

Лекція № 5.

Гальванічний елемент — джерело живлення, в якому використовується різниця електродних потенціалів двох металів, занурених у електроліт.

Найпростішим гальванічним елементом є елемент Вольта, в якому використовуються цинковий і мідний електроди, занурені в розчин сірчаної кислоти. Кожен із електродів зокрема разом із електролітом, в який він занурений, утворює напівелемент.

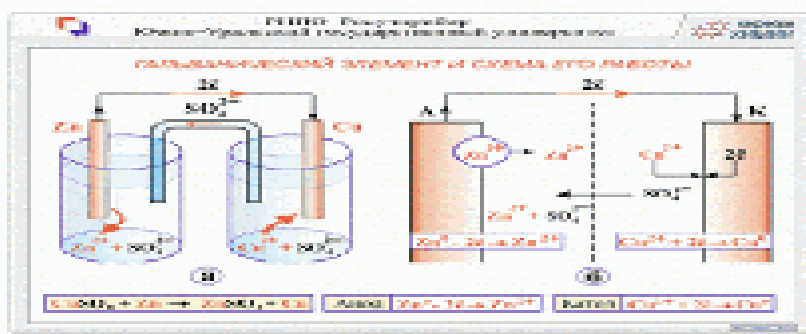
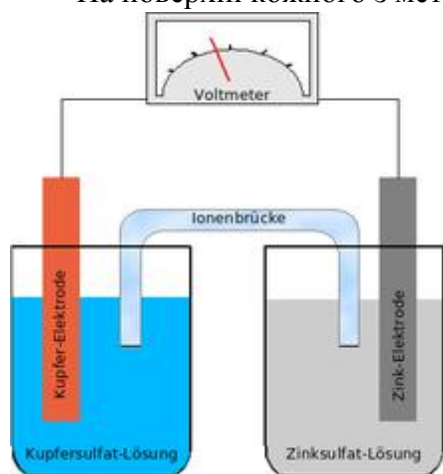
На поверхні кожного з металів, занурених в електроліт, утворюється подвійний електричний шар

внаслідок переходу частини атомів металу в розчин у вигляді йонів. Як наслідок, кожен із металів одержує електричний заряд. Якщо з'єднати електроди провідником, то заряд стікатиме від електрода з більшим потенціалом, до електрода з меншим потенціалом, утворюючи електричний струм. При цьому потенціали електродів вирівнюватимуться, що призведе до порушення рівноваги між електродом і електролітом. Це, в свою чергу, викликає перехід нових атомів із електрода в електроліт. В результаті в замкненому колі підтримується електричний струм, який супроводжується розчиненням електродів.

При роботі гальванічного елемента, коли через нього і через зовнішній ланцюг йде струм, напруга на електродах знижується; це зниження за законом Ома залежить від внутрішнього опору елемента (звичайно

воно складає від 1 до 20 Ом) і від сили струму. Для деяких елементів це зниження невелике і не перевищує 0,1 В, для інших може бути значно великим. Стосовно до джерел струму зниження напруги на електродах при роботі елемента називається поляризацією.

Створюємо гальванічний елемент



Вона залежить від хімічної природи і конструкції електродів, від складу і концентрації електроліту, щільності струму, температури. Так називана хімічна поляризація часто спостерігається при виділенні на електродах водню і кисню. Величина

такої поляризації в дуже сильному ступені залежить від матеріалу електрода. Наприклад, якщо в елементі Вольта замінити мідний електрод на платиновий, то напруга елемента зросте майже на 0,5 В. Якщо ж замість мідного електрода узяти свинцевий, то напруга, навпаки, упаде приблизно на 0,6 В. Різниця між експериментальним і теоретичним потенціалом електрода для даної концентрації іонів водню і щільності струму називається перенапругою водню на цьому електроді. Поляризація відіграє роль і в процесах електролізу: якби її зовсім не було, розряд іонів водню йшов би вже при дуже малій напрузі на електродах, чого не спостерігається.

Візьмемо мідну й цинкову пластинки та очистимо їхні поверхні. Між пластинками покладемо тканину, змочену в слабкому розчині сульфатної кислоти. Виготовлений пристрій являє собою найпростіше хімічне джерело електричного струму — гальванічний елемент. Якщо з'єднати пластинки через гальванометр (чутливий електровимірювальний прилад, який часто використовують як індикатор наявності слабкого електричного струму), то прилад зафіксує наявність струму.

Принцип дії. Пристрій «багдадських батарейок» (200 р. до зв. е.).

Основа хімічних джерел струму становлять два електрода (катод, у якому окислювач і анод, у якому встановлюється різниця потенціалів — електродвижущая сила, відповідна вільній енергії окислительно-восстановительной реакції. Дія хімічних джерел струму ґрунтується на протіканні при замкнутій зовнішній ланцюга просторово розділених процесів: на катоді встановлюється окислювач, які утворюються вільні електрони переходять, створюючи розрядний струм, по зовнішній ланцюга до аноду, де їх беруть участь у реакції відновлення окислювача.

У середовищі сучасних хімічних джерел струму використовуються:
як відновлювача (на аноді) — свинецьPb, кадмійCd, цинкZn та інші метали;
як окислювача (на катоді) — оксид свинця(IV)PbO₂, гідроксид нікелюNiOH, оксид марганця (IV) MnO₂ та інші; як електроліту — розчини лугів, кислот чи солей.

III. Класифікація, будова та принцип дії

За можливості чи неможливості використання хімічні джерела струму діляться на:

1. Гальванічний елемент

-Гальванічний елемент - хімічний джерело електричного струму, названий на честь Луїджі Гальвані. Принцип дії гальванічного елемента ґрунтується на взаємодії двох металів через електроліт, приводящем до виникнення в замкнутої ланцюга електричного струму. ЕДС гальванічного елемента залежить від матеріалу електродів і складу електроліту. Це первинні ХІТ, які через необоротності що відбуваються у яких реакцій, неможливо перезарядити.

-Гальванічні елементи є джерелом електричної енергії одноразового дії. Реагенти (окислювач і відновитель) входять у склад гальванічного елемента і витрачаються у його

роботі. Гальванічний елемент характеризується ЕДС, напругою, потужністю, ємністю і енергією, отриманою на зовнішній ланцюг, і навіть зберігальністю й екологічною безпекою.

-ЕДС визначається природою які протікають в гальванічному елементі процесів. Напруга гальванічного елемента U завжди менший за нього ЕДС з поляризації електродів і гіркоти втрат опору:

$$U = E_e - I(r_1 + r_2) - E_p$$

де E_e – ЕДС елемента; I – сила струму як роботи елемента; r_1 r_2 – опір провідників I і II роду всередині гальванічного елемента; E_p – поляризація гальванічного елемента, що складається з поляризацій його електродів (анода і катода). Поляризація зростає збільшенням щільності струму (i), визначеною за формулою $i = I/S$, де $P.S$ – площа поперечного перерізу електрода, та зростання опору системи.

У процесі роботи гальванічного елемента його ЕДС i , напруга поступово знижуються у зв'язку з зменшенням концентрації реагентів та збільшенням концентрації продуктів окисно-відновних процесів на електродах (пригадаємо рівняння Нернста). Та що повільніше знижується напруга при розряді гальванічного елемента, тим більше коштів можливостей його застосування практично. Ємністю елемента називають загальна кількість електрики Q , яке гальванічний елемент здатний віддати у процесі роботи (при розряді). Ємність визначається масою запасених в гальванічному елементі реагентів та рівнем їхньої перетворення. При збільшенні струму розряду й тотального зниження температури роботи елемента, особливо нижче 00С, ступінь перетворення реагентів і ємність елемента знижуються.

Енергія гальванічного елемента дорівнює твору його ємності на напругу: $H = Q \cdot U$. Найбільшою енергією мають елементи з великим значенням ЕДС, малої масою і високим рівнем перетворення реагентів.

-Зберігальністю називають тривалість терміну зберігання елемента, протягом що його характеристики залишаються у заданих параметрах. Зі збільшенням температури збереження і експлуатації елемента, його зберігальність зменшується.

Склад гальванічного елемента: відновником (>анодами) в портативних гальванічних елементах, зазвичай, служать цинкZn, літійLi, магнійMg; окислювачами (катадами) – оксиди марганцюMnO₂, мідіCuO, сріблаAg₂O, сіркиSO₂, і навіть соліCuCl₂, PbCl₂, FeS і кисень O₂.

Найбільш масовим у світі залишається виробництво марганец–цинкових елементів Mn–Zn, широко що застосовуються харчування радіоапаратури, апаратів зв'язку, магнітофонів, кишенькових ліхтариків тощо. Конструкція такого гальванічного елемента представлена малюнку

>**Струмоутворюючими реакціями у тому елементі є:**

- на **аноді** (–): $Zn \rightarrow Zn^{2+}$ (практично відбувається поступове розчинення цинкової оболонки корпусу елемента);

- на **катоді** (+): $2MnO_2 + 2NH_4^+ + 2Mn_2O_3 + 2NH_3 + H_2O$.

У електролітичному просторі також йдуть процеси:

- у **аноді** $Zn^{2+} + 2NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_2]^{2+}$;

- у **катоді** $Mn_2O_3 + H_2O \rightarrow Mn_2O_2(OH)_2$ чи $2[MnOOH]$.

У молекулярному вигляді хімічну бік роботи гальванічного елемента можна сумарною реакцією:

$Zn + 2MnO_2 + 2NH_4Cl \rightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2 + 2[MnOOH]$.

Схема гальванічного елемента:

(–)Zn|[Zn(NH₃)₂]²⁺||[MnOOH]|MnO₂ (3) (+).

>ЕДС такої системи становить $E = 1,251,50V$.

>Гальваніческие елементи з цим складом реагентів в лужному електроліті (>KOH) мають кращі вихідні характеристики, але де вони неприйнятні в портативних пристроях з екологічної небезпеки. Ще вигідними характеристиками мають срібно-цинкові елементи Ag-Zn, але де вони надзвичайно дорогі, отже, економічно неефективні. Нині відоме понад 40 різних типів портативних гальванічних елементів, названих у побуті «сухими батарейками».

2. Електричні акумулятори

Електричні акумулятори (вторинні ХІТ)—перезаряджаєміе гальванічні елементи, які з допомогою зовнішнього джерела струму (зарядного устрою) можна перезарядити.

>Акумулятори – це устрою, де під впливом зовнішнього джерела струму у системі накопичується (акумуляується) хімічна енергія (процес зарядки акумулятора), та був під час роботи устрою (розрядка) хімічна енергія знову перетворюється на електричну. Отже, при зарядку акумулятор працює як електролізер, а при розрядці – як гальванічний елемент.

У спрощеному вигляді акумулятор є два електрода (анод і катод) і іонний провідник з-поміж них – електроліт. На аноді як із розряді, і при заряді протікають реакції окислення, але в катоді – реакції відновлення.

>Електроди у ньому є свинцеві грати, у тому числі одна заповнюється в порах порошком оксиду свинцю IV – PbO_2 . Електроди з'єднані з електролітом через пористий сепаратор. Весь акумулятор міститься у бак з ебоніту чи поліпропілену.

Працюючи такого влаштування у ньому відбуваються такі електродні процеси:

А). >Розрядка чи робота акумулятора як джерела електричної енергії.

На **аноді**: $(-)Pb - 2 Pb^{2+}$;

на **катоді**: $(+)PbO_2 + 4H^+ + 2 Pb^{2+} + 2H_2O$.

>Образуючися на електродах катиони свинцю взаємодіють із аніонами електроліту із білого осаду сульфату свинцю

> $Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$.

Сумарна коорбуюча реакція процесу розрядки акумулятора:

> $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$,

а схема працюючого акумулятора як гальванічного елемента має вигляд $(-)Pb|PbSO_4||PbO_2 (+)$.

Напруга на клеммах працюючого акумулятора сягає величини 2,02,5В. У процесі експлуатації устрою електроліт витрачається, а системі накопичується осад. Коли концентрація активних іонів водню $[M^+]$ стає критичною для реакції катоді, акумулятор припиняє своєї роботи.

Б). >Зарядка чи відновлення хімічного потенціалу акумулятора на подальше його перетворення на електричну енергію. І тому акумулятор під'єднують зовнішнього джерела струму в такий спосіб, що клемі «анод» подається негативний полюс, а до клемі «катод» - позитивний. І тут на електродах під впливом зовнішнього напруги виникають зворотні процеси, відновлюють їх до початкового стану.

Металевий свинець відновлює поверхню електрода $(-): PbSO_4 + 2 Pb + SO_4^{2-}$;

>Образуючийся оксид свинцю IV заповнює пори свинцевим грати $(+): PbSO_4 + 2H_2O - 2 PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-}$.

Сумарна відновительна реакція: $2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$.

Визначити момент закінчення процесу зарядки акумулятора можна за появи пухирців газу її клеммами («кипіння»). Це з виникненням побічних процесів відновлення катионів водню і окислення води зі зростанням напруги за відновлення електроліту:

> $2H^+ + 2 H_2; 2H_2O - 4 O_2 + 2H_2$.

Коефіцієнт корисної дії акумулятора сягає 80% і робочий напруга тривалий час зберігає свою значення.

>ЕДС акумулятора то, можливо розрахована по рівнянню:

> $RT4(H^+) \cdot 2(SO_4^{2-})$

> $E = E^0 + \frac{RT}{n} \ln \frac{a_{Pb^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}}{a_{PbO_2} \cdot a_{H^+}^4}$ (тверді фази в Сравни. не

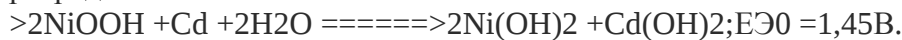
> $2F2(H_2O)$ враховуються).

Слід зазначити, що у акумуляторі не можна використовувати концентровану сірчану кислоту (> $H_2SO_4 > 30\%$), т.к. у своїй зменшується її електрична провідність і збільшується розчинність металевго свинцю. Свинцеві акумулятори широко використовують у автомобільний транспорт всіх типів, на телефонних і електричних станціях. Але через високої токсичності свинцю та її продуктів,

свинцеві акумулятори вимагають герметичною пакування й повної автоматизації процесів їх експлуатації.

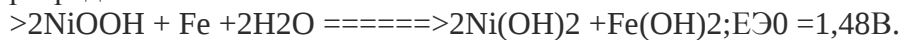
А) У лужних акумуляторах позитивний електрод виготовляється з нікелевої грати, просякнутої гелеобразним гідроксидом нікелю Ni(OH)_2 ; а негативний – з кадмію чи заліза. Іонним провідником служить 20-відсотковий розчин гідроксиду калію KOH . Сумарні токообразующіє і генеруючі реакції в акумуляторах мають вигляд:

розряд



заряд

розряд



заряд

До **гідностей** цих акумуляторів відносять великий термін їхньої служби (до 10 років) і високі механічну міцність, а до недоліків – невисокі ККД і робочий напруга. Щелочні акумулятори йдуть на харчування електрокар, навантажувачів, рудничних електровозів, апаратури зв'язку й електронної апаратури, радіоприймачів. Пригадаємо також, що кадмій є високотоксичним металом, що потребує дотримання правил безпеки при утилізації відпрацьованих пристроїв.

Останніми роками активно розробляються акумулятори злитиевим негативним електродом, неводним електролітом і позитивним електродом, що складається з оксидів V_2O_3 ; NiO ; CoO ; MnO_2 . Їх використовують в електронно-слаботоковій апаратурі.

3. Паливні елементи

Паливні елементи (електрохімічні генератори) — устрою, подібні гальванічному елементу, але відмінне від цього тим, що речовини для електрохімічної реакції подаються у нього ззовні, а продукти реакцій видаляються потім із нього, що дозволяє йому функціонувати безупинно. Слід зазначити, що розподіл елементів на гальванічні і акумулятори до певної міри умовне, бо окремі гальванічні елементи, наприклад лужні батарейки, піддаються підзарядки, але ефективність цього процесу вкрай низька.

На кшталт використовуваного електроліту хімічні джерела струму діляться на кислотні (наприклад свинцево-кислотний акумулятор, свинцево-плавиковий елемент), лужні (наприклад титано-кадмієвий елемент, нікель-цинковий акумулятор) і солоні (наприклад марганцево-магнієвий елемент, цинк-хлорний акумулятор).

А) Принцип дії

Якщо окислювач і відновитель зберігаються поза гальванічного елемента і під час роботи безупинно подаються до інертних електродів (графітовим стержням, яка бере участь в токообразующих реакціях, а є лише переносниками електронів), такий генератор може працювати тривалий час з їх постійним значенням вироблюваного напруги. У паливних елементах хімічна енергія відновлювача (палива) і окислювача, безупинно і роздільно поданих до електродів, безпосередньо перетворюється на електричну енергію. Удельная енергія паливного елемента (кількість вироблюваного електрики на 1 міль кілкости хімічної речовини) значно вища, ніж в гальванічного елемента.

Як паливо (відновлювача) в елементах використовуються рідкі чи газоподібні водень H_2 , метанол CH_3OH , метан CH_4 , а ролі окислювача – кисень O_2 з повітря. Електролітом служить розчин кислоти чи луги. Пристрій паливного елемента схематично представлено малюнку:

Малюнок: Схема устрою працюючого паливного елемента.

Якщо електролітом в паливному елементі є кислота, то системі проходять такі окисні й відновлювальні процеси:

на **аноді** (–): $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+$;

на **катоді** (+): $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, отже,

сумарна токообразующая реакція $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$.

Схема працюючого окислородно-водородного кислотного паливного елемента має вигляд: (–) $(\text{C})\text{H}_2 | 2\text{H}^+ || 2\text{H}_2\text{O} | \text{O}_2(\text{C}) (+)$.

Якщо ж електролітом в елементі є луг, то процеси кілька змінюються:

на **аноді** (–): $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$;

на **катоді** (+): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$, але сумарна токообразующая реакція залишається незмінною $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$.