



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



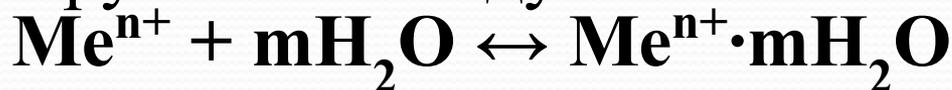
Гальванический элемент

- 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° .



Стандартные электродные потенциалы (E°) некоторых металлов (ряд напряжений)

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



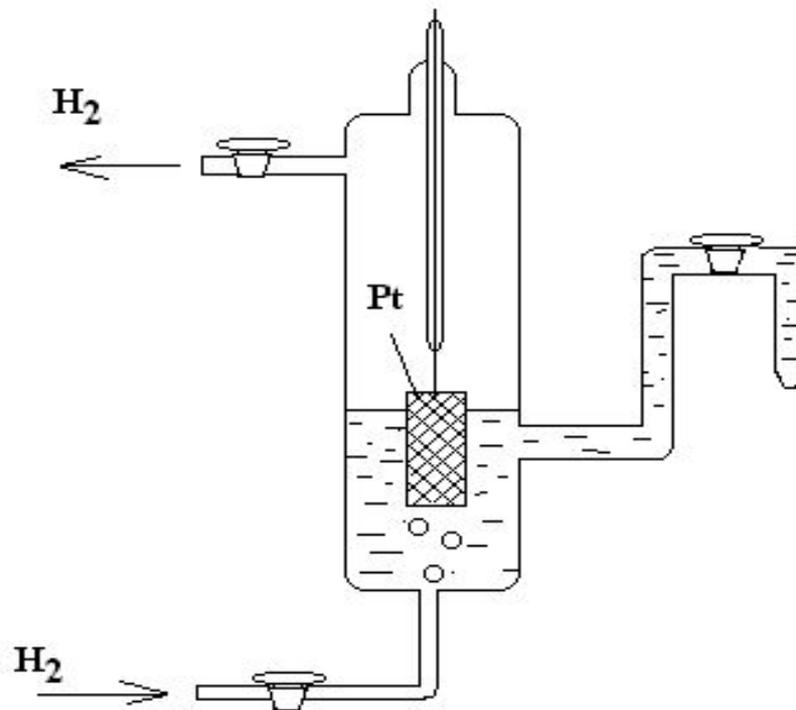
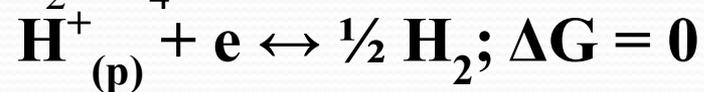


Схема водородного электрода

На границе Pt – H₂SO₄ устанавливается равновесие:





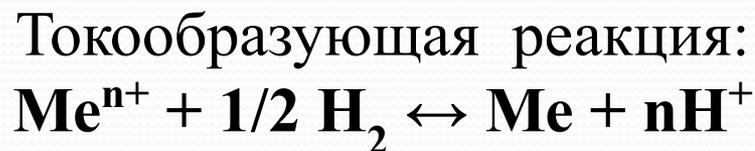
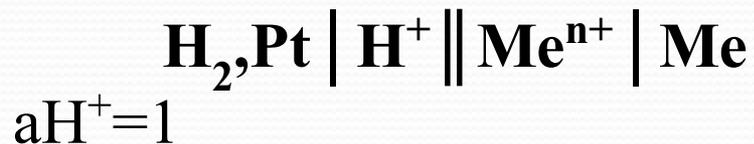
Величина потенциала водородного электрода зависит от давления и рН среды.

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

С увеличением давления и рН среды электродный потенциал уменьшается.

$$E^0_{\text{H}_2} = 0\text{В}.$$

Относительно водородного электрода померены потенциалы всех металлов.



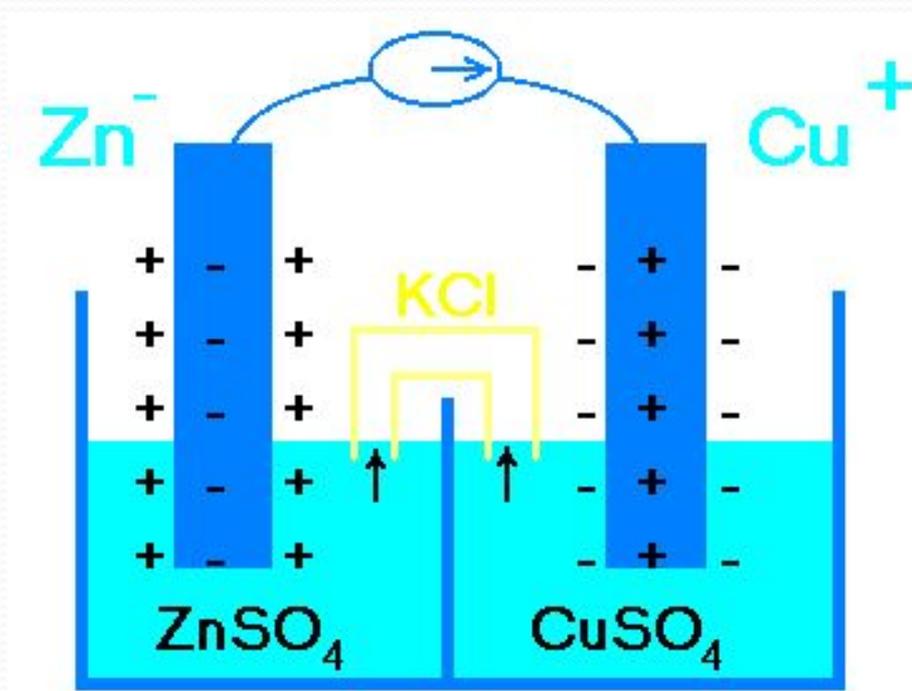


- Проводники первого рода — это, как правило, металлы, проводники второго рода — электролиты. Перенос заряда через границу раздела фаз (электрический ток) в электроде осуществляется за счет электрохимической реакции.
- *Между* фазами электрода возникает некий определенный скачек потенциала, называемый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



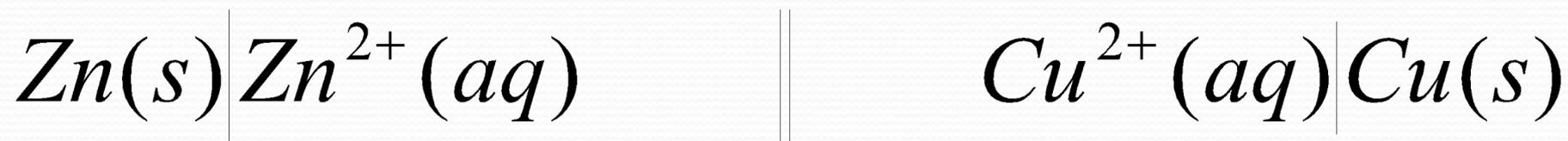
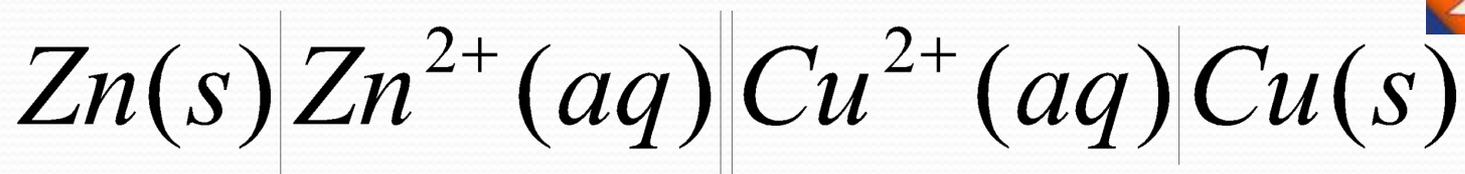
- При протекании термодинамических процессов, участниками которых являются ионы, кроме механической работы совершается еще и электрическая работа, связанная с переносом заряженных частиц.
- Таким образом, в системах состоящих из проводников первого рода (обладающих электронной проводимостью), находящихся 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° приведены в таблицах и характеризуют окислительные и восстановительные свойства соединений:

чем положительнее величина E° , тем сильнее окислительные свойства, и чем отрицательнее значение E° , 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



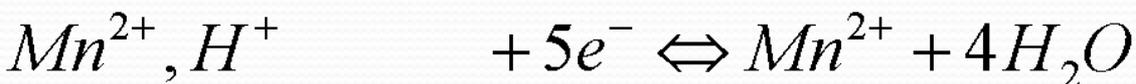
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2.3RT}{zF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

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

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

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

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





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)
 $M^{z+}(p-p) \rightleftharpoons M(p-p \text{ в Hg})$.

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

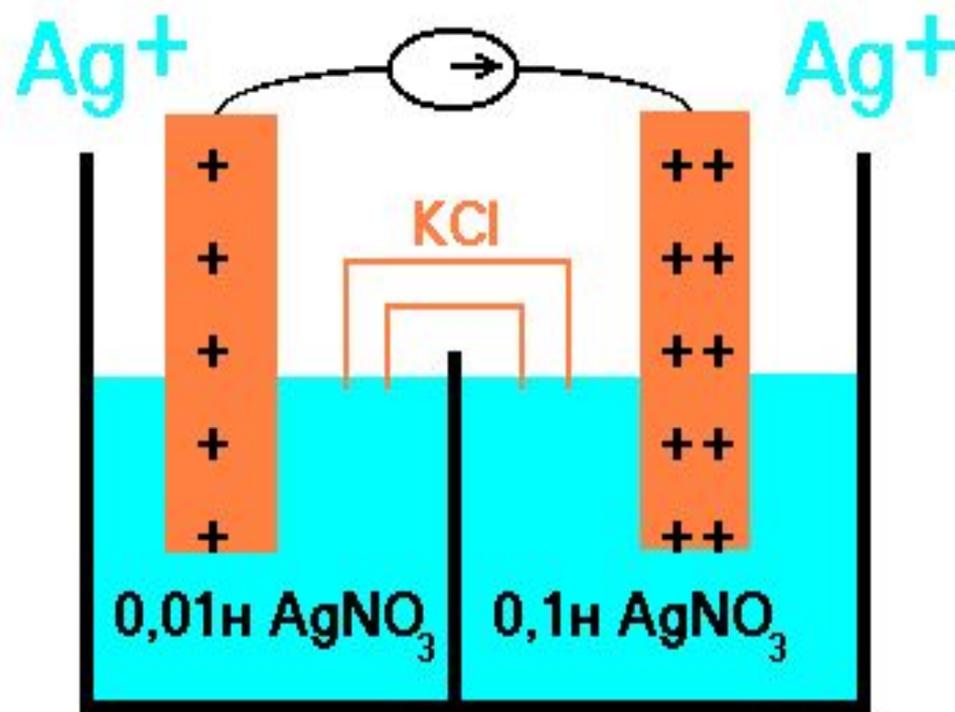


- Электроды второго рода
- Металл (А), погруженный в раствор, содержащий насыщенное соединение (малорастворимое или комплексное) иона этого металла (А⁺) и избытка аниона (В⁻). Таким образом, электрод второго рода обратим относительно аниона (т. е. его потенциал зависит от концентрации этого аниона).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

Концентрационный гальванический элемент



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

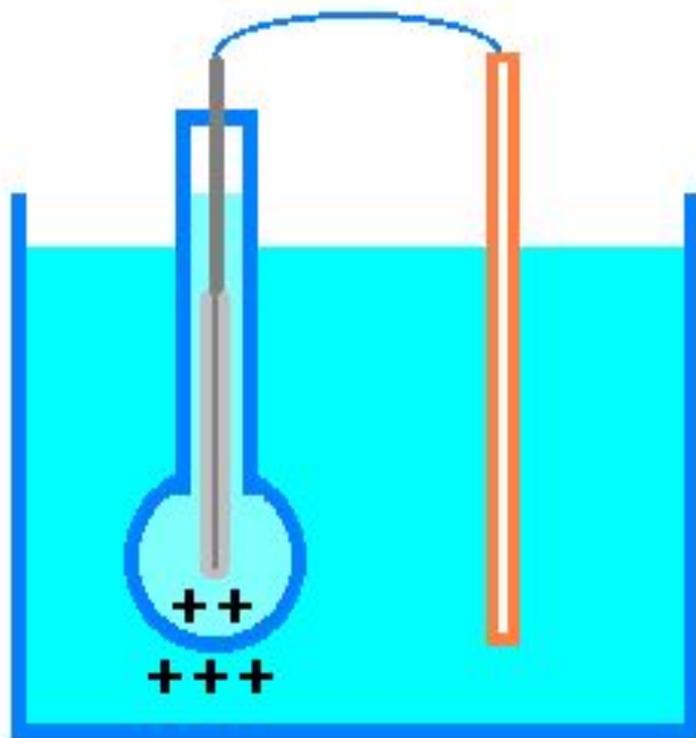
- Анод:



- Катод:



Стекло́нный 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



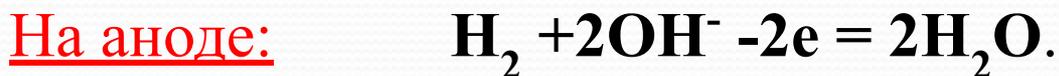
Топливный элемент - окислитель и восстановитель хранятся вне элемента и в процессе работы подаются к электродам, которые не расходуются, элемент может работать длительное время.

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.

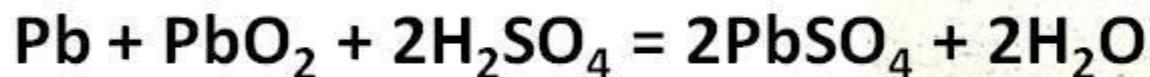
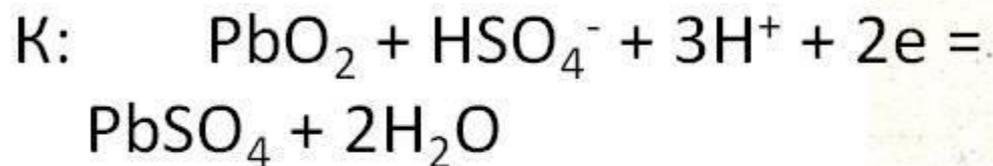
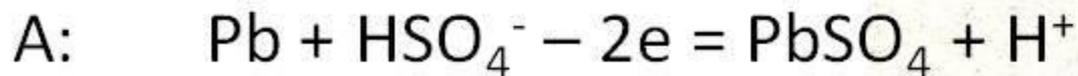
Процесс накопления химической энергии – это заряд аккумулятора, процесс превращения химической энергии в электрическую – разряд аккумулятора.

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

Процессы зарядки и разрядки осуществляются многократно



Свинцовый аккумулятор



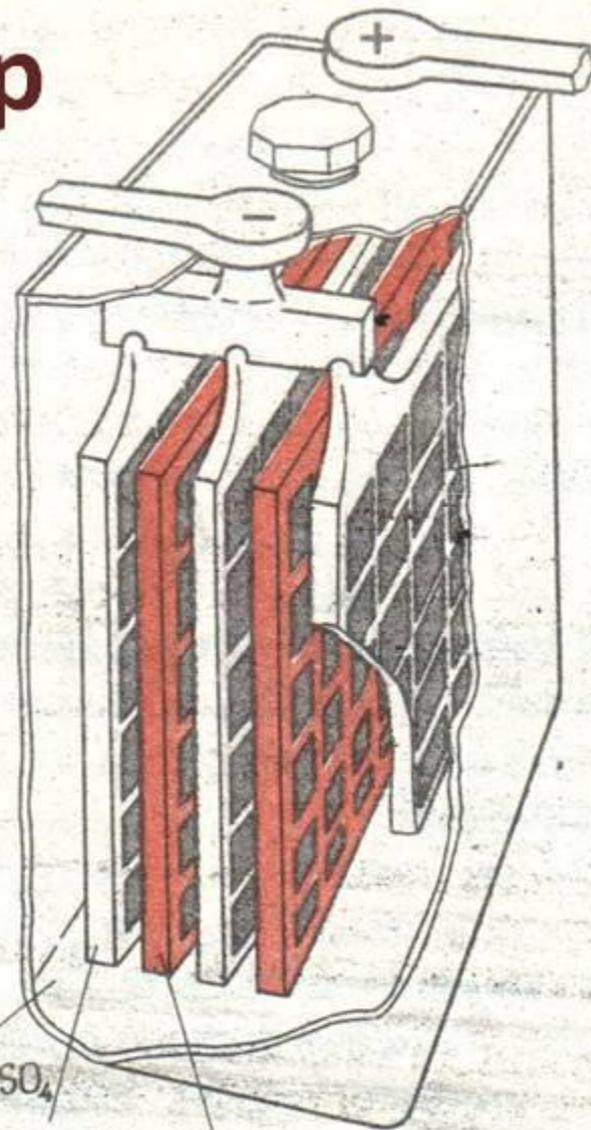
$U = 12 \text{ В}$

(6 элементов по 2 В)

Электролит – H_2SO_4

Катод – PbO_2

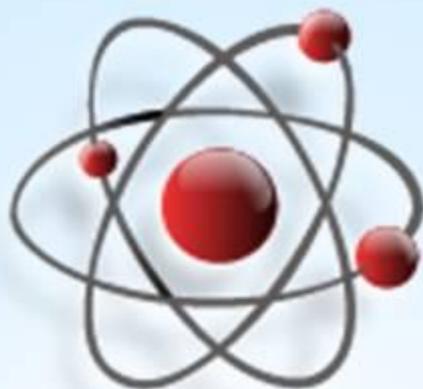
Анод – губчатый Pb



Электролит H_2SO_4

Свинцовая решетка,
заполненная губчатым
свинцом (анод)

Свинцовая решетка,
заполненная PbO_2
(катод)



Спасибо за
внимание

