



ГОУ ВПО «Донбасская Национальная академия строительства и архитектуры»,

кафедра «Прикладная химия»

Курс лекций по дисциплине «Химия»

для студентов 1 курса

Направление подготовки – 08.03.01 Строительство



# Лекция №11 «Гальванические элементы»



Составил:

Ташкинов Ю.А.

Макеевка, 2020



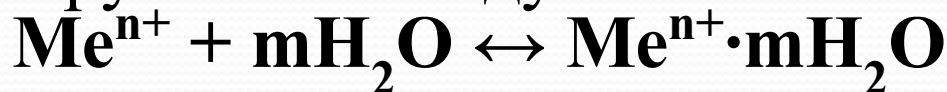
# Гальванический элемент

- Устройство, состоящее из двух электродов, дающее возможность получать электрический ток в результате химической реакции

В кристалле металла существует равновесие:



При погружении в воду:



Суммарное уравнение этих процессов:





—	—	+		
—	—	+	+	
—	—	+		+
—	—	+	+	
—	—	+		+
—	—	+	+	
Металл	Раствор			

Раствор заряжается положительно.

Металл заряжается отрицательно.

Пластина металла притягивает из раствора положительно заряженные ионы металла и удерживает их вблизи его поверхности.

На границе металл – раствор образуется двойной электрический слой. Возникновение которого характеризуется электродным (ОВР) потенциалом:

*$E_{Me^{n+}/Me}$  или  $E_{окисл/восст}$ .*

Потенциал, измеренный в стандартных условиях ( $t=25^{\circ}C$ ,  $c=1$  моль/л, для газообразных веществ  $p=101,3$  кПа) называется стандартным потенциалом и обозначается  $E^{\circ}$ .



# Стандартные электродные потенциалы ( $E^{\circ}$ ) некоторых металлов (ряд напряжений)

Электрод	$E^{\circ}$ , В	Электрод	$E^{\circ}$ , В
$\text{Li}^+/\text{Li}$	-3,045	$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	-0,403
$\text{Rb}^+/\text{Rb}$	-2,925	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}$	-0,277
$\text{K}^+/\text{K}$	-2,924	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	-0,25
$\text{Cs}^+/\text{Cs}$	-2,923	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	-0,136
$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}$	-2,90	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	-0,127
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	-2,87	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$	-0,037
$\text{Na}^+/\text{Na}$	-2,714	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	-0,000
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	-2,37	$\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}$	+0,20
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	-1,70	$\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}$	+0,215
$\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}$	-1,603	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	+0,34
$\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}$	-1,58	$\text{Cu}^+/\text{Cu}$	+0,52
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$	-1,18	$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	+0,79
$\text{V}^{2+}/\text{V}$	-1,18	$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	+0,80
$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$	-0,913	$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$	+0,85
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	-0,763	$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$	+1,19
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$	-0,74	$\text{Au}^{3+}/\text{Au}$	+1,50
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	-0,44	$\text{Au}^+/\text{Au}$	+1,70



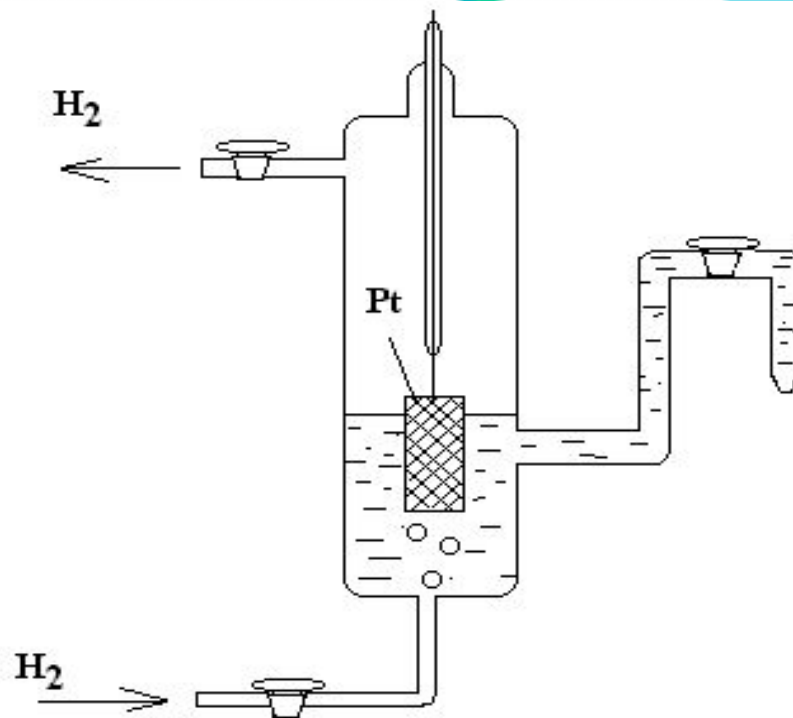
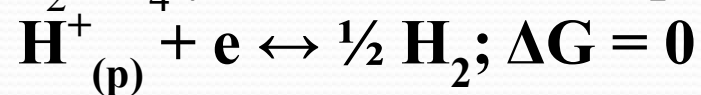


Схема водородного электрода

На границе Pt – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> устанавливается равновесие:







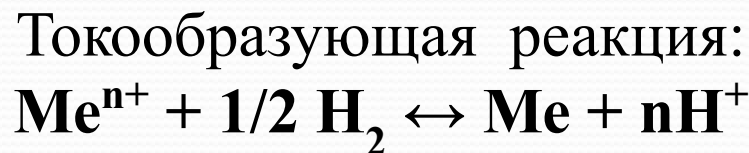
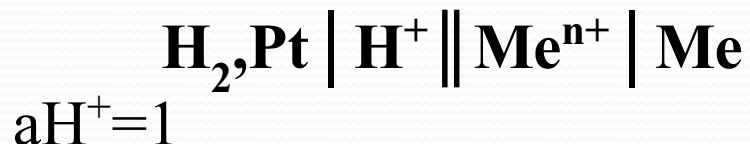
Величина потенциала водородного электрода зависит от давления и рН среды.

$$E_{\text{H}^+/\text{H}} = -0,0295 \lg p_{\text{H}_2} - 0,059\text{pH}.$$

С увеличением давления и рН среды электродный потенциал уменьшается.

$$E^0_{\text{H}_2} = 0\text{В}.$$

Относительно водородного электрода померены потенциалы всех металлов.





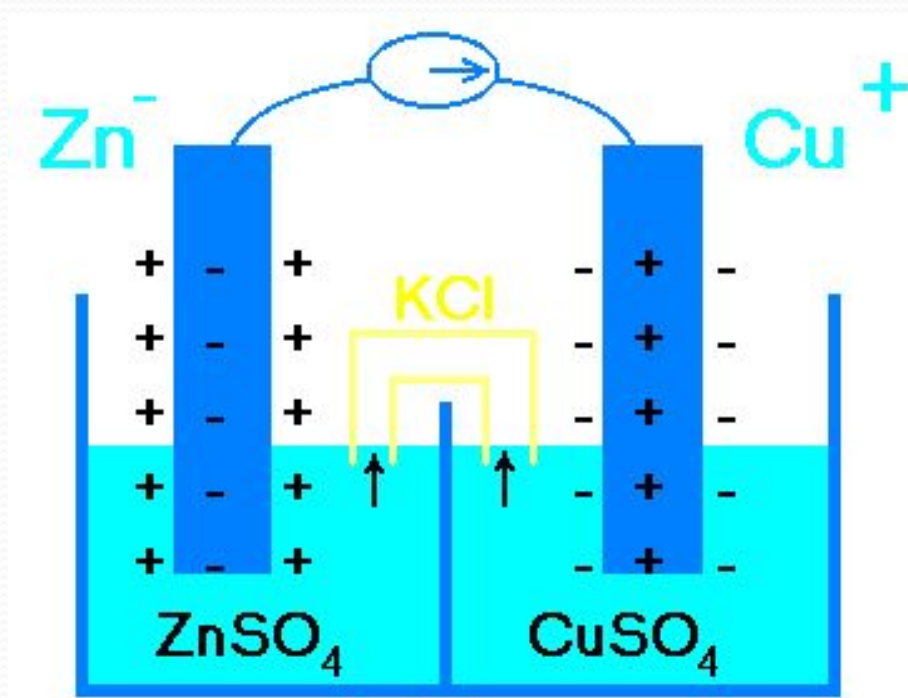
- Проводники первого рода — это, как правило, металлы, проводники второго рода — электролиты. Перенос заряда через границу раздела фаз (электрический ток) в электроде осуществляется за счет электрохимической реакции.
- *Между* фазами электрода возникает некий определенный скачек потенциала, называемый электродным потенциалом, величина которого обусловлена природой составляющих его компонентов, их концентрациями и значениями внешних термодинамических параметров.



- При протекании термодинамических процессов, участниками которых являются ионы, кроме механической работы совершается еще и электрическая работа, связанная с переносом заряженных частиц.
- Таким образом, в системах состоящих из проводников первого рода (обладающих электронной проводимостью), находящихся в контакте с проводниками второго рода (обладающих ионной проводимостью), происходит взаимное превращение химической и электрической форм энергий.

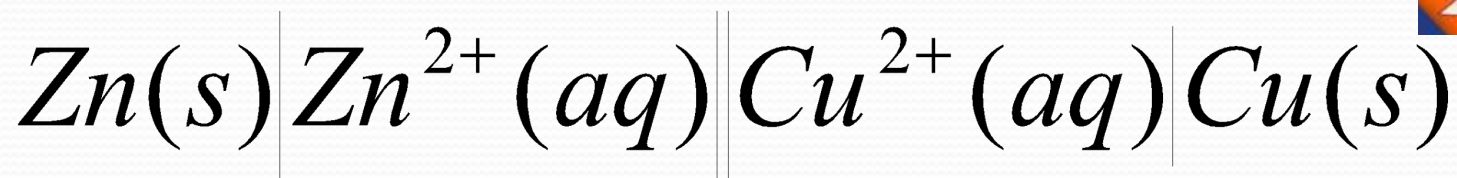


# Цинк-медный гальванический элемент Якоби-Даниэля



- Катод (Cu):  
$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cu}^{\circ}$$
- Анод (Zn):  
$$\text{Zn}^{\circ} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$$





Анод

Полупроницаемая  
перегородка

Катод





# Электродные потенциалы

Величины стандартных электродных потенциалов  $E^{\circ}$  приведены в таблицах и характеризуют окислительные и восстановительные свойства соединений:

**чем положительнее величина  $E^{\circ}$ , тем сильнее окислительные свойства, и чем отрицательнее значение  $E^{\circ}$ , тем сильнее восстановительные свойства.**

Например, для  $F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$   $E^{\circ} = 2,87$  вольт ( $F_2$  - сильный окислитель), а для  $Na^+ + 1e^- \rightleftharpoons Na^{\circ}$   $E^{\circ} = -2,71$  вольт ( $Na$  - сильный восстановитель)

Процесс всегда записывается для реакций восстановления.





ЭДС зависит от:

- Положения металлов в ряду напряжений
- Соотношения ионов взятых растворов.

При работе этого элемента протекают процессы:

- 1) Реакция окисления. Процессы окисления в электрохимии называются анодными, а электроды, на которых идут процессы окисления, называются анодами.
- 2) Реакция восстановления. Процессы восстановления в электрохимии называются катодными, а электроды, на которых идет восстановление, называются катодами.
- 3) Движение электронов во внешней цепи.
- 4) Движение ионов в растворе : анионов к аноду, а катионов к катоду.





# Уравнение Нернста



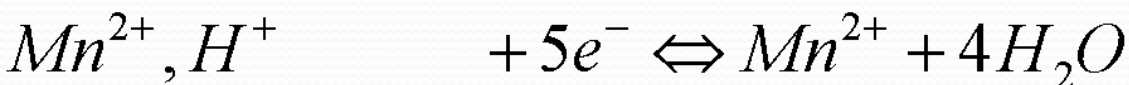
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2.3RT}{zF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$Zn / Zn^{2+} \quad Zn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Zn \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{2} \lg [Zn^{2+}]$$

$$Ag / Ag^+ \quad Ag^+ + e^- \Leftrightarrow Ag \quad \varphi = \varphi^0 + 0.059 \lg [Ag^+]$$

$$Pt / Fe^{2+}, Fe^{3+} \quad Fe^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+} \quad \varphi = \varphi^0 + 0.059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$Pt / MnO_4^-, \quad MnO_4^- + 8H^+ + \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$







## Электродный потенциал рассчитывается:

1) Условия:  $T \neq 25^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{Me}^{n+}} \neq 1$  моль/л:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad \text{- уравнение Нернста}$$

2) Условия:  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{Me}^{n+}} \neq 1$  моль/л:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

3) Условия:  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{Me}^{n+}} = 1$  моль/л:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$$

Для разбавленных растворов  $a_{\text{Me}^{n+}} = C_{\text{Me}^{n+}}$ .



# Классификация электродов

- Электроды нулевого рода (окислительно-восстановительные электроды)
- Окислитель и восстановитель, как правило, находятся в растворе, а фаза проводника первого рода выполнена из инертного материала (например, Pt), которая выступает в качестве контакта и не участвует в электрохимической реакции. Примеры,
  - $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \square \text{Pt}$ ;
  - $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{H}^+(\text{aq}) \square \text{Pt}$   
(хингидронный электрод).



- Электроды первого рода
- 1. Металл, погруженный в раствор, содержащий ионы этого металла  
 $M^{z+}(p-p) \rightleftharpoons M(t)$ .
- 2. Неметалл, погруженный в раствор, содержащий ионы этого неметалла  
 $A^{z-}(p-p) \rightleftharpoons A(t)$ .
- Металлическая фаза может быть выполнена не только из чистого вещества, но представлять собой сплав (раствор). Например, амальгамные электроды (амальгама — раствор металла в ртути)  
 $M^{z+}(p-p) \rightleftharpoons M(p-p \text{ в Hg})$ .

$$\varphi = \varphi_{M^{z+}, M}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}}$$

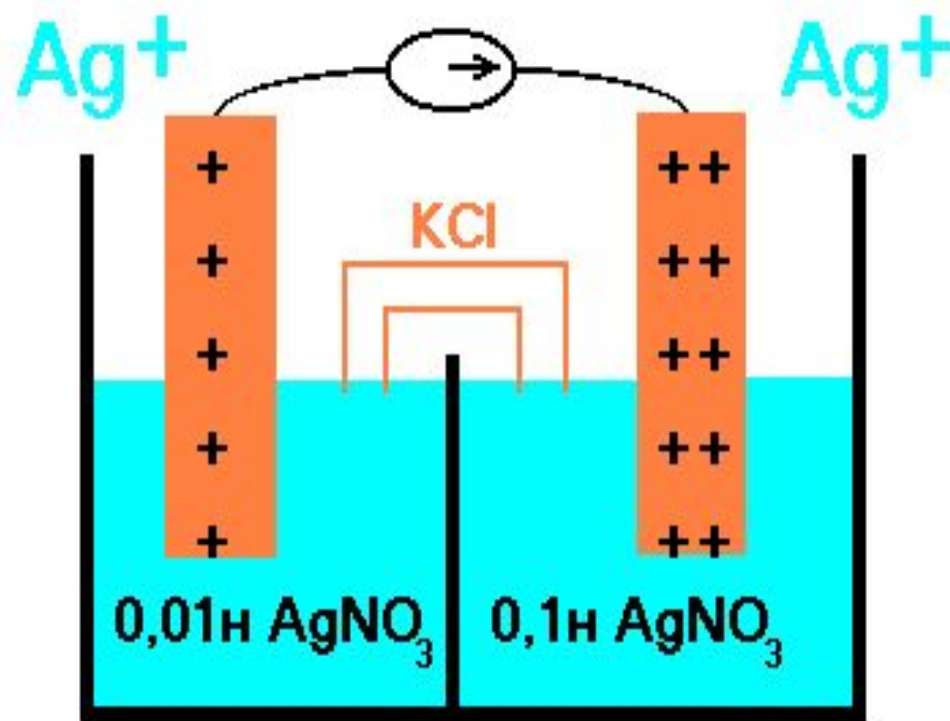


- Электроды второго рода
- Металл (А), погруженный в раствор, содержащий насыщенное соединение (малорастворимое или комплексное) иона этого металла (А<sup>+</sup>) и избытка аниона (В<sup>-</sup>). Таким образом, электрод второго рода обратим относительно аниона (т. е. его потенциал зависит от концентрации этого аниона).
- В-(р-р) □ АВ(т) □ А(т)
- АВ(т) + е<sup>-</sup> = А(т) + В-(р-р).

$$\varphi_2 = \varphi_{\text{В}^-, \text{АВ}, \text{А}}^{\square} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{АВ}}}{a_{\text{А}} a_{\text{В}^-}} = \varphi_{\text{В}^-, \text{АВ}, \text{А}}^{\square} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{В}^-}$$

Например, Cl<sup>-</sup>(aq) □ AgCl □ Ag — хлоридсеребряный электрод

# Концентрационный гальванический элемент



- Гальванический элемент, состоящий из одинаковых полуэлементов, различающихся только концентрациями растворенного вещества

- Анод:

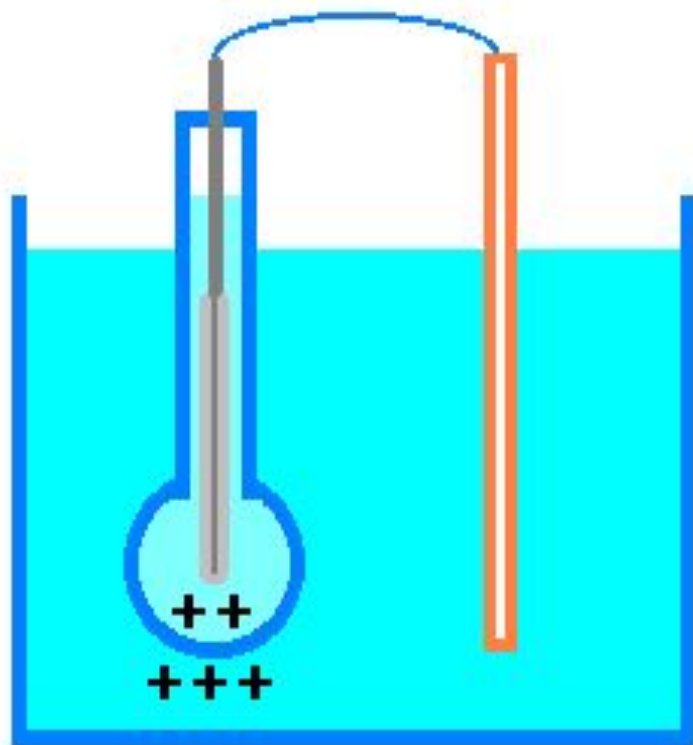


- Катод:





# Стеклянный электрод



Плюсы:

- Быстро устанавливается потенциал
- $pH = -2 - 12$ ;  $T = 0 - 100^{\circ}C$
- Можно применять в агрессивных средах (кроме HF)

Минусы:

- Хрупкость
- Большое внутреннее сопротивление





## Топливные элементы



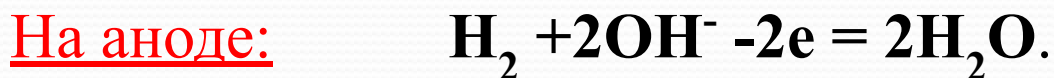
Топливный элемент - окислитель и восстановитель хранятся вне элемента и в процессе работы подаются к электродам, которые не расходуются, элемент может работать длительное время.

Удельная энергия топливного элемента значительно выше энергии гальванических элементов.

Кислородно-водородной топливный элемент с щелочным электролитом:



M – проводник 1-го рода, играющий роль катализатора электродного процесса и токоотвода.





## Аккумуляторы

Аккумуляторы - устройства, в которых электрическая энергия превращается в химическую, а химическая – снова в электрическую.

Процесс накопления химической энергии – это заряд аккумулятора, процесс превращения химической энергии в электрическую – разряд аккумулятора.

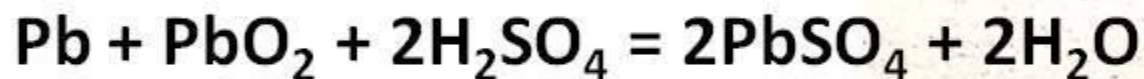
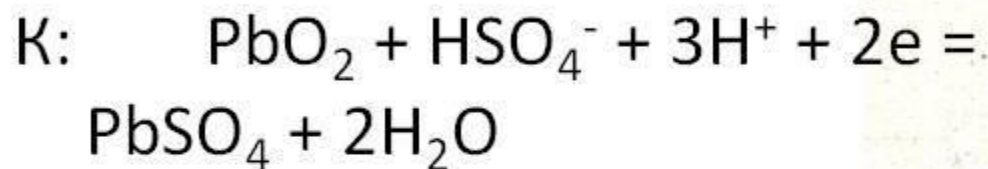
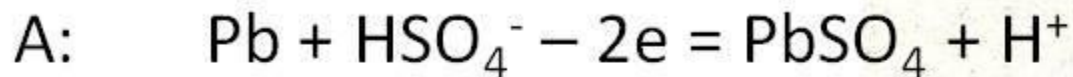
При заряде аккумулятор работает как электролизер, при разрядке – как ГЭ.

Процессы зарядки и разрядки осуществляются многократно





# Свинцовый аккумулятор



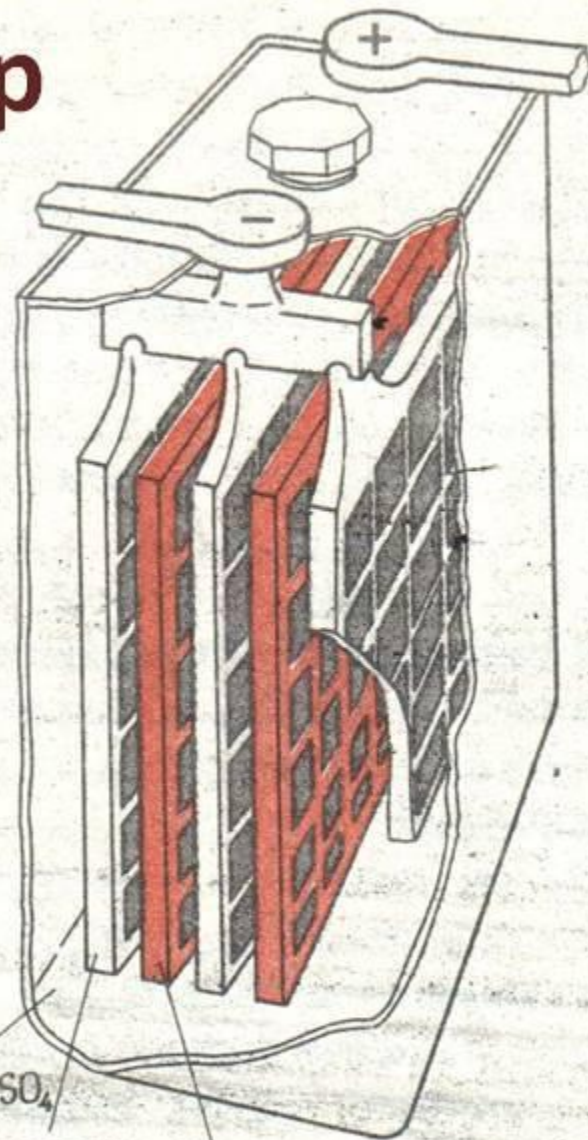
$U = 12 \text{ В}$

(6 элементов по 2 В)

Электролит –  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Катод –  $\text{PbO}_2$

Анод – губчатый  $\text{Pb}$



Электролит  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Свинцовая решетка,  
заполненная губчатым  
свинцом (анод)

Свинцовая решетка,  
заполненная  $\text{PbO}_2$   
(катод)



Спасибо за  
внимание

