

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОЛА

Електрохімічні кола : класифікація

- Терміном «**електричне коло**» позначають деяку системну послідовність з'єднаних між собою окремих елементів – резисторів, конденсаторів, індуктивностей, джерел струму тощо. По аналогії терміном «**електрохімічне коло**» позначають електрохімічну систему, складену із більше ніж одного електроду, електрично сполучених між собою, які мають два зовнішні струмовиводи (електронні контакти). У випадку, якщо електродів два, таке *коло* є *звичайним електрохімічним реактором*, де обидва електроди розміщені або в одному розчині (електроліті), або в окремих розчинах, сполучених між собою електрично, наприклад, через порувату діафрагму.
- Електрохімічні кола прийнято ділити на **три окремі групи**:
 - фізичні**, які складаються з двох однакових електродів, що знаходяться в різних фізичних умовах (тиск, температура);
 - концентраційні**, що складаються з двох однакових електродів, але з різними концентраціями компонентів, від яких залежить потенціал;
 - хімічні** кола, що складаються з різнотипних електродів.

Концентраційні кола: класифікація

- **Концентраційні кола.** Розрізняють концентраційні кола першого та другого роду.
- **Концентраційні кола першого роду** – це системи з двох електродів, занурених в один і той же розчин, однакових за своєю природою, які різняться кількісним складом.
- **Концентраційні кола другого роду** - це системи з двох однакових електродів, занурених розчин одного і того ж електроліту різної активності. В залежності від того, відносно яких іонів електроліту електроди оборотні, концентраційні кола другого роду поділяють на **катіонні** та **аніонні**.

Концентраційні кола 1 роду : Приклади

- **Амальгамні кола.** Це два амальгамних електроди з різними концентраціями відновленої форми (металу) a' та a'' , розміщені в єдиному розчині. Для з двох електродів із натрієвої амальгами, коло має вигляд:

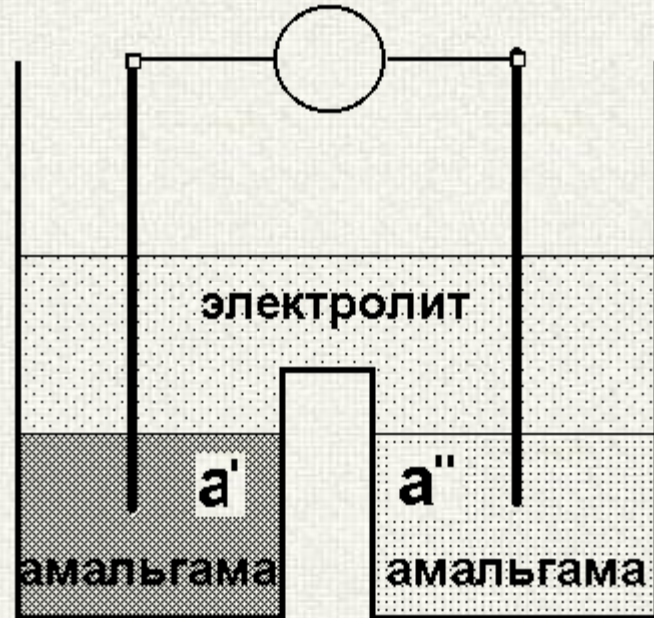


Якщо таке коло замкнути, на обох електродах буде здійснюватись одна і та ж реакція в у напрямку вирівнювання концентрацій



Такі кола іноді неточно називають **кола без переносу**, а рівняння Нернста для EPC кола має вигляд

$$E = \frac{RT}{1F} \ln \frac{a'}{a''}$$



Амальгамне коло. Електроди мають фазовий стан рідини і спеціальна конструкція комірки запобігає контакту між ними

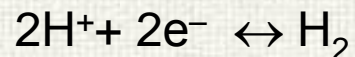
Концентраційні кола 1 роду: Приклади

■ Газові кола.

Два однакові газові електроди в одному розчині, але з різним тиском газу, наприклад



На обох електродах здійснюється одна і та ж реакція в протилежних напрямках:



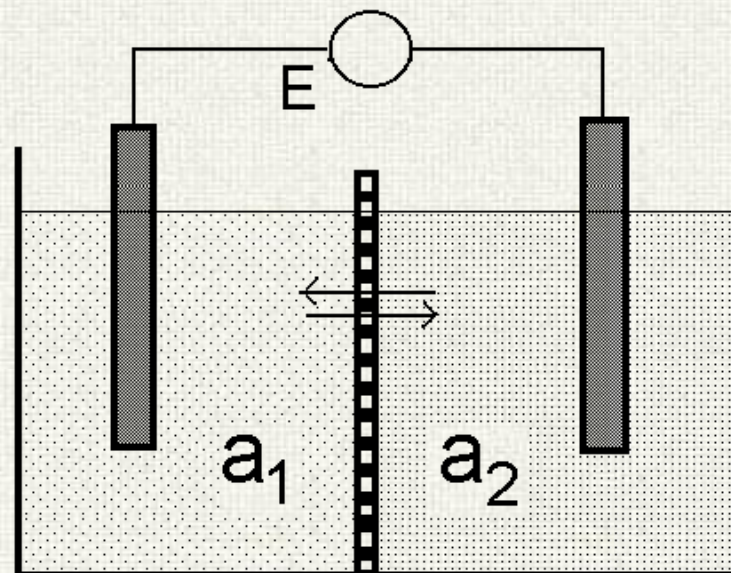
Напрямок самовільних реакцій при замиканні електродів для кола з двома газовими електродами теж відповідає другому закону термодинаміки: тиск газу на обох електродах повинен вирівнюватися. На електроді, де тиск більший, буде протікати процес поглинання водню (окиснення, знак електроду “-”), на протилежному електроді – відновлення водню

Рівняння Нернста записується аналогічним чином:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Концентраційні кола 2-го роду: визначення

- В концентраційних колах 2-го роду є **два однотипних електроди** в двох електролітах з різними концентраціями (активностями) іонів, від яких залежить потенціал.
 - Обидва розчини *відокремлені поруватим сепаратором (діафрагмою)*, через який можуть рухатись іони під дією струму і градієнта концентрації.
- Тому концентраційні кола 2-го роду називають "**колами з переносом**"



Електрохімічне (концентраційне) коло з переносом

Рівняння для обчислення ЕРС в таких колах складніші, оскільки ЕРС складається з двох доданків:

- **концентраційної складової**

(зумовленої різницею рівноважних потенціалів)

і **дифузійного потенціалу** (різниці потенціалів між сторонами діафрагми).

Дифузійний потенціал $E_{диф}$ виникає на сепараторі тому, що з обох його боків різні концентрації іонів.

Концентраційні кола 2-го роду: катіонні

- **Катіонні кола**, їх електроди зворотні щодо катіона (тобто потенціал електроду даного типу залежить від концентрації катіона), наприклад коло з двох амальгамних електродів (амальгами натрію) в двох розчинах хлориду натрію з активностями a_1 і a_2 :



Реакцію в даному випадку можна записати в іонній формі $\text{Na}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Na}^0$. Згідно з другим законом термодинаміки при замиканні кола самодовільно протікає процес вирівнювання концентрацій в електролітах, тому окиснення (перехід з амальгами в розчин) натрію іде на електроді (знак “-“), де концентрація іонів натрію в електроліті менша

$$E = \frac{RT}{1F} \ln \frac{a_1}{a_2} + \frac{RT}{1F} \ln \frac{a_1}{a_2} \cdot (t_+ - t_-) = [1 + (t_+ - t_-)] \cdot \frac{RT}{1F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad E = 2t_+ \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

де t – числа переносу катіона і аніона (індекси «+», «-»).

У початковій формі рівняння перший доданок – концентраційна ЕРС, тобто різниця потенціалів між електродами, другий – дифузійний потенціал.

Концентраційні кола 2-го роду : Аніонні

- **Аніонні кола**, їх електроди оборотні по відношенню до аніона (тобто потенціал електроду даного типу залежить від концентрації аніона), наприклад



Реакція в системі – окиснення-відновлення срібла:



В цій системі окиснення срібла (напряма реакції справа наліво, витрачання хлорид-іонів) іде на електроді, який розташований у концентрованому розчині хлорид-іонів. Рівняння для розрахунку ЕРС кола з електродами, оборотними щодо аніона, записується з урахуванням числа переносу аніона:

$$E = 2t_- \cdot \frac{RT}{1F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

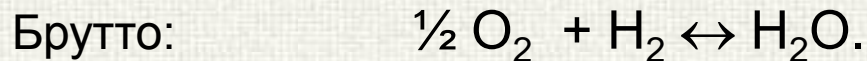
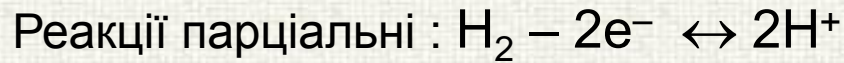
Якщо виміряти ЕРС концентраційного кола другого роду при відомих концентраціях потенціалвизначальних іонів, то можна визначити числа перенесення іонів електроліту.

Хімічні кола : визначення

- Хімічні кола складаються з **двох різних типів електродів** - різні комбінації газових, 2-го роду, амальгамних, іонно-металевих, окисно-відновних електродів, тому при замиканні полюсів в хімічних колах перебігає електрохімічна окисно-відновна реакція.
- Хімічні кола поділяють на **прості і складні**. У простих хімічних колах один з електродів оборотний щодо катіонів електроліту, а інший – щодо його аніонів. У складних колах ця умова не додержується.
- ЕРС хімічних кіл обчислюються звичайним способом як різниця потенціалів окремих електродів, що входять до їх складу.

Прості хімічні кола: приклади

- **Воднево-кисневий елемент** (Хімічне коло з двох газових електродів)

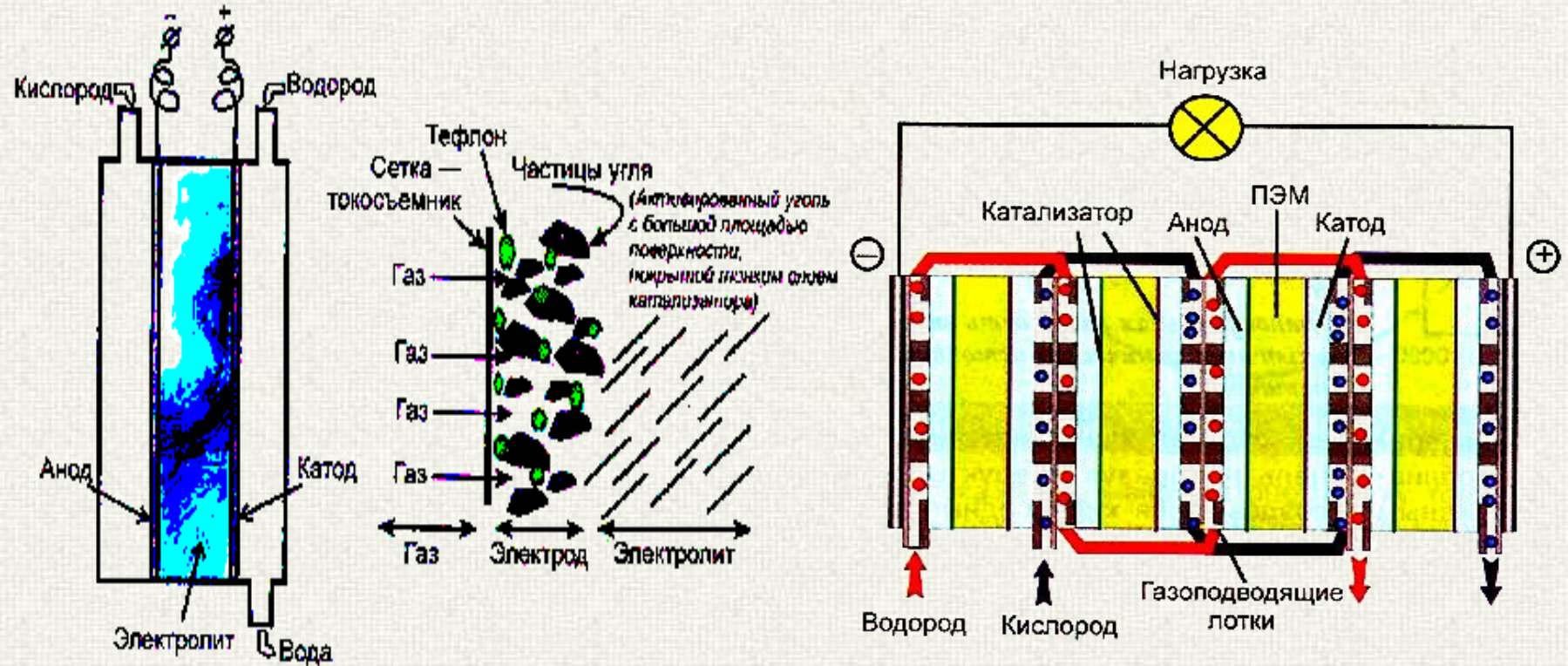


Рівняння Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln(p_{\text{O}_2}^{1/2} \times a_{\text{H}^+}^2) - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}\right) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln[(p_{\text{O}_2})^{1/2} \cdot (p_{\text{H}_2})]$$

У кисневого і водневого електродів концентрація іонів H^+ однаково впливає на потенціали, тому в рівняння Нернста для ЕРС вона не входить, або інакше – в чисельнику під знаком логарифма має бути добуток парціального тиску газофазних реагентів ($\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2$) сумарного рівняння реакції, яка йде самовільно в напрямку $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}.$

Хімічні кола : воднево – кисневий паливний елемент



Хімічні кола : воднево – кисневий паливний елемент

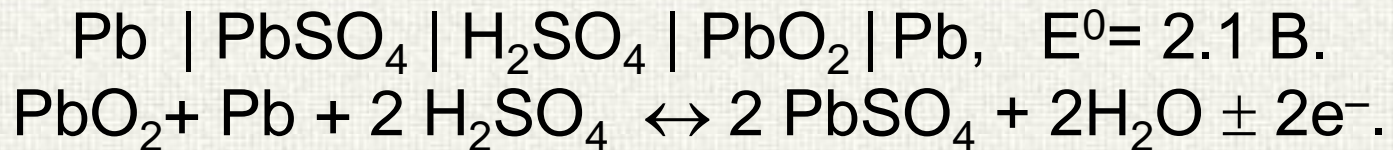
В киснево-водневому елементі з лужним електролітом найліпшим каталізатором для обох електродів виявилась платина, тонким шаром якої покривають електроди. Такі паливні елементи є напрочуд вдалими, тому саме їх застосовували в 60-х роках минулого сторіччя для постачання енергії під час експедиції на Місяць.
(Розробником паливних елементів для місячної експедиції був сер Френсіс Т. Бекон, прямиий нащадок відомого філософа і державного діяча Френсіса Бекона).



Прості хімічні кола: приклади

■ Хімічне коло з двох електродів другого роду

Як приклад можна розглянути **електрохімічну систему свинцево-кислотного акумулятора**, де обидва електроди є електродами 2-го роду :



Рівняння Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Реакція самовільно іде зліва направо (розряд акумулятора), і в чисельнику рівняння Нернста стоїть концентрація реагента з лівої частини сумарного стехіометричного рівняння, в знаменнику – концентрація продукту (H₂O) з правої частини рівняння. В даному випадку потрібно враховувати концентрацію води, бо вона в ході реакції змінюється помітно.

Свинцево-кислотний акумулятор



Герметизировані акумуляторні батареї різних типорозмірів.



Зовнішній вигляд акумулятора Планте

Прості хімічні кола: свинцево-кислотний акумулятор



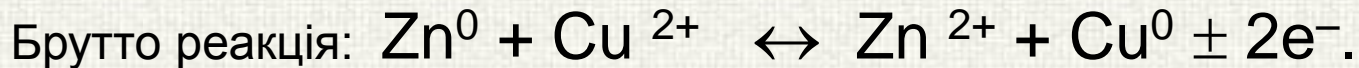
Акумулятори з циліндричним корпусом і рулонні батареї.

Залізничні акумулятори рухомого складу



Складне хімічне коло

■ Хімічне коло з двох іонно-металевих електродів

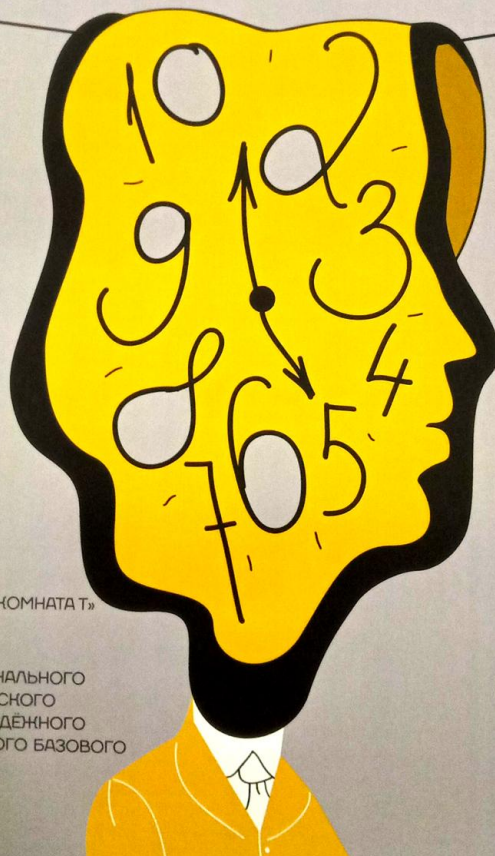


Рівняння Нернста
$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} - E_{\text{ДИФ}}$$

У цій системі електроди занурені в різні розчини, які потрібно розділяти діафрагмою, щоб іони міді не проникали до цинкового електроду (інакше між ними матиме місце пряма взаємодія – корозія цинку). Але на сепараторі при цьому виникає так званий дифузійний потенціал $E_{\text{ДИФ}}$, знак якого протилежний до знаку $E_{\text{РС}}$. З цієї причини значення $E_{\text{РС}}$ реактора E буде меншим, ніж різниця рівноважних потенціалів електродів E^0 .

ПОКАЗ АСТИНГ КЛАСС 15-17 ЛЕТ
ТЕАТРА «ТЕСТО KIDS»

ВРЕМЯ ВЫШЛО



КЛАССА:

19» И ТЕАТРА «КОМНАТА Т»
АЯ

НОГО НАЦИОНАЛЬНОГО
О ДРАМАТИЧЕСКОГО
ШНИНА, МОЛОДЕЖНОГО
УРАТОР ПЕРВОГО БАЗОВОГО
ТЕСТО»

ЕНКО