



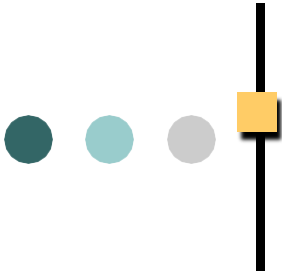
Лекція

Електрохімічні процеси і
системи



Електрохімічні процеси і системи

- Електрод і електродний потенціал
- Хімічні джерела струму

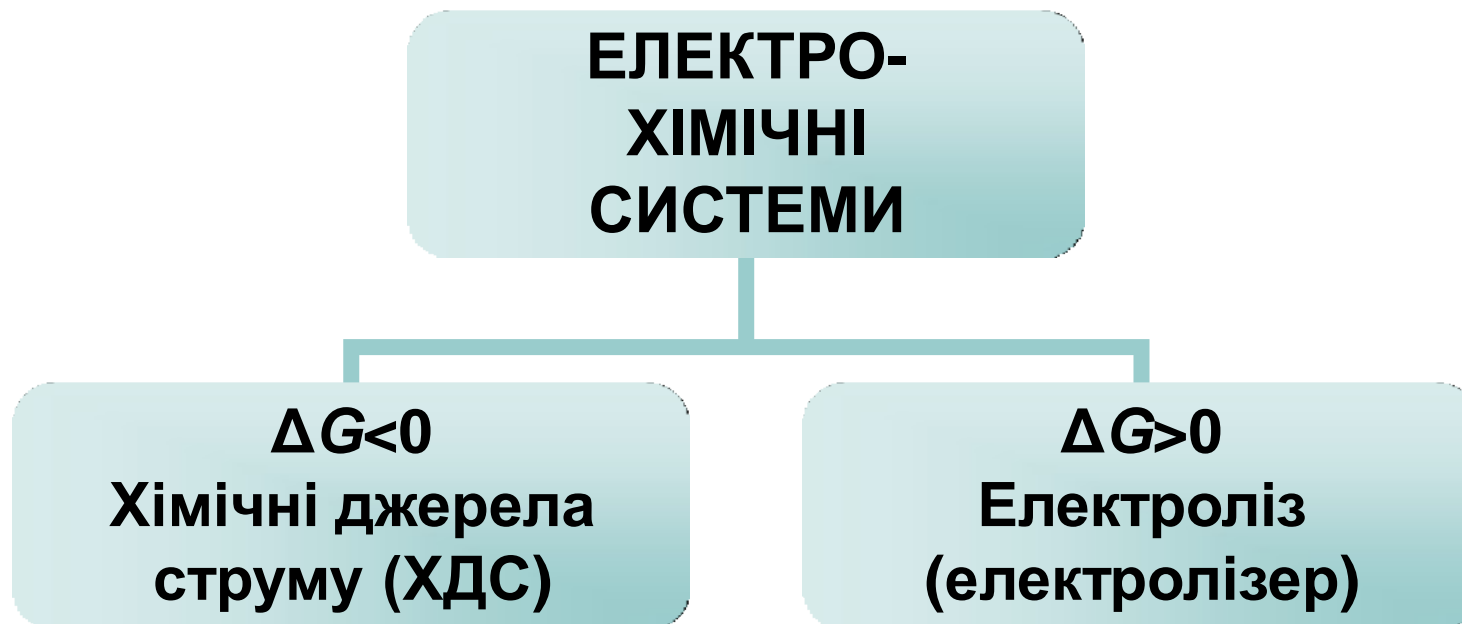


Електрохімія – це частина хімічної науки, яка вивчає хімічні процеси, пов'язані з виникненням електричного струму, або дією електричного струму на хімічний процес.

- **Електрохімічними процесами** називаються явища, які протікають на межі поділу фаз за участю заряджених частинок
- ***Електрохімічна система*** - сукупність усіх речовин, що беруть участь у конкретному електрохімічному процесі

Електрохімічні реакції і системи

- **електрохімічна реакція** - окисно-відновна гетерогенна реакція, в якій хімічна енергія перетворюється на електричну або електричну енергію використовують для отримання хімічних речовин.



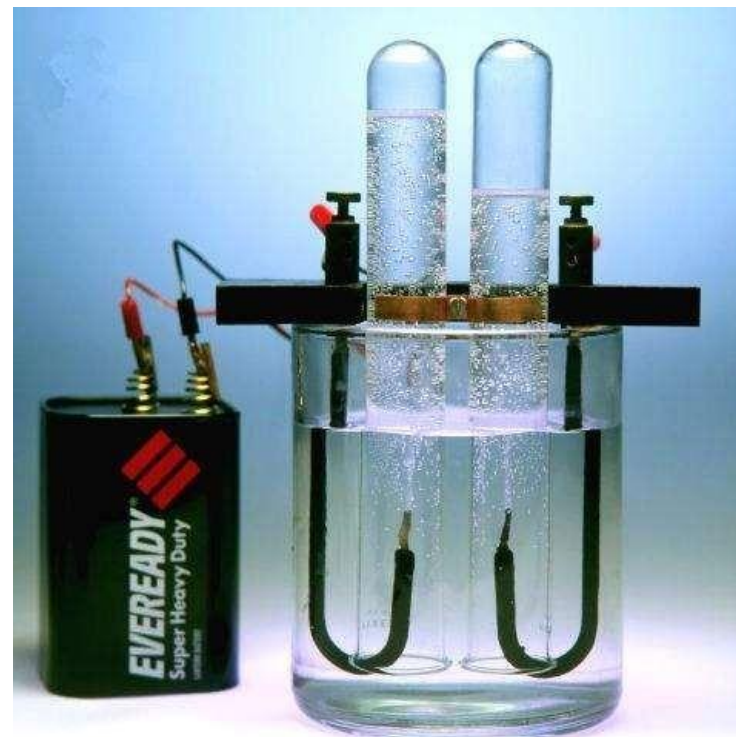
Класифікація електрохімічних систем

- **ХДС** - хімічна енергія **самочинної** ($\Delta G < 0$) ОВР перетворюється безпосередньо на електричний струм, якщо напівреакції окислення і відновлення просторово розділені.

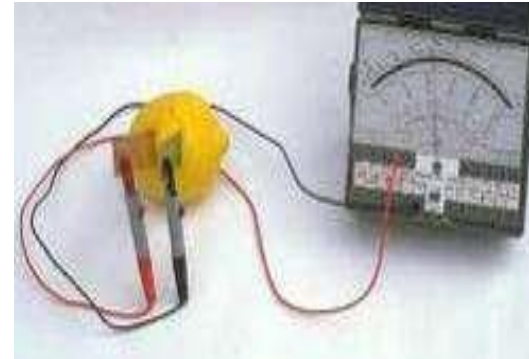
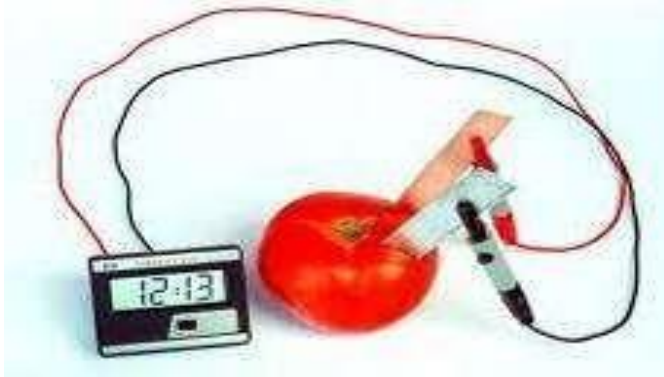


Класифікація електрохімічних систем

- **Несамочинні** ($\Delta G > 0$) ОВР перебігають під дією електричного струму від зовнішнього джерела, електрична енергія перетворюється на хімічну.
- Такі процеси називають **електролізом**, а комірки для їх проведення - електролізери.



Електрохімічні системи



- електрохімічна система включає три компоненти:
 - **2 електроди** - речовина с електронною провідністю, провідники I роду (метали) або *n*-напівпровідники;
 - **Електроліт** - провідник II роду (іонний) - розчин або розплав;
 - **Зовнішній ланцюг** - з'єднує електроди з джерелом або споживачем струму.

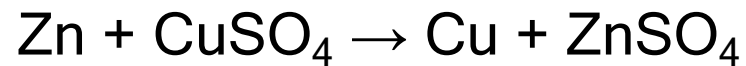


Електроди

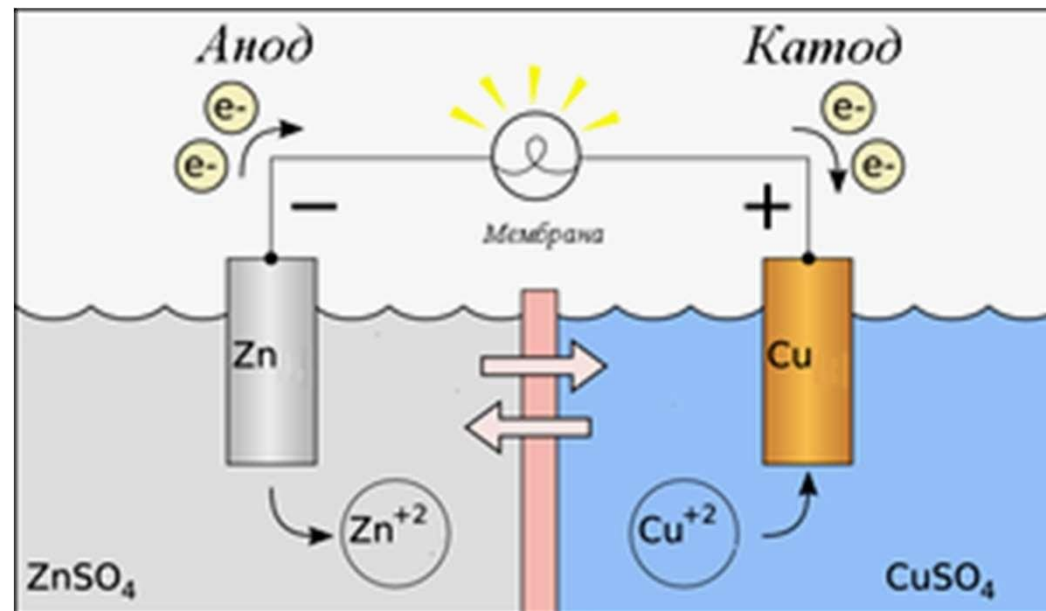
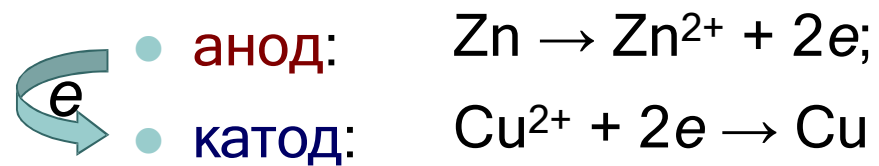
- **Анод** - електрод, на поверхні якого відбувається напівреакція **окислення**
- **Катод** - електрод, на поверхні якого відбувається напівреакція **відновлення**.

Хімічний і електрохімічний процеси

- хімічна ОВР:



- електрохімічна реакція:



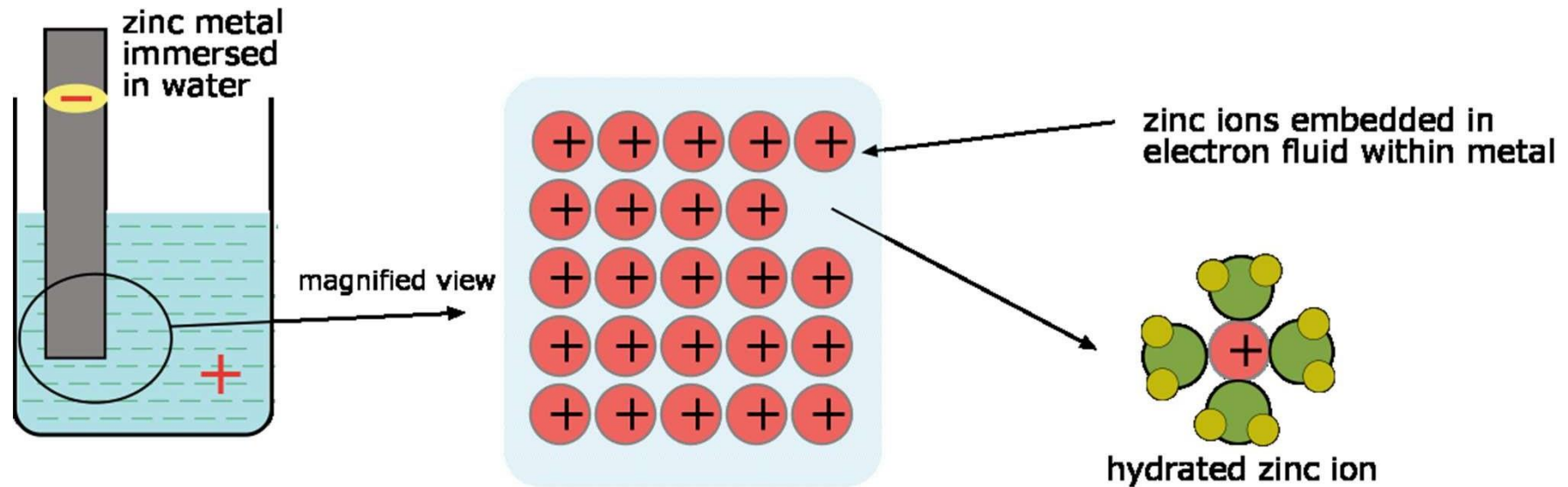


Електрохімія

- **Електрохімія** вивчає реакції, у яких заряджені частинки (іони та електрони) перетинають межу двох фаз:
 - металева - **електрод**
 - електропровідний розчин - **електроліт**.
- Реакцію, що відбувається на електроді, називають **електродною**.
- **Електродна реакція** перебігає у **подвійному електричному шарі ПЕШ**, який утворюється на межі метал - розчин.

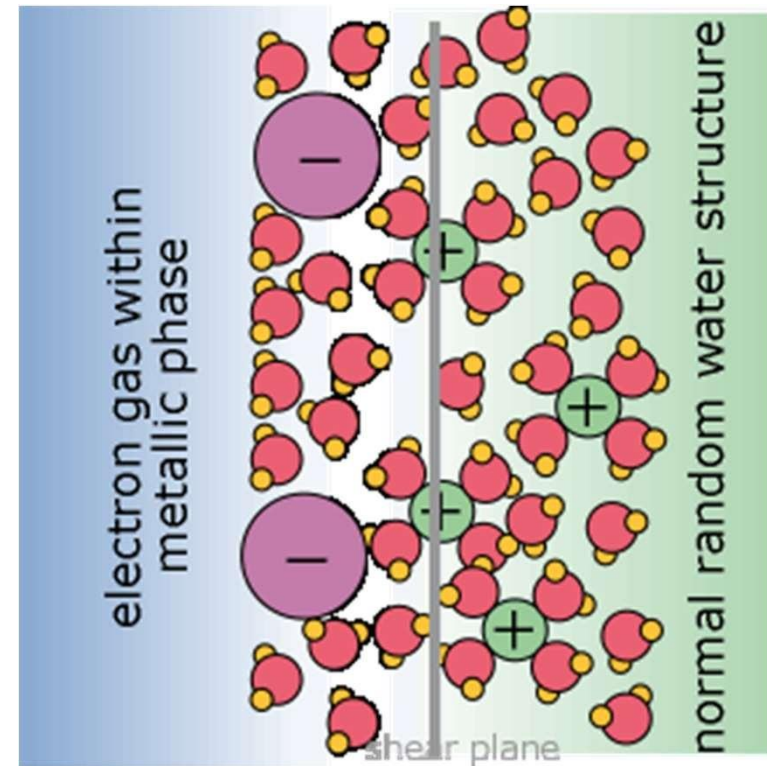
Формування ПЕШ

- реакція: $\text{Zn} - 2e \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$;
- За рахунок цієї реакції надлишковий негативний заряд формується у металевій фазі, а позитивний - у розчині.

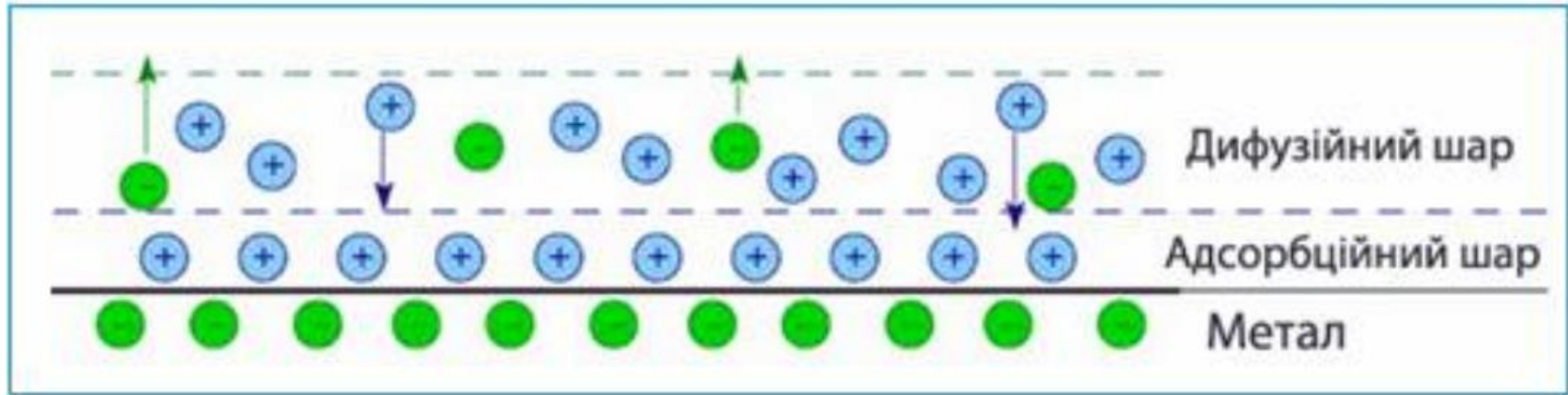


Подвійний електричний шар

- ПЕШ - перехідна область між двома фазами, де виникає дисбаланс зарядів.
- В ПЕШ розташований мономолекулярний шар води і гідратовані катіони металу.
- З боку розчину в дифузній частині можуть знаходитися випадковим чином розподілені аніони.



Подвійний електричний шар



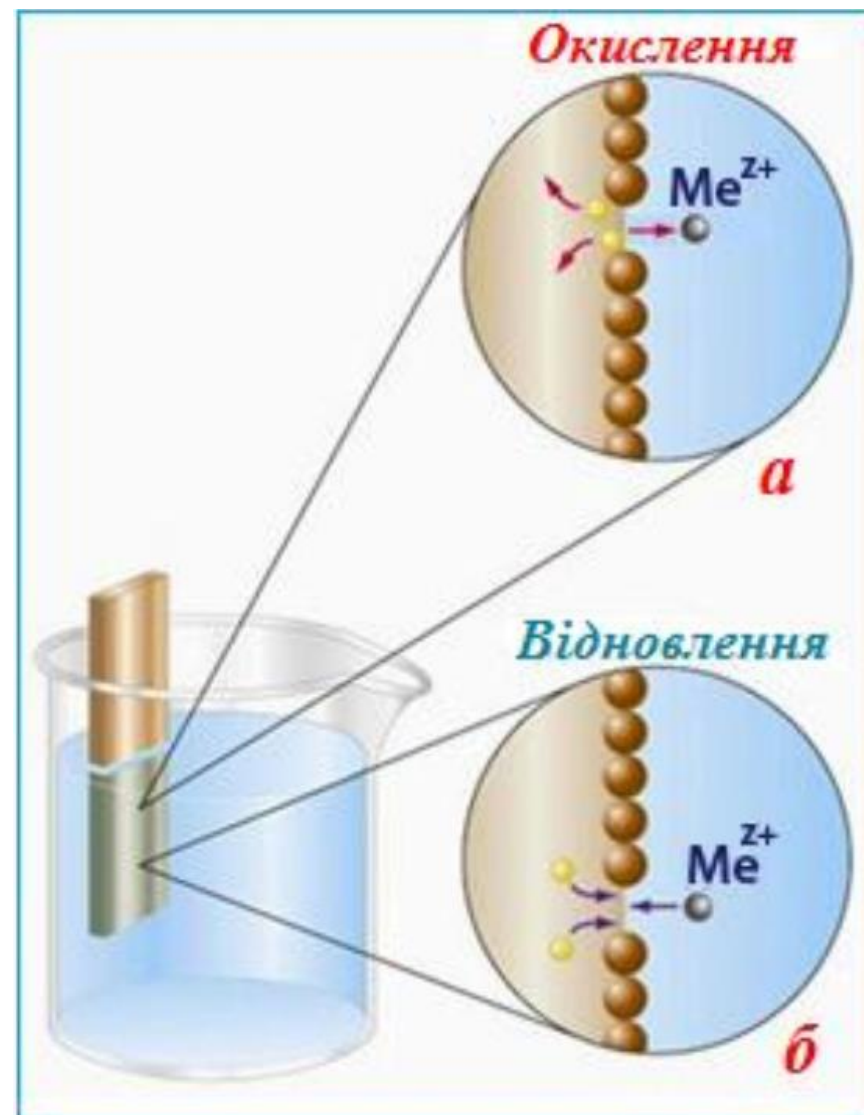
- **адсорбційний шар** – щільна внутрішня площина товщиною 10^{-10} м, яка безпосередньо прилягає до поверхні металу і характеризується меншою діелектричною проникністю, ніж в об'ємі розчину. В адсорбційному шарі локалізуються жорстко орієнтовані диполі розчинника, а також ті іони з розчину, що частково десольватувалися внаслідок хімічної взаємодії з поверхнею металу;
- **дифузійний шар** товщиною 10^{-9} - 10^{-5} м, в якому концентрація іонів поступово зменшується, але зберігається їх певна орієнтація відносно металу. Розподілення сольватованих іонів на поверхні металу зумовлюється протидією теплового руху і кулонівських сил – подібно до молекул газу в земній атмосфері. Ступінь дифузійності зростає з підвищенням температури та зменшенням концентрації розчину і заряду металу

Взаємодія металу з розчином:

а) активний метал; б) малоактивний метал

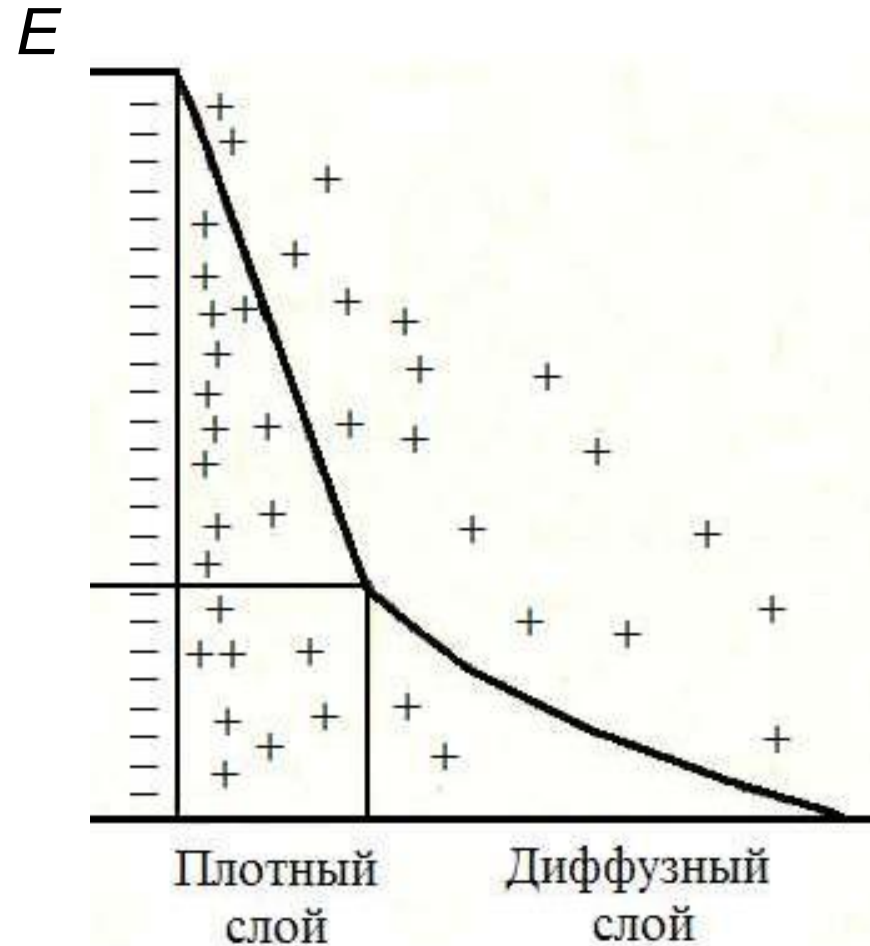
Для активних металів із сильними відновлюваними властивостями (Mg, Al, Fe, Zn) переважає окиснення поверхневих атомів металу. Під впливом полярних диполів води деяка частина атомів металу, що знаходиться на поверхні, окислюється та переходить у розчин у вигляді катіонів. Електрони, що при цьому вивільнюються, залишаються на пластинці, а катіони металу скупчуються у приелектродному просторі

Малоактивні метали (наприклад, Cu, Ag, Au, Bi) мають дуже слабкі відновлювальні властивості, а їх катіони, навпаки, виявляють помітну окиснювальну здатність. Для таких металів більш характерним є зворотний процес, тобто спостерігається не перехід іонів металу у розчин, а навпаки, частина катіонів із розчину переходить на пластинку, відновлюючись і осаджуючись на ній. Внаслідок цього пластинка заряджається позитивно, а концентрація катіонів біля неї стає набагато меншою, ніж в об'ємі розчину. З цієї причини розчин біля поверхні набуває негативного заряду за рахунок надлишку аніонів



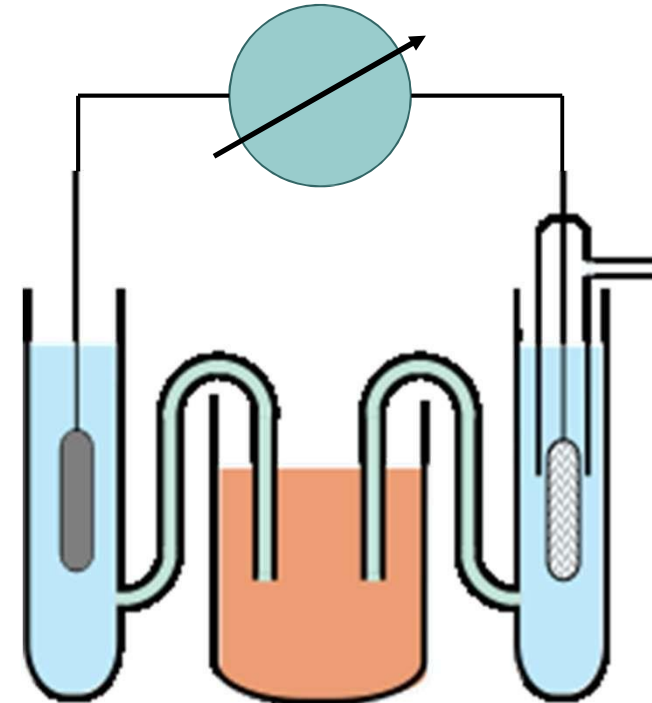
Електродний потенціал

- Електродний потенціал E - падіння напруги на межі електрод - розчин (у ПЕШ).
- Одиниця виміру: В або мВ.
- Електродний потенціал неможливо виміряти безпосередньо.



Вимірювання електродного потенціалу

- Збирають ланцюг з двох електродів і вольтметра.
- Один електрод - M^{2+}/M , а другий - електрод порівняння ЕП, потенціал якого є стійким і може бути розрахований.
- $EP \mid aq \parallel M^{Z+} \mid M$
- електролітичний ключ з'єднує два електроліти.
- Різницю потенціалів ΔE або напругу U реєструють вольтметром.



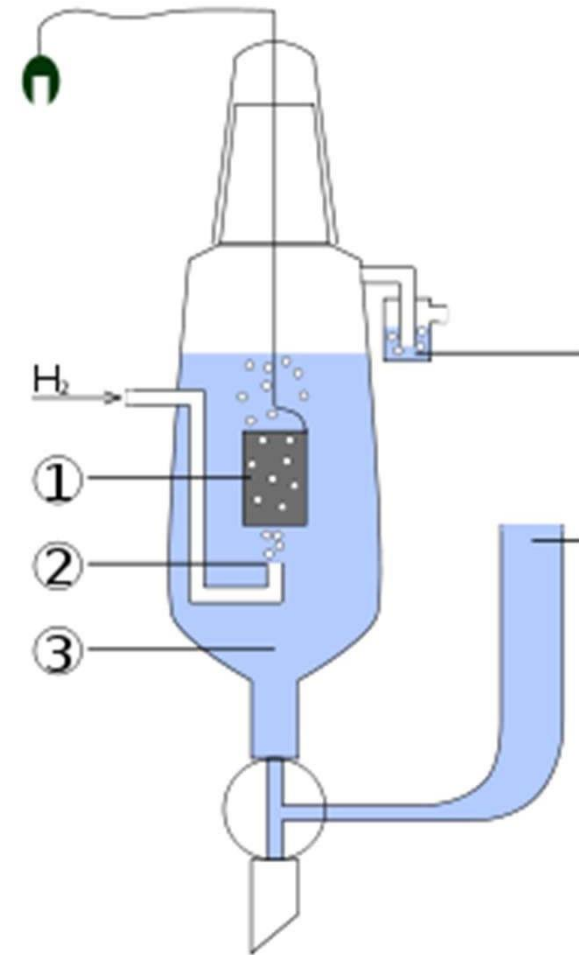
$$\Delta E = E_M - E_{EP}$$

$$E_M = \Delta E + E_{EP}$$

Електрод порівняння (стандартний водневий електрод СВЕ)

- СВЕ $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+ || \dots$
 - газоподібний H_2 (2) перепускають через герметичну капсулу, заповнену розчином H_2SO_4 (3) з концентрацією H^+ 1 моль/дм³.
 - На поверхні Pt (1) відбувається оборотна реакція:
- За стандартних умов: $P = 101325 \text{ Па}$ (1 атм), $T = 298 \text{ К}$ (25 °С) і $\text{pH} = 0$,

$$E_{\text{H}} = 0 \text{ В}$$





Електродний потенціал і енергія Гіббса

- Величина електродного потенціалу - міра окисно-відновної здатності.
 - Чим вищий потенціал, тим більше імовірність перебігу реакції відновлення.
 - Чим менший потенціал, тим більше імовірність перебігу реакції окислення.
 - Різниця потенціалів двох напівреакцій окислення и відновлення - електрорушійна сила

$$\Delta E^0 = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$$

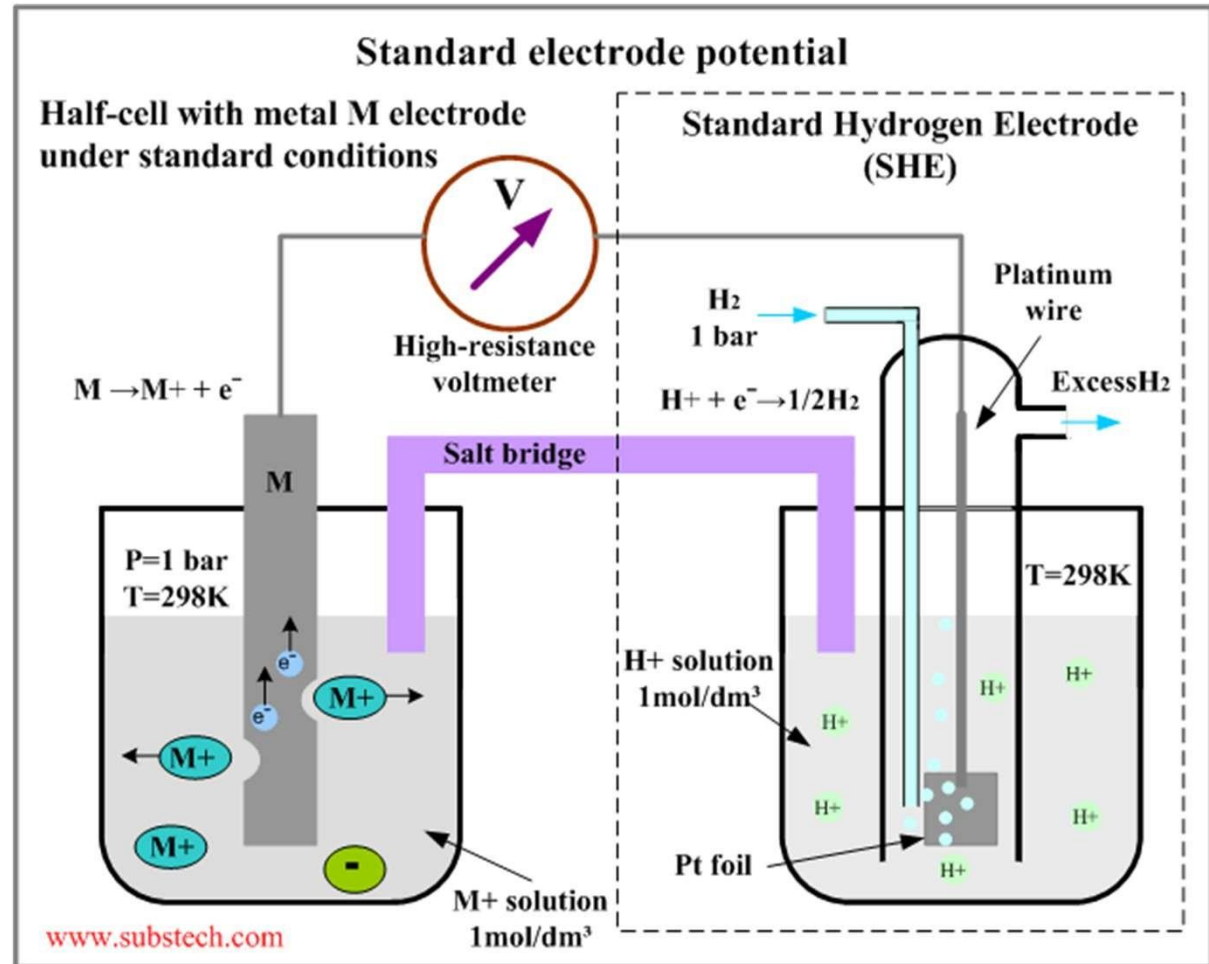
пов'язана зі зміненням вільної енергії (енергії Гіббса):

$$\Delta G^0 = -zF\Delta E^0$$

Стандартний електродний потенціал

$$E^0_{M^{z+}/M}$$

- Стандартний потенціал метала – потенціал, виміряний за стандартних умов:
- концентрація іонів метала у розчині **1 моль/дм³**;
- **P=101325 Па (1 атм)**;
- **T=298 К**



Ряд стандартних електродних потенціалів металів

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ РЯД НАПРУГ МЕТАЛІВ

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H₂ Bi Cu Ag Hg Pt Au

Послаблення відновних властивостей, активності

- Послідовність розміщення металів у порядку зростання стандартних електродних потенціалів, якому відповідає зменшення електрохімічної активності металів, називається **електрохімічним рядом напруг металів.**

Рівняння Нернста

- За умов, що відрізняються від стандартних, для будь-якої концентрації $c(M^{z+})$ потенціал напівреакції:



розраховують за рівнянням Нернста:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} = E^0 + \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298}{n \cdot 96500} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} = \\ &= E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}. \end{aligned}$$

Потенціал водневого електрода

- У кислому середовищі ($\text{pH} < 7$):
 $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$
у нейтральному або лужному ($\text{pH} \geq 7$)
 $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$
- потенціал водневого електрода розраховують як:

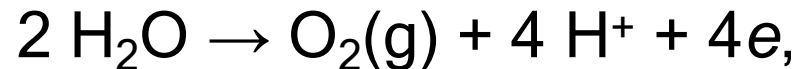
$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 2,3 \frac{RT}{zF} \lg \left(\frac{c_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}} \right)$$

при 298 К; $P_{\text{H}_2} = 1$; $\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}$:

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^0 - (0,059/2) \cdot 2 \text{ pH}; \quad E_{\text{H}} = -0,059 \text{ pH}$$

Потенціал кисневого електрода

- Для реакції окислення кисню, яка відбувається у кислому і нейтральному середовищі за рівнянням:



потенціал розраховують як:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + 2,3 \frac{RT}{zF} \lg(P_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}^+}^4)$$

після спрощення:

$$E_{\text{O}} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}.$$

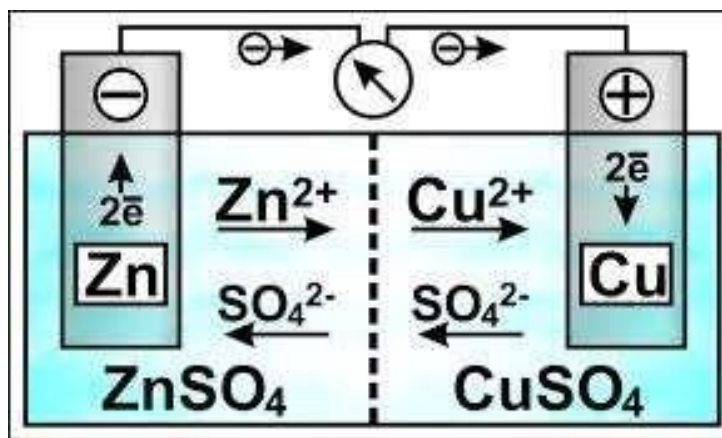
Принцип роботи ХДС

- Схема елемента Якобі-Данієля:

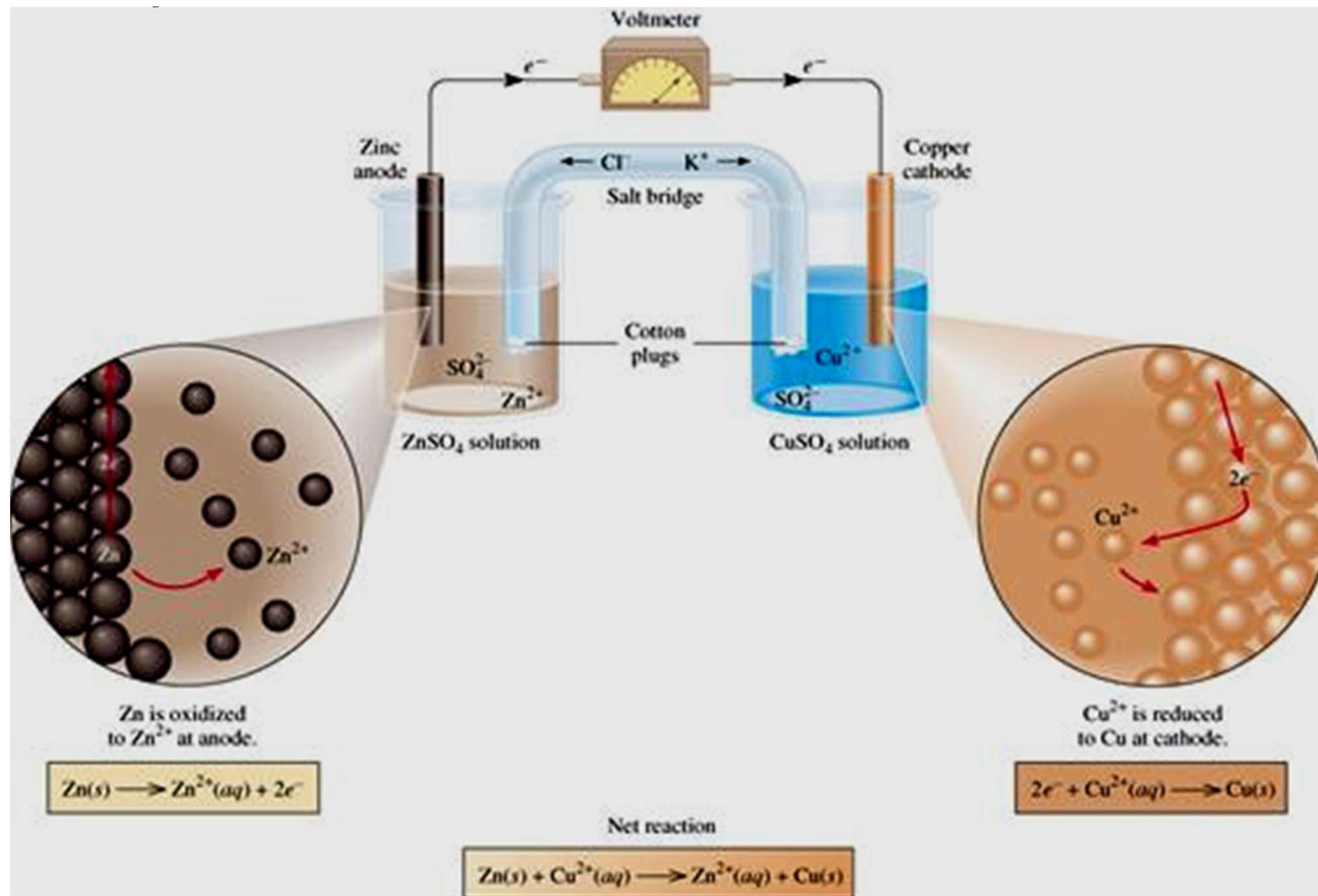


- Одна вертикальна риса - межа електрод/електроліт;
2 вертикальних риси - межа двох електролітів.

анод (-)
 $E_{\text{Zn}} = -0.76 \text{ В}$



катод (+)
 $E_{\text{Cu}} = +0.34 \text{ В}$





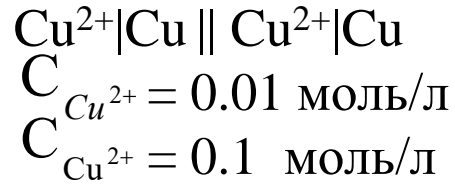
Принцип роботи

- При роботі елемента:
 - Маса катода зростає $m_k \uparrow$,
 - концентрація іонів у катодному просторі $c(\text{Cu}^{2+}) \downarrow$, тому $E_k \downarrow$;
 - Маса анода зменшується m_a ,
 - концентрація іонів в анодному просторі $c(\text{Zn}^{2+}) \uparrow$, тому $E_a \uparrow$.

- електрорушійна сила:

$$e_{рс} = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$
$$e_{рс}(\text{Zn-Cu}) = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

Концентраційний гальванічний елемент

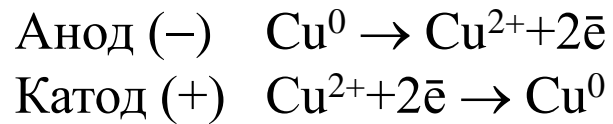


1 - $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$

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

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

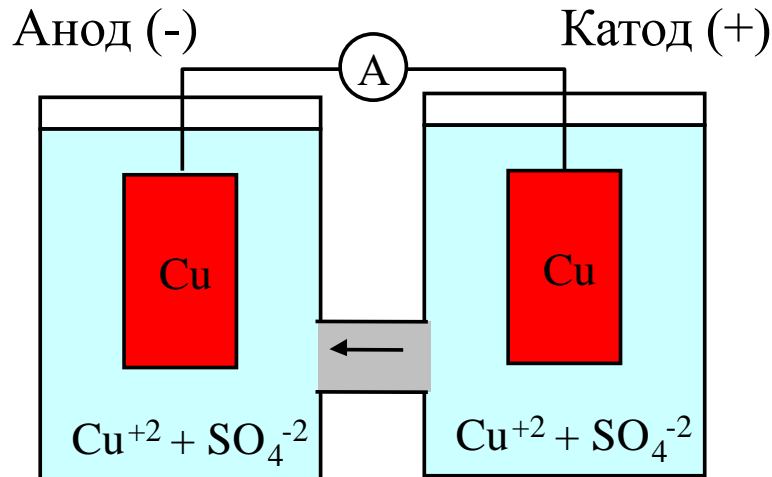
$$\varphi = +0.34 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg 0.1 = +0.31 \text{ В}$$



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

ЕРС:

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



$$E = \varepsilon_{\text{К}} - \varepsilon_{\text{А}} = \left(\varepsilon^{\ominus} + \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{m+}]_{\text{катод}} \right) - \left(\varepsilon^{\ominus} - \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{m+}]_{\text{анод}} \right) =$$

$$= \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Me}^{m+}]_{\text{катод}}}{[\text{Me}^{m+}]_{\text{анод}}}$$



Хімічні джерела струму

- Первинні ХДС (батарейки)
- Вторинні ХДС (акумулятори)



Первинні і вторинні ХДС

- **Первинні ХДС** (батарейки) - активна маса використовується однократно, пристрій зарядці не підлягає.
- **Вторинні ХДС** (акумулятори) - витримують багатократний розряд / заряд, активну масу можливо регенерувати.

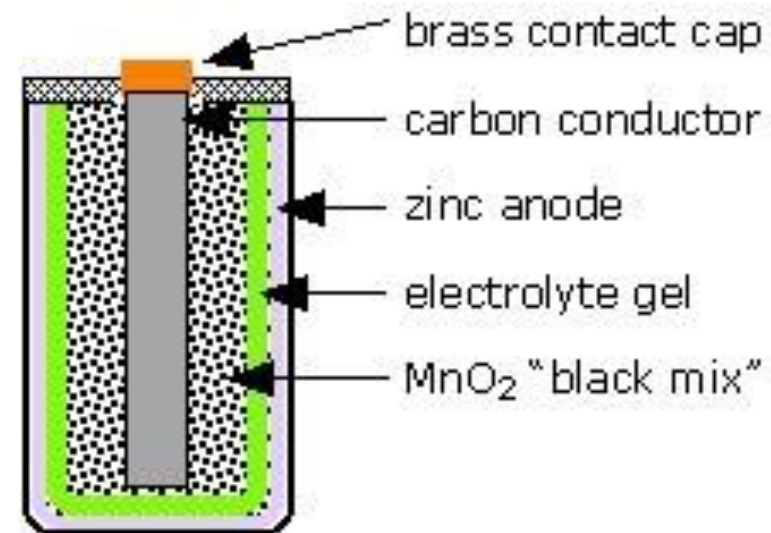
Елемент Ле-Кланше

- $\text{Zn} \mid \text{NH}_4\text{Cl} \parallel \text{MnO}_2 \mid (\text{C})$
- анод: $\text{Zn} + 2\text{NH}_4^+ \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + 2\text{H}^+ + 2e$
- катод (C): $\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{MnOOH}$
- $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + 2\text{MnOOH}$
- електроліт - загущений NH_4Cl .
- Побічна реакція саморозряду:
 $\text{Zn} + 2\text{NH}_4^+ \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{H}_2$

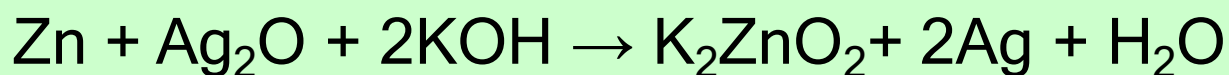
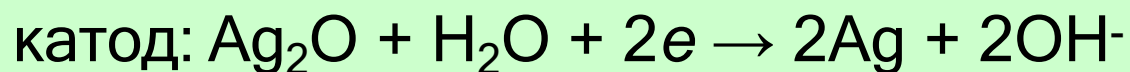
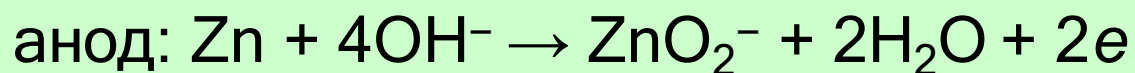
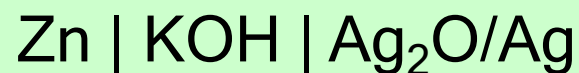
ерс - 1.45 - 1.55 В

Потужність - 30–50

Вт·годин/кг



Срібно-цинковий елемент

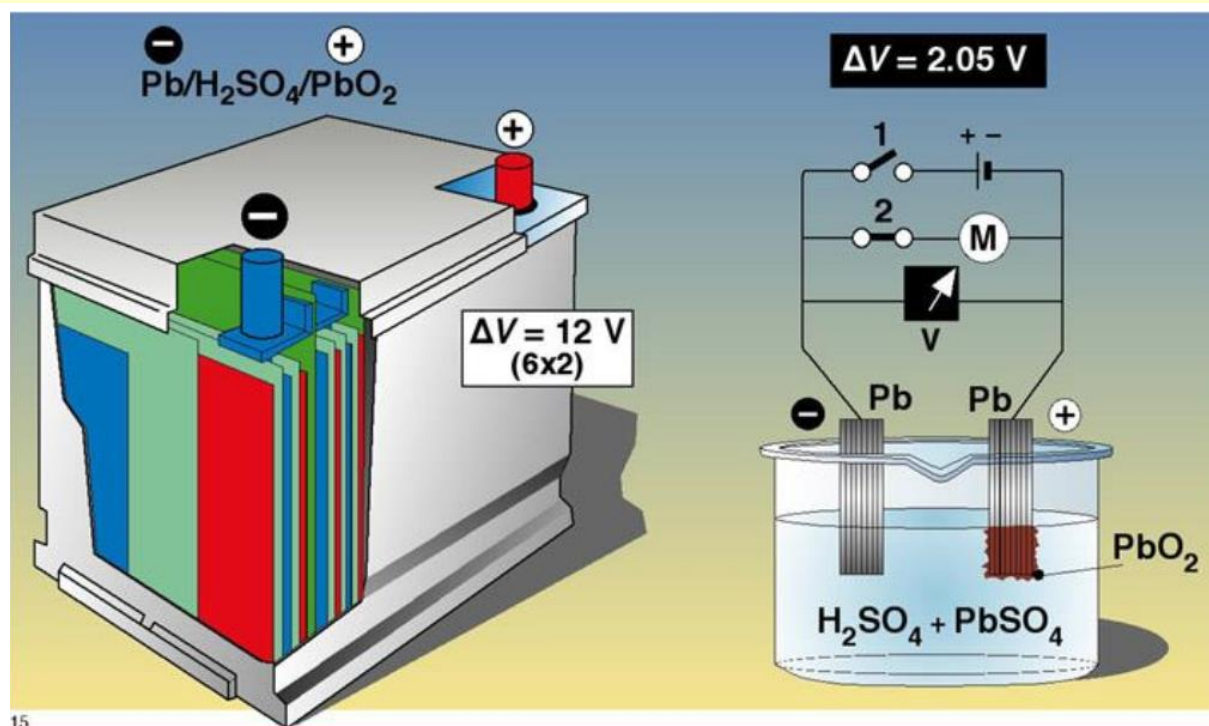
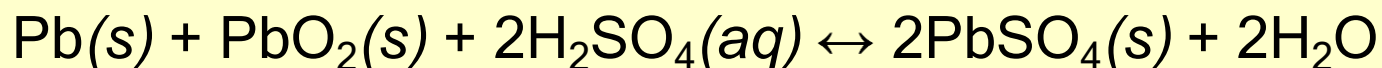
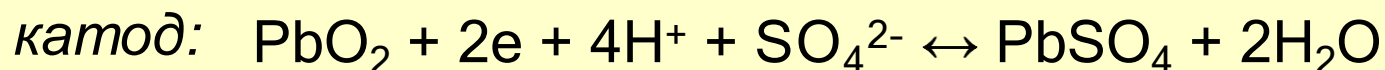
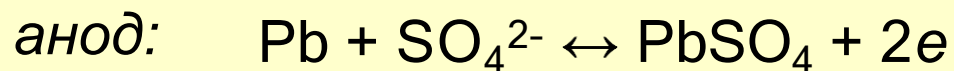
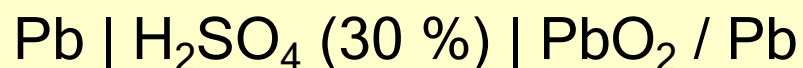


- *ерс* - 1.55 - 1.8 В
- **Потужність** - 80 - 110 Вт·годин/кг



Свинцовий акумулятор

- Запропонував Гастон Планте у 1859 р.





Характеристики

○ Переваги:

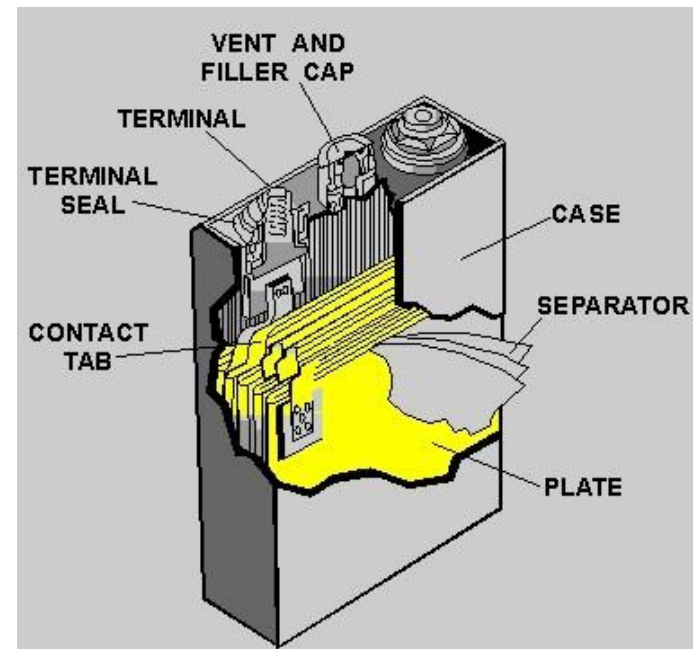
- ерс - 2.041 В;
- Потужність - 5-40 Вт·годин/кг;
- 300-500 циклів заряд–розряд.
- $T = -20 - +40 \text{ } ^\circ\text{C}$
- Слабкий саморозряд.

○ Недоліки:

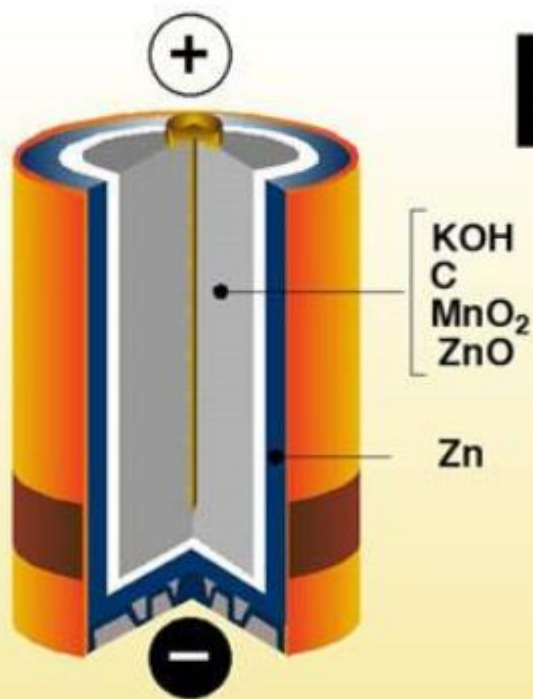
- Велика вага та агресивний електроліт;
- рекристалізований PbSO_4 неможливо окислити до PbO_2 , тому акумулятор не варто зберігати у розрядженому стані.

Лужні акумулятори

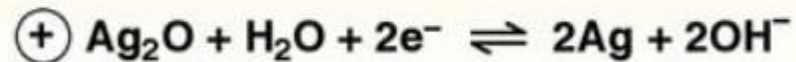
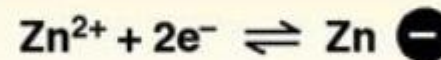
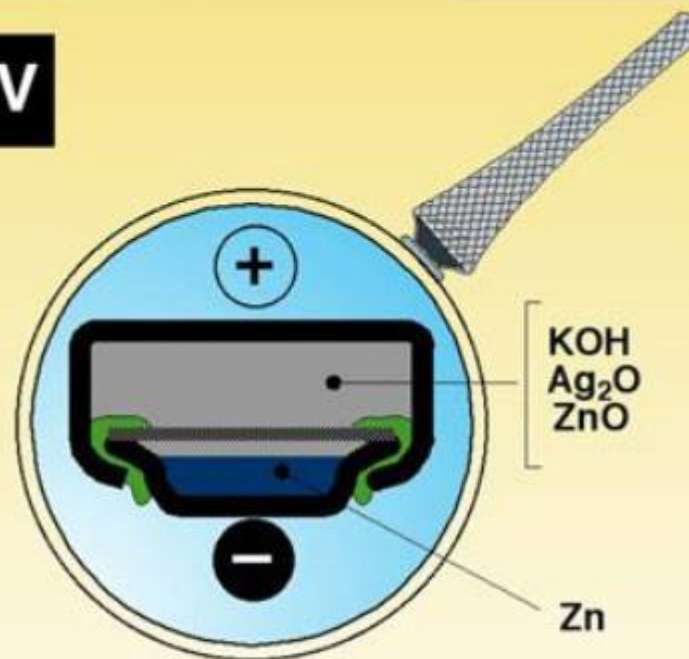
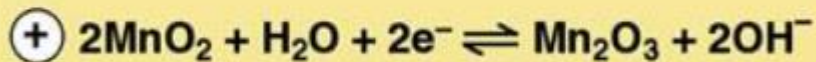
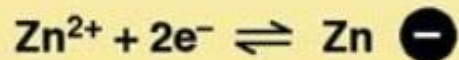
- Ni-Fe
- Fe | КОН | NiOOH/Ni
- анод: $\text{Fe} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e$
катод: $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- + e$
 $\text{Fe} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$
- ерс - 1.48 В;
- Потужність - 25 - 30 Вт·годин/кг;
- 750–1000 циклів заряд-розряд;
- T = -50 - +50 °С.



Лужні акумулятори



$\Delta V = 1.5 \text{ V}$

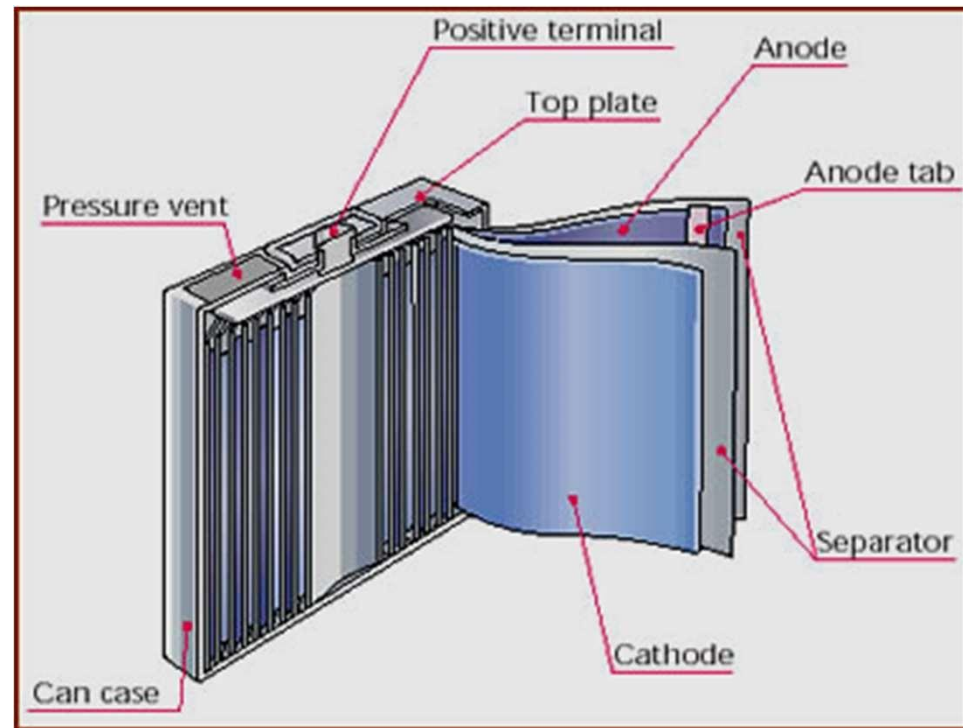




Літієві ХДС



- ерс - 3.5–3.7 В;
- Потужність - 150–500 Вт·годин/кг;
- 500–1000 циклів заряд-розряд;
- $T = -40 - +60$ °С.

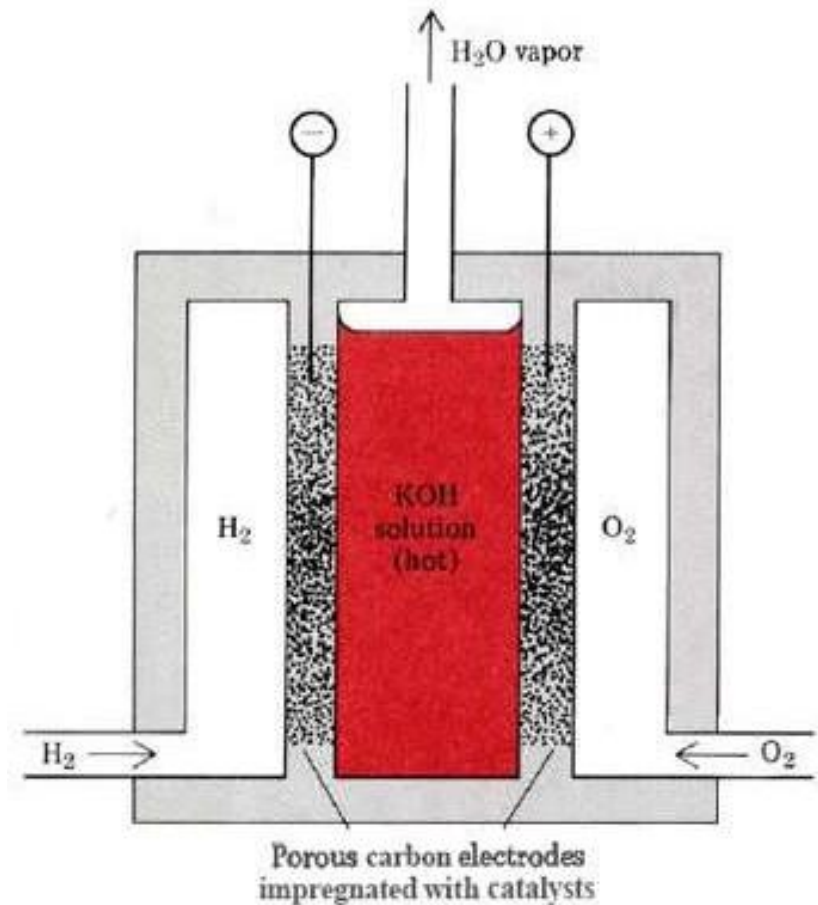
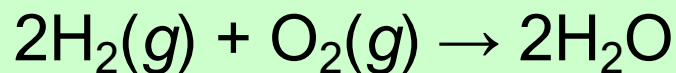


Паливні елементи

- H_2 подають через пористий угольний електрод з Pt каталізатором.
- O_2 - через Ag каталізатор.
- електроліт KOH

анод: $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$

катод: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$



Метал-гідридні батареї

$MH(g) \text{ Pt} | KOH(ag) | NiOOH(s), Ni(s)$,

M - метал (Ti, Zr, Mg, La, Ce)

○ анод: $MH + OH^- \leftrightarrow M + H_2O + e$

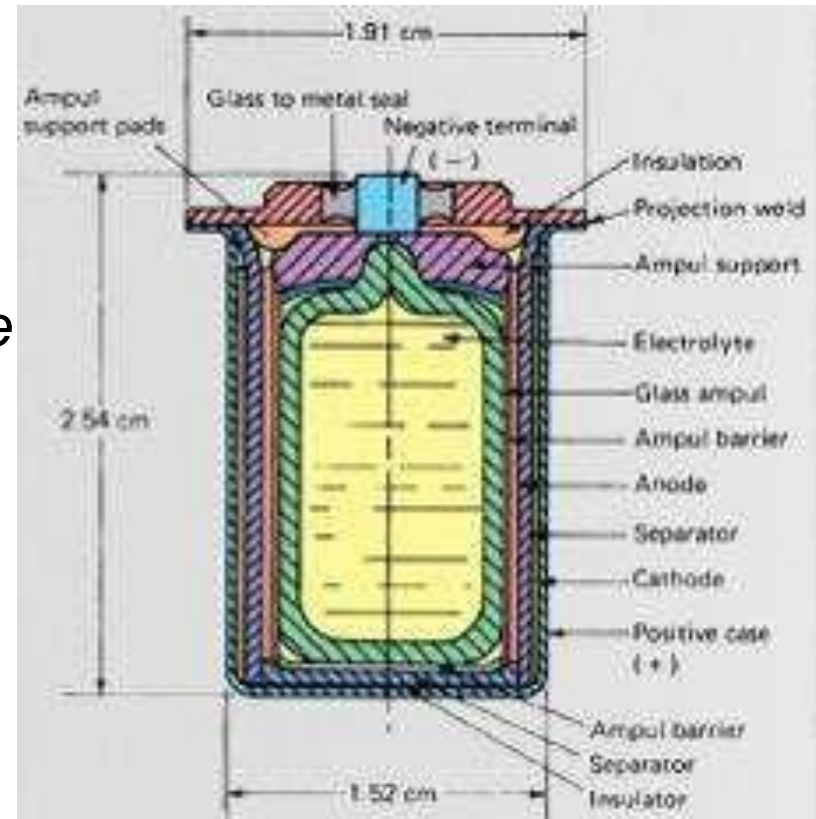
катод: $NiOOH + H_2O \leftrightarrow Ni(OH)_2 + OH^- + e$

$MH + NiOOH \leftrightarrow Ni(OH)_2 + M$

○ **ерс** - 1.45-1.5 V;

○ **Потужність** - 80 Вт·годин/кг;

○ 1000 циклів розряд/заряд.



Early Model of Water-Based Flow Battery Designed For Use in Electric Vehicles

