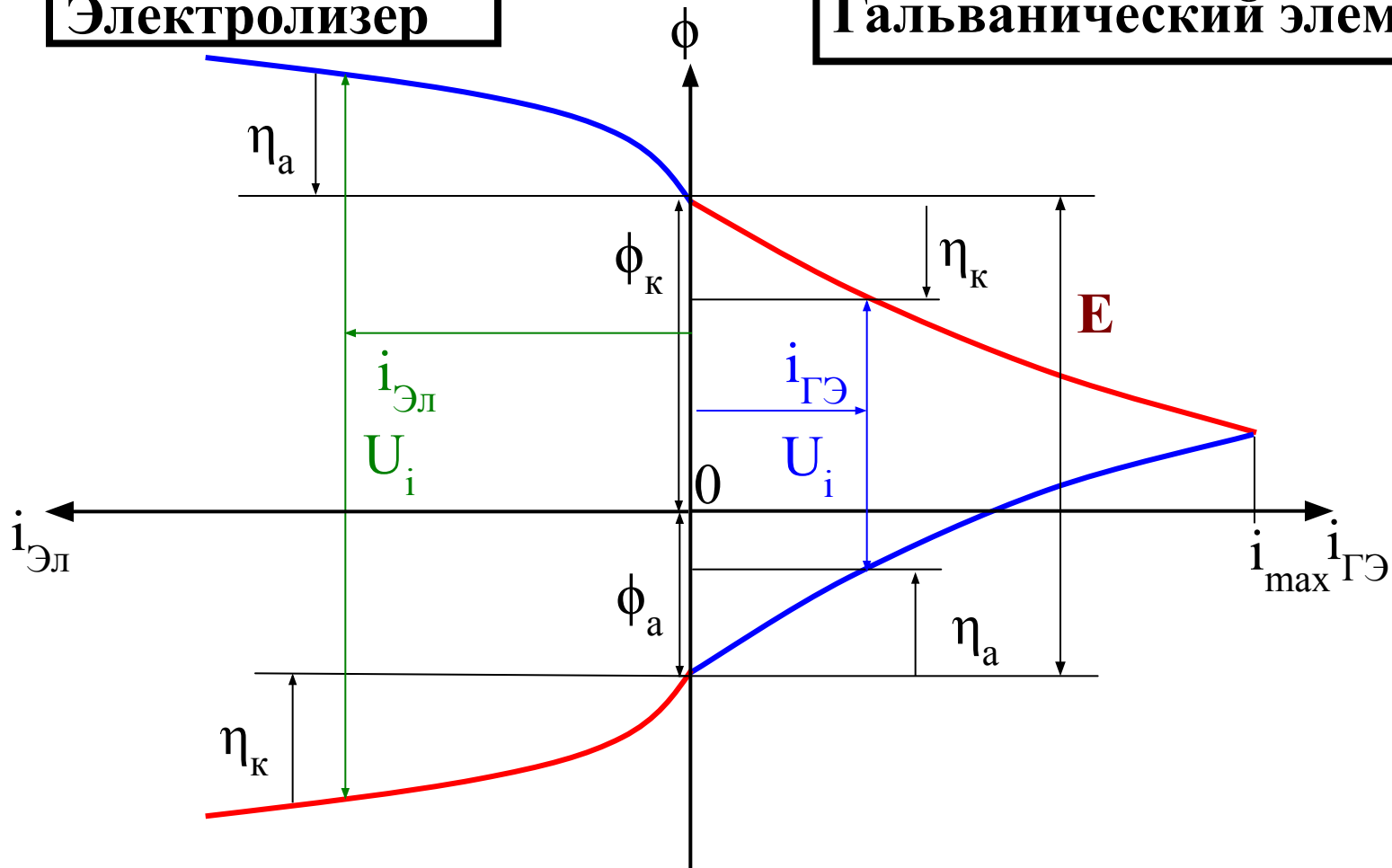
<b>Анод</b>	$\eta > 0$	$\phi_I = \phi + \eta(i)$
-------------	------------	---------------------------

<b>Катод</b>	$\eta < 0$	$\phi_I = \phi - \eta(i)$
--------------	------------	---------------------------

# Поляризация электрохимической системы

Электролизер

Гальванический элемент

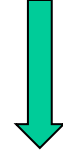


Анод (+)  $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$   
 Катод (-)  $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^0$

Анод (-)  $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$   
 Катод (+)  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$

**Практическое использование  
электрохим. процессов.  
Химические источники тока  
(ХИТ)**

**Активные  
материалы (АМ)  
ХИТ  
(окислитель,  
восстановитель)**



*Первичные  
гальванические  
элементы - (ГЭ)  
(ХИТ одноразового  
действия)*

*Вторичные  
элементы -  
аккумуляторы  
(ХИТ многократного  
действия)*

*Топливные  
элементы  
(полностью  
необратимые  
ХИТ)*

АМ  $\Rightarrow$  продукты

*Разряд(ГЭ)*  
АМ  $\rightleftharpoons$  продукты  
*Заряд(электролиз)*

АМ  $\Rightarrow$  продукты  
*АМ – вне эл.хим.  
системы*

## Основные характеристики ХИТ

- ЭДС гальванического элемента ( $E$ , В) -напряжение без нагрузки
- **Номинальное напряжение** ( $U$ , В) -напряжение в средней части разрядной характеристики (учитывает поляризацию ГЭ)
- **Номинальная ёмкость**( $C$ )-ампер-час[А · ч] - кол-во эл-ва, отдаваемое ХИТ во внешнюю цепь; также используется для характеристики ёмкости ХИТ  
**удельная энергия** (Вт · ч/кг)
- **Удельная мощность**( $N$ , Вт/кг) – макс.допустимая разрядная мощность (показывает макс.возможный ток при номинальном напряжении)
- **Срок хранения** ( $T_{\text{хр}}$ ) – время, когда ёмкость ХИТ существенно не уменьшается из-за саморазряда(хим.процессы на элетродах с потреблением АМ без генерирования эл.тока)
- **Число циклов** разряд-заряд(для аккумуляторов); **ресурс работы** - ТЭ



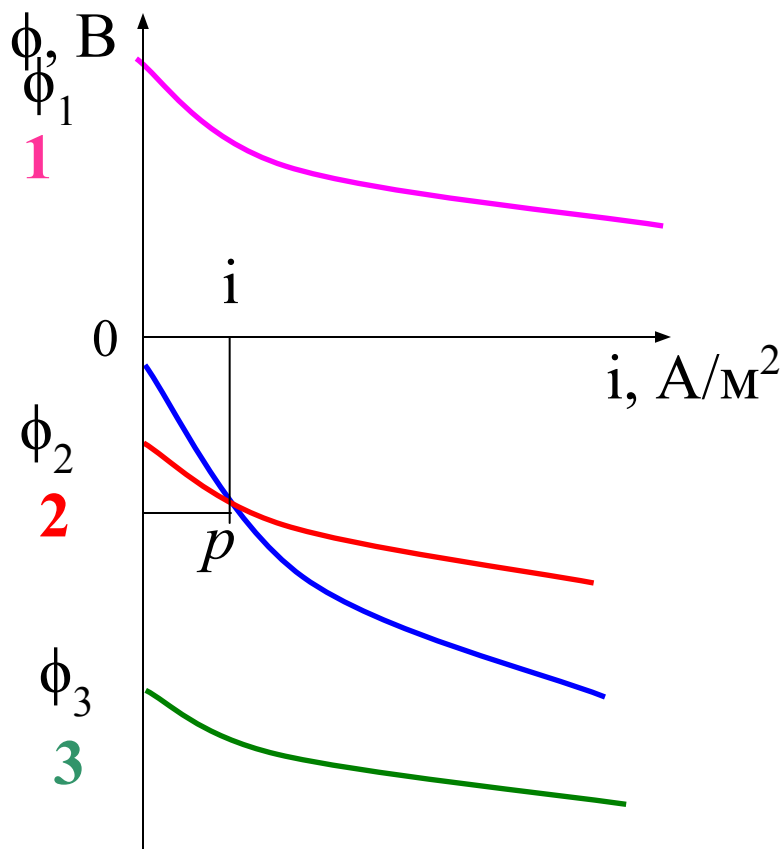
## Примеры ХИТ

Источник тока	Электрохимическая система	U, В	С Вт·ч/кг	N, Вт/кг	
<b>Гальванические элементы</b>					Т <sub>хранен</sub> годы
Марганцево-цинковые солевые	Zn NH <sub>4</sub> Cl,ZnCl <sub>2</sub>  MnO <sub>2</sub> (C)	1,4-1,6	20-60	20	1-3
Марганцево-цинковые щелочные	Zn KOH MnO <sub>2</sub> (C)	1,4-1,6	60-100	20	2-3
Литиевые неводные	Li SOCl <sub>2</sub> ,LiAlCl <sub>4</sub>  (C)	2,6-3,2	300-450	50	3-5
<b>Аккумуляторы</b>					Число циклов
Свинцовые кислотные	Pb H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  PbO <sub>2</sub> ,Pb	1,8-2,0	25-40	100	300-1000
Никель–кадмиевые щелочные	Cd KOH NiOOH,Ni	1,2-1,3	25-35	100	2000
Никель–металлгидридный	MeH KOH NiOOH,Ni	1.2–1.3	40 – 70	-	500
<b>Топливные элементы</b>					Ресурс, ч
Водородно-кислородные	(C,Me)H <sub>2</sub>  KOH  O <sub>2</sub> (Me,C)	0,8-0,9	-	30-60	1000-5000

# Электролиз водных растворов электролитов.

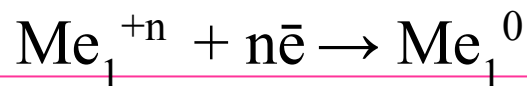
## Катодные процессы

Порядок восстановления катионов на катоде -  $\phi_1 > \phi_2 > \dots > \phi_n$



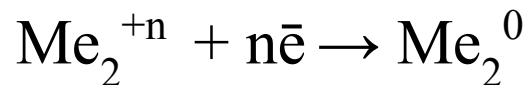
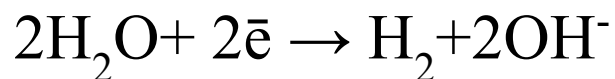
1

$$\phi_{\text{Me}} > 0$$



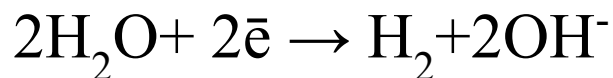
2

$$\sim -1 \text{ B} < \phi_{\text{Me}} < 0$$



3

$$\phi_{\text{Me}} < \sim -1$$



4



# Электролиз

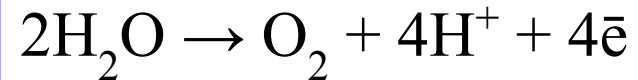
## Анодные процессы

Порядок окисления анионов(б) на аноде -  $\phi_1 < \phi_2 < \dots < \phi_n$

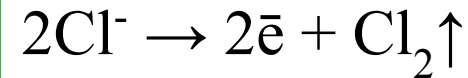
**а) пассивный (инертный) анод - Me**

$$\phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} > \phi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}$$

1) -  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  ...



2)  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$



**б) активный (растворимый)  $\text{Me}_A^0$  анод**

$$\phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < \phi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}$$

