

МЕДНО-ЦИНКОВЫЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ (ЭЛЕМЕНТ ДАНИЭЛЯ-ЯКОБИ)

Состоит из медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди, и цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка. Растворы электролитов соединены электролитическим мостом (полупроницаемой мембраной или изогнутой стеклянной трубкой, заполненной раствором хлорида калия). Металлические пластины (электроды) соединены проводником.

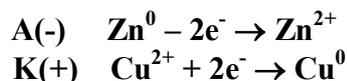
В процессе работы гальванического элемента электроны поступают во внешнюю цепь (на проводник), а ионы электролита движутся по внутренней цепи (через электролитический мост).

Электрохимическая схема медно-цинкового элемента



Стандартный электродный потенциал цинка меньше, чем у меди ($E^0_{\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$; $E^0_{\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$). Т.е. цинк является более активным металлом, поэтому в данном случае становится анодом. На аноде происходит окисление атомов цинка. При этом ионы цинка переходят в раствор, а электроны поступают во внешнюю цепь и переносятся на катод. Медь, как менее активный металл, становится катодом. Ионы меди, находящиеся в растворе, получают электроны, поступившие с анода на катод, восстанавливаются до атомов меди и осаждаются на медной пластине.

Процессы, протекающие на электродах:



В целом, при работе данного гальванического элемента протекает химическая реакция -

$$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$$

Максимальное значение напряжения гальванического элемента, соответствующее обратимому протеканию реакции, называется **ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛОЙ (ЭДС)** данного элемента.

ЭДС гальванического элемента равна разности потенциалов катода и анода:

$$E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$$

E – ЭДС гальванического элемента (В)

$E_{\text{к}}$ – потенциал катода (В)

$E_{\text{а}}$ – потенциал анода (В)

Потенциал отдельного электрода зависит от концентрации катионов металла в растворе и рассчитывается по **уравнению Нернста**:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{м}}$$

E – потенциал электрода (катода или анода);

E^0 – стандартный электродный потенциал металла, из которого сделан электрод;

$0,059$ – константа (RT/F);

n – число электронов, участвующих в электродном процессе;

$C_{\text{м}}$ – молярная концентрация ионов металла в растворе.

ЭДС гальванического элемента характеризует максимальную полезную работу электрического тока данной цепи. Чем больше ЭДС, тем больше полезная работа гальванического элемента.

$$A_{max} = F * E$$

A_{max} – полезная работа;

F – постоянная Фарадея

(≈ 96500 Кл/моль);

E – ЭДС гальванического элемента.

ЭДС любого работающего гальванического элемента – величина положительная.

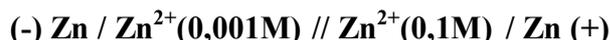
При одинаковой концентрации растворов электролитов наибольшую ЭДС будет иметь тот гальванический элемент, который составлен из металлов, наиболее удаленных друг от друга в электрохимическом ряду напряжений.

3. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

КОНЦЕНТРАЦИОННЫМ называется гальванический элемент, составленный из 2-х одинаковых электродов и раствора одного и того же электролита с разной концентрацией в каждом полуэлементе (полуэлемент – это электрод+раствор электролита).

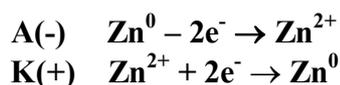
За счет разности концентраций ионов металла у катода и анода возникает ЭДС.

Электрохимическая схема цинкового концентрационного элемента



В концентрационной цепи анодом всегда становится электрод, опущенный в менее концентрированный электролит. Это объясняется тем, что анод в электрохимической цепи окисляется, то есть идет процесс растворения, который в более концентрированном растворе будет затруднен из-за большого количества ионов металла, присутствующих в растворе изначально.

Процессы, протекающие на электродах:



За счет окисления цинка и, как следствие, растворения анода, концентрация ионов цинка в прианодном пространстве повышается. Одновременно на катоде идет процесс восстановления цинка. Ионы цинка из раствора электролита получают электроны с катода и оседают на нем, превращаясь в нейтральные атомы. Концентрация электролита в прикатодном пространстве понижается.

Концентрационный элемент будет работать до тех пор, пока концентрации электролитов у катода и анода не достигнут равенства.

4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (РЕДОКСО-ЦЕПИ)

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ называются гальванические элементы, состоящие из двух инертных электродов и растворов двух разных электролитов, между которыми осуществляется окислительно-восстановительный процесс.

Электроды в редоксо-цепи не вступают в химическую реакцию, а являются лишь переносчиками электронов.

Рассмотрим окислительно-восстановительный элемент, состоящий из платиновых электродов и электролитов – иодида калия и хлорида железа (III).

Электрохимическая схема окислительно-восстановительного элемента



Каждый полуэлемент в редоксо-цепи представляет собой окислительно-восстановительную систему (пару), которая состоит из окисленной и восстановленной форм реагирующих веществ.

1-й полуэлемент: $I_2 / 2I^-$

I_2 – окисленная форма

$2I^-$ - восстановленная форма.

2-й полуэлемент: Fe^{3+} / Fe^{2+}

Fe^{3+} - окисленная форма

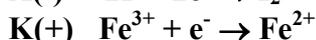
Fe^{2+} - восстановленная форма

В редоксо-цепях анодом будет электрод, опущенный в электролит с меньшим стандартным потенциалом окислительно-восстановительной пары:

$$E^0 (I_2 / 2I^-) = 0,54\text{В} - \text{анод}$$

$$E^0 (Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77\text{В} - \text{катод.}$$

Процессы, протекающие на электродах:



При работе данного гальванического элемента между растворами электролитов протекает реакция:



Потенциал, возникающий в результате окислительно-восстановительного процесса, происходящего в каждом полуэлементе, называется окислительно-восстановительным или **редокс-потенциалом**.

Величина редокс-потенциала отдельного электрода вычисляется по уравнению Нернста для редоксо-цепи:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

E^0 – стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительной пары.
 $[Ox]$ – молярная концентрация окисленной формы.
 $[Red]$ – молярная концентрация восстановленной формы.

НАПРАВЛЕНИЕ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ЭЛЕМЕНТЕ

Окислительно-восстановительная реакция в гальваническом элементе самопроизвольно протекает только в том направлении, в котором электрохимическая система с более высоким значением стандартного электродного потенциала восстанавливается.

5. СУХИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

На практике (в технике и быту) широко используются гальванические элементы с сухим электролитом. Они удобны в обращении, компактны, безопасны. Самый распространенный пример сухого элемента – обычная батарейка или марганцево-цинковый сухой элемент.

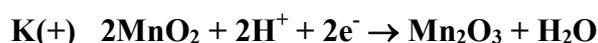
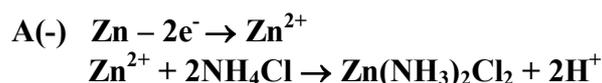
МАРГАНЦЕВО-ЦИНКОВЫЙ СУХОЙ ЭЛЕМЕНТ

Анодом служит цинковый корпус элемента, катодом – угольный стержень, впрыснутый в массу диоксида марганца (MnO_2). Промежуток между электродами заполнен сухим электролитом – пастой из хлорида аммония (NH_4Cl).

Электрохимическая схема марганцево-цинкового элемента:



Процессы, протекающие на электродах:



Окислительно-восстановительная реакция, происходящая в процессе работы данного элемента имеет вид:



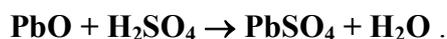
ЭДС сухого элемента обычно составляет 1-1,5 В. Поэтому для технических целей создают батареи элементов, соединяя их последовательно и увеличивая, таким образом, ЭДС (общая ЭДС батареи будет равна сумме ЭДС всех составляющих ее элементов).

6. АККУМУЛЯТОРЫ

Все рассмотренные ранее гальванические элементы были элементами необратимого (одноразового) действия – так называемые **первичные элементы**. Кроме них существуют элементы обратимого действия, которые можно использовать многократно – **вторичные элементы**, или **аккумуляторы**. В зависимости от типа электролита аккумуляторы бывают *кислотными* и *щелочными*.

КИСЛОТНЫЙ СВИНЦОВЫЙ АККУМУЛЯТОР

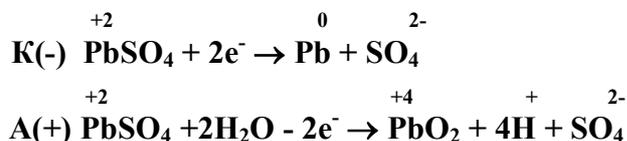
Свинцовый аккумулятор состоит из перфорированных свинцовых пластин. Отверстия в пластинах заполнены пастой, содержащей оксид свинца PbO. Пластины опущены в раствор H₂SO₄ (25-30%). В результате взаимодействия оксида свинца с серной кислотой на поверхности пластин образуется тонкий слой сульфата свинца:



Зарядка аккумулятора

Для того, чтобы зарядить аккумулятор, одну из пластин соединяют с анодом генератора постоянного тока – получается анод аккумулятора; другую пластину (будущий катод) соединяют с катодом генератора. Таким образом, изначально анод аккумулятора будет заряжен положительно, а катод отрицательно (не так, как в первичных элементах).

После пропускания тока катод заполняется губчатым свинцом, а анод – пористым слоем диоксида свинца:



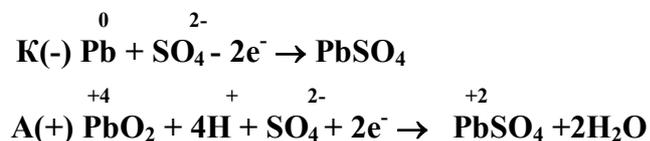
Общее уравнение зарядки

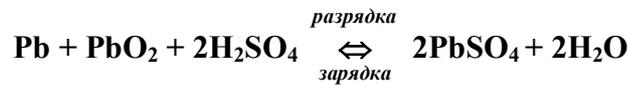


Внешним признаком того, что аккумулятор зарядился, и его можно отключать от источника тока, является электролиз воды. При этом жидкость в аккумуляторе начинает «закипать» – у катода выделяется H₂, а у анода – O₂.

Разрядка аккумулятора

При разрядке аккумулятора идут обратные процессы: на катоде окисляется свинец, а на аноде восстанавливается диоксид свинца. При этом катод постепенно заряжается положительно (то есть превращается в анод), а анод приобретает отрицательный заряд (превращаясь, таким образом, в катод).



Общее уравнение разрядки**Уравнение работы свинцового аккумулятора**

При зарядке аккумулятора концентрация серной кислоты повышается, а при разрядке понижается, то есть по плотности электролита можно судить о степени заряженности аккумулятора.

ЭДС пары пластин свинцового аккумулятора $\approx 2\text{В}$, поэтому внутри корпуса аккумулятора находится несколько пар пластин, соединенных последовательно.

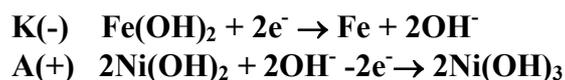
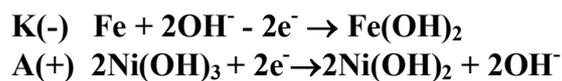
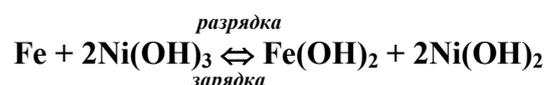
Недостатками кислотного свинцового аккумулятора являются большая масса, малая удельная емкость и выделение водорода при зарядке.

ЩЕЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВЫЙ АККУМУЛЯТОР

Один электрод аккумулятора сделан из спрессованного железного порошка, другой – из $\text{Ni}(\text{OH})_3$ с электропроводящей добавкой графита. Электролит – KOH (23%-ный).

На поверхности раздела фаз Fe / KOH образуется $\text{Fe}(\text{OH})_2$, на поверхности раздела $\text{Ni}(\text{OH})_3 / \text{KOH} - \text{Ni}(\text{OH})_2$.

При зарядке аккумулятора на катоде идет восстановление железа из $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до Fe , а на аноде – окисление никеля из $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до $\text{Ni}(\text{OH})_3$. При разрядке – обратные процессы.

Зарядка аккумулятора**Разрядка аккумулятора****Общее уравнение работы аккумулятора**

ЭДС пары пластин железо-никелевого аккумулятора $\approx 1,35$ В.

Щелочные аккумуляторы обладают более низким КПД по сравнению с кислотными (отдают в форме тока около 50% энергии, поглощенной при зарядке). Но они более безопасны в обращении и имеют меньшую массу, что расширяет область их применения.

7. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Топливные элементы относятся к особой группе химических источников тока. В них используются необратимые химические реакции (как в первичных элементах) и, в то же время, они являются элементами многоразового использования (как вторичные элементы). В основе работы топливного элемента лежит реакция окисления топлива кислородом воздуха или чистым кислородом. Электрическая энергия образуется за счет энергии сгорания топлива. В качестве топлива применяется водород, уголь, природный газ, нефтепродукты. Наиболее экологически чистым является водородное топливо, так как продуктом его сгорания будет обычная вода.

ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

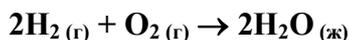
Электродами служат мелкопористые угольные или никелевые стержни, полые внутри. Они погружены в раствор КОН (30-40%). На анод подается топливо - водород. На катод - кислород или воздух.

Электрохимическая схема водородно-кислородного элемента



И топливо, и кислород подаются внутрь электродов, сквозь пористые стенки которых газы соприкасаются с электролитом. При замыкании внешней цепи на электродах идут процессы окисления водорода и восстановления кислорода. Продукт реакции – вода – непрерывно отводится из системы.

Процессы, протекающие на электродах



В топливном элементе энергия сгорания топлива не выделяется в виде теплоты (что произошло бы в обычных условиях), а непосредственно превращается в электрическую энергию.

ЭДС пары электродов водородно-кислородного элемента $\approx 1,3$ В. Для повышения ЭДС применяются батареи элементов (топливные батареи).

Топливные элементы имеют существенные преимущества перед остальными гальваническими элементами благодаря высокому КПД (около 100%), экологической чистоте (водородный элемент), бесшумной работе, длительному сроку эксплуатации.