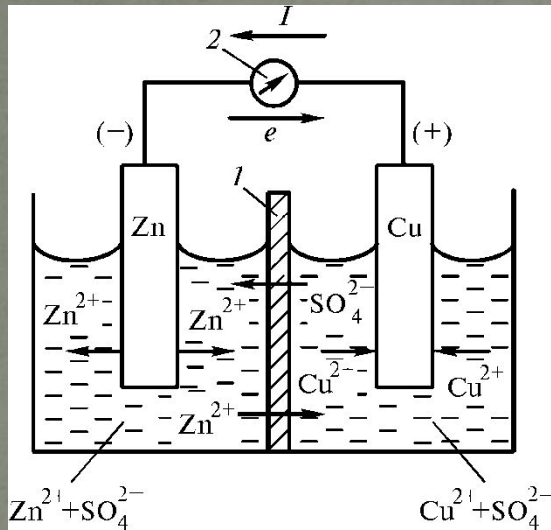


Гальванические элементы



V. Гальванические элементы. Элемент Даниэля – Якоби

Гальванический элемент (ГЭ) – это устройство, преобразующее энергию химической связи в электрическую. ГЭ состоит из двух электродов (полуэлементов). Один из электродов – *анод*, другой – *катод*.



Если гальванический элемент состоит из двух электродов, сильно отличающихся по значению потенциала, то анодом будет тот, у которого потенциал меньше.

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}}^0 > \varphi_{\text{Zn}^{2+}}^0$$

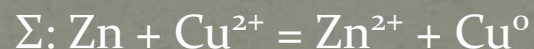
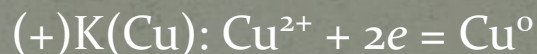
$$0,34 \text{ В} > -0,76 \text{ В}$$

Рис. 1. Гальванический элемент Даниэля—Якоби: 1 — пористая полупроницаемая перегородка; 2 — гальванометр.

В случае элемента Даниэля—Якоби цинк – *анод* (-), медь – *катод* (+).

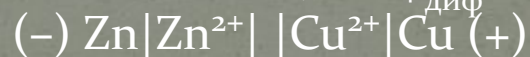
ВАЖНО! Независимо от того, осуществляется работа ГЭ или электролизера, на *аноде* ВСЕГДА протекает процесс окисления (отдача электронов), на *катоде* – процесс восстановления (прием электронов).

Для ГЭ Даниэля–Якоби уравнения электродных процессов и суммарной реакции будут выглядеть как:



Суммарную реакцию называют *токообразующей*.

Полупроницаемая перегородка (см. рис. 1) необходима для того, чтобы исключить перемешивание растворов, а также исключить непосредственное взаимодействие окислителя и восстановителя. На ее поверхности возникает дополнительный диффузионный потенциал $\varphi_{\text{диф}}$. Схема ГЭ Даниэля–Якоби:



Если соединительная проволока между пластинами будет не из меди или цинка, а из серебра, то возникают еще две границы. Если соприкасаются два металла, то скачек потенциала называют *контактным* ($\varphi_{\text{конт}}$).



Таким образом имеет место пять границ раздела и на каждой возникает скачек потенциала. Напряжение ГЭ – это сумма всех скачков потенциала:

$$U = \varphi_{\text{конт}} + \varphi_{\text{анод}} + \varphi_{\text{диф}} + \varphi_{\text{кат}} + \varphi_{\text{конт}}^*$$

Основной вклад вносят $\varphi_{\text{анод}}$ и $\varphi_{\text{кат}}$, поэтому на практике с помощью различных конструктивных решений пытаются избавиться от $\varphi_{\text{конт}}$ и $\varphi_{\text{диф}}$.

Чтобы избавиться от контактной разности потенциалов, электроды соединяют третьим металлом (на рис. 2 это Ag). В этом случае контактные потенциалы взаимно компенсируют друг друга.

$\varphi_{\text{диф}}$ возникает при контакте двух растворов, различающихся видом электролита или скоростью движения ионов. Чтобы избавиться от него, электроды разделяют в пространстве и соединяют специальным электрохимическим ключом – соевым мостиком (рис. 2). Это U-образная трубка, заполненная раствором хлорида калия или нитрата аммония. При использовании солевого мостика $\varphi_{\text{диф}}$ – бесконечно малая величина. В схеме солевой мостик обозначается ||. Тогда схема ГЭ:

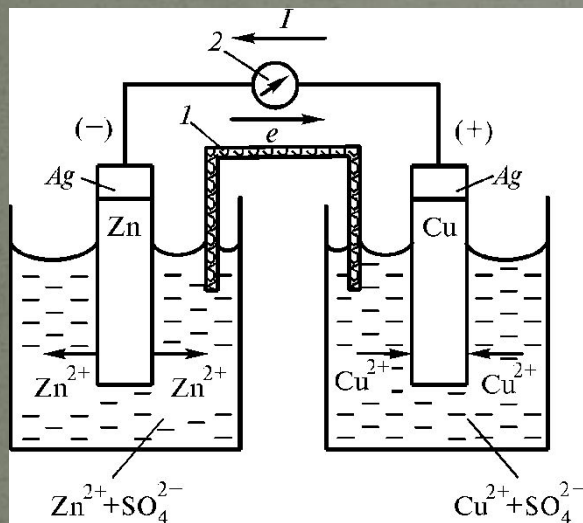


Рис. 2. Гальванический элемент Даниэля—Якоби с элиминированным диффузионным потенциалом: 1 — солевой мостик; 2 — гальванометр

VI. Работа гальванического элемента.

Классификация гальванических элементов

Главная характеристика ГЭ – это электродвижущая сила E (ЭДС), т.е. максимальное напряжение. Она рассчитывается как разность потенциала катода и анода. Для ГЭ Даниэля–Якоби:

При стандартных условиях:

$$E^{\circ} = \varphi_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}}^{\circ} - \varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}}^{\circ}$$

При равновесных условиях:

$$E = \varphi_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}} - \varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}}$$

В ГЭ осуществляется перенос зарядов: электронов во внешней цепи и ионов во внутренней цепи. На этот перенос требуется затратить работу:

$$W = ZFU$$

где Z – число электронов, принимающих участие в токообразующей реакции;
 F – 96500 Кл/моль (это заряд 1 моль-экв ионов).

Работа осуществляется за счет убыли энергии Гиббса:

$$W = -\Delta_r G$$

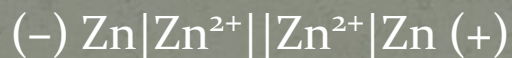
Если ГЭ находится в обратимом состоянии в изобарно-изотермических условиях, тогда

$$\Delta_r G = -ZFU$$

Для стандартного состояния: $\Delta_r G^\circ = -ZFE^\circ$

По характеру суммарного процесса, лежащего в основе работы, ГЭ подразделяются:

1. Химические (состоят из двух различных электродов. Например, элемент Даниэля - Якоби);
2. Концентрационные (состоят из двух одинаковых электродов, отличающихся либо активностью ионов, либо давлением газа, либо содержанием металла в амальгаме). Например, цинковый концентрационный элемент:



$$a_1 < a_2.$$

Анодом будет тот, у кого концентрация (активность) ионов меньше.

По наличию или отсутствию жидкостного соединения между растворами, гальванические элементы бывают:

1. С переносом (с диффузионной перегородкой);
2. Без переноса (с солевым мостиком)