

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ.

В кристалле металла существует равновесие:

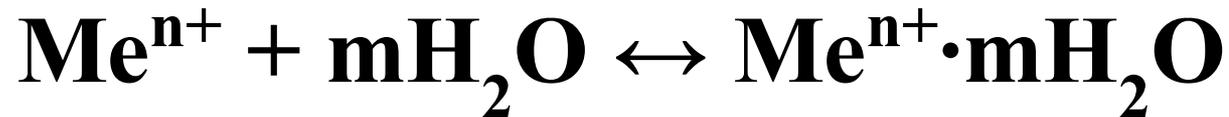


Металл

ион

электроны

При погружении в воду:



Ион

гидратир. ион

Суммарное уравнение этих процессов:



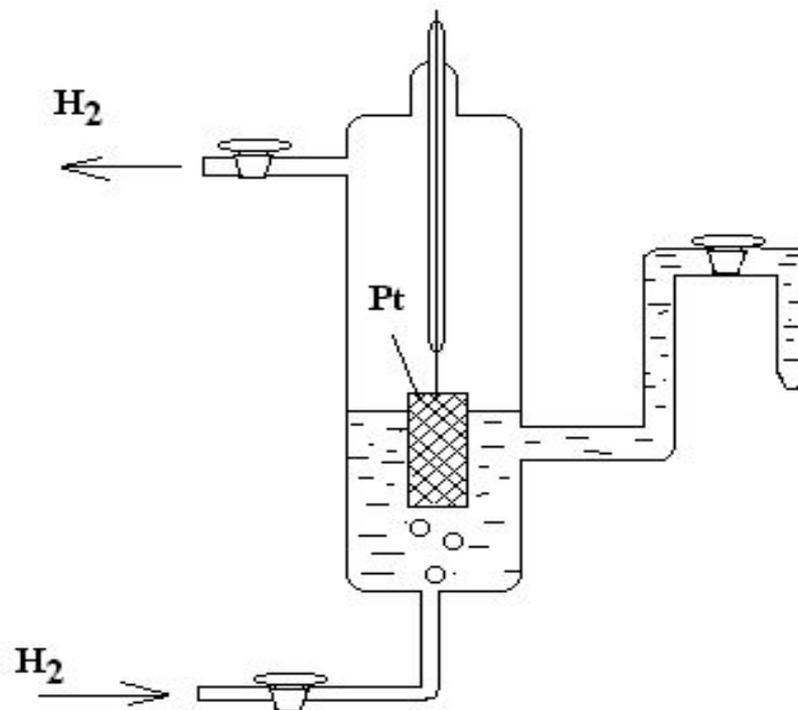
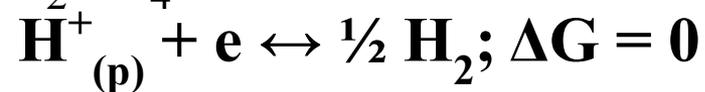


Схема водородного электрода

На границе Pt – H₂SO₄ устанавливается равновесие:



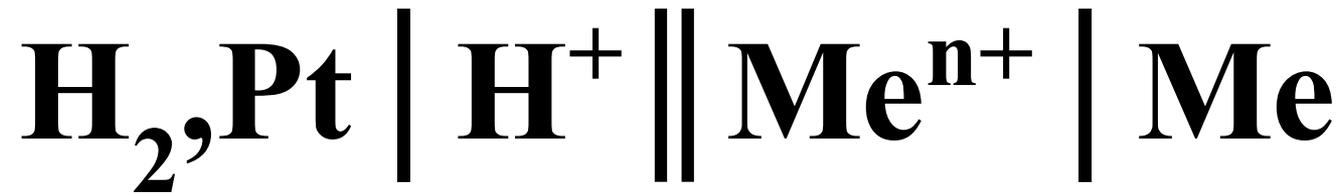
Величина потенциала водородного электрода зависит от давления и рН среды.

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

С увеличением давления и рН среды электродный потенциал уменьшается.

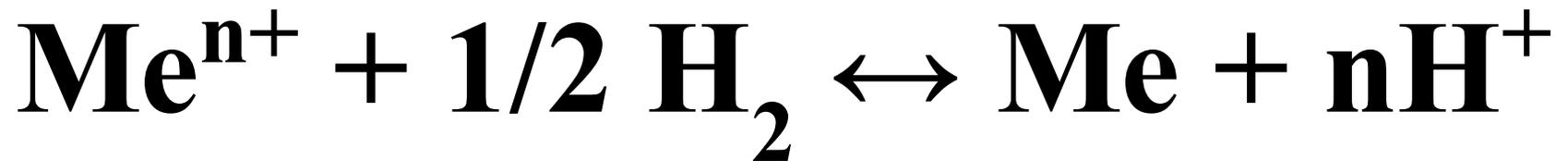
$$E^0_{\text{H}_2} = 0\text{В}.$$

Относительно водородного электрода померены потенциалы всех металлов.



$$a_{\text{H}^+} = 1$$

Токообразующая реакция:



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

Выводы из электро-химического ряда напряжений металла

- 1) Чем левее в ряду стоит металл, тем он активнее, тем легче отдает электроны, тем труднее его ионы принимают электроны, т.е. восстанавливаются.
- 2) Каждый металл вытесняет все следующие за ним в ряду металлы из растворов их солей. (кроме металлов левее магния, т.к. они сначала взаимодействуют с водой, вытесняя водород).
- 3) металлы, левее водорода, вытесняют водород из кислот не окислителей (HCl , CH_3COOH , $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})$ и др.).
- 4) металлы, после водорода не могут вытеснять водород из кислот не окислителей.

Устройства, которые превращают химическую энергию ОВР в электрическую называются гальваническим элементом.

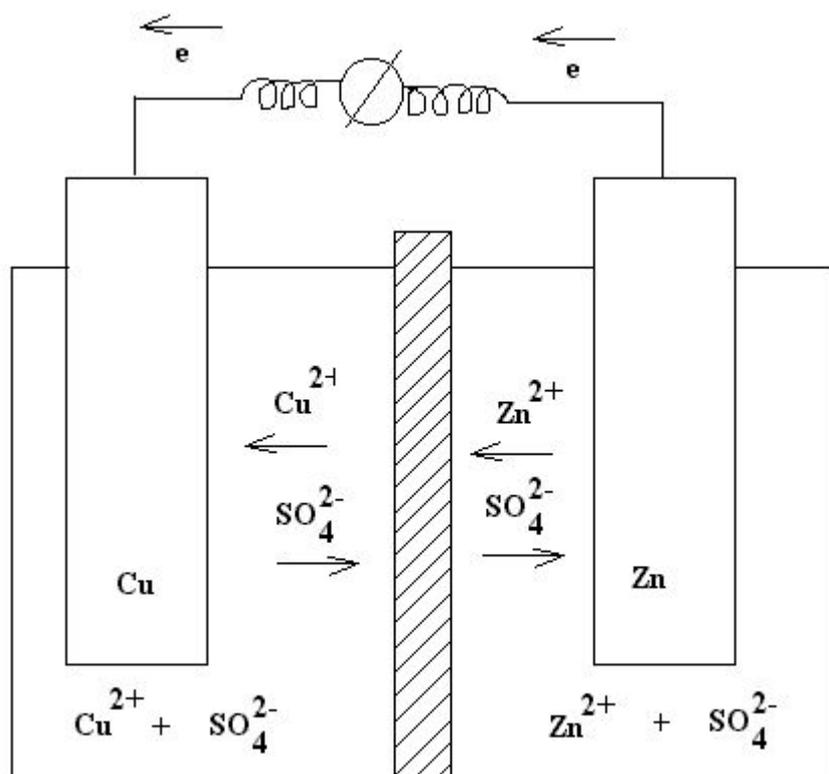
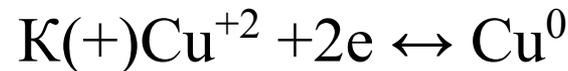
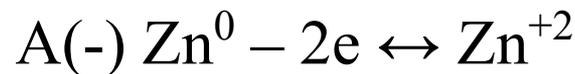


Схема гальванического элемента Даниэля Якоби.

$$E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} < E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

Цинк-анод, медь-катод



Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента называется электродвижущей силой (ЭДС) элемента.

$$\varepsilon = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$$

Стандартной называется ЭДС элемента, если парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции равны 1 или активности исходных веществ и продуктов реакций равны 1.

Максимальная работа ГЭ: $W_{\text{м.р}} = nFE$.

Максимальная полезная работа: $W_{\text{м.п.р}} = -\Delta G$.

$W_{\text{м.р}} = W_{\text{м.п.р}}$, поэтому $\Delta G = -nFE$

Равновесные потенциалы электродов могут быть определены в условиях отсутствия в цепи тока. При прохождении электрического тока потенциал электродов изменяется.

Изменение потенциала электрода при прохождении тока называется поляризацией:

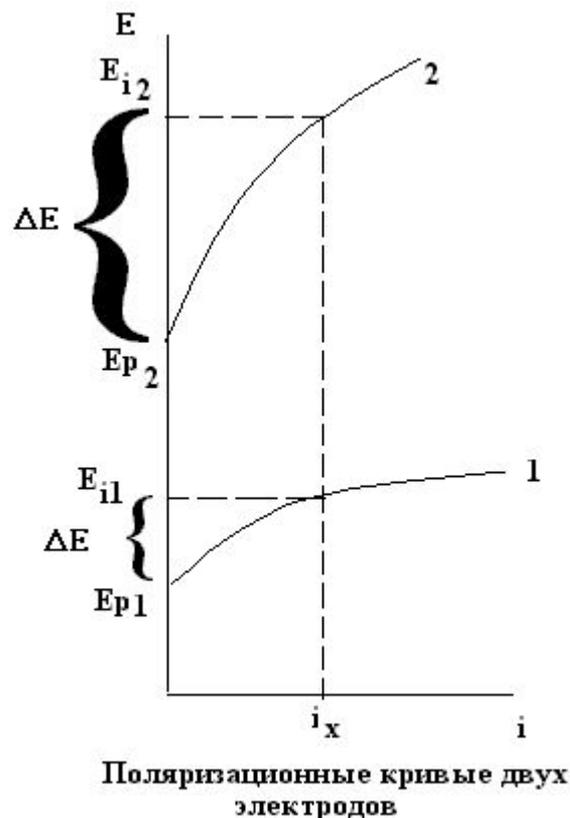
$$\Delta E = E_i - E_p$$

В зависимости от площади электрода при одном и том же потенциале могут быть разные токи.

Отношение тока I к площади электрода называется плотностью тока i :

$$i = I/S.$$

Графическая зависимость потенциала от плотности тока называется поляризационной кривой.



Величину поляризации электрода можно определить по разности между потенциалом при прохождении тока E_i и равновесным потенциалом E_p .

Для получения большего тока необходимо большее отклонение потенциала от его равновесного значения. Т.о. скорость электрохимической реакции можно увеличивать увеличением поляризации.

Поляризация тем выше, чем больше плотность тока.

Электрохимические реакции протекают в три стадии:

- а) подвод реагентов к электроду;
- б) электрохимическая реакция;
- в) отвод продуктов реакции от электрода

Изменение потенциала электрода, вследствие изменения концентрации реагентов в при электродном слое при прохождении тока называется концентрационной поляризацией.

Изменение концентрации реагентов вызывает замедленность подвода реагентов к электроду или отвода продуктов реакции от электрода.

С увеличением плотности тока увеличивается концентрационная поляризация.

$$E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}} \right) \quad i_{\text{пр}} = nFC_v D / \delta$$

Концентрационная поляризация уменьшается с увеличением коэффициента диффузии и концентрации реагента и уменьшении толщины диффузионного слоя.

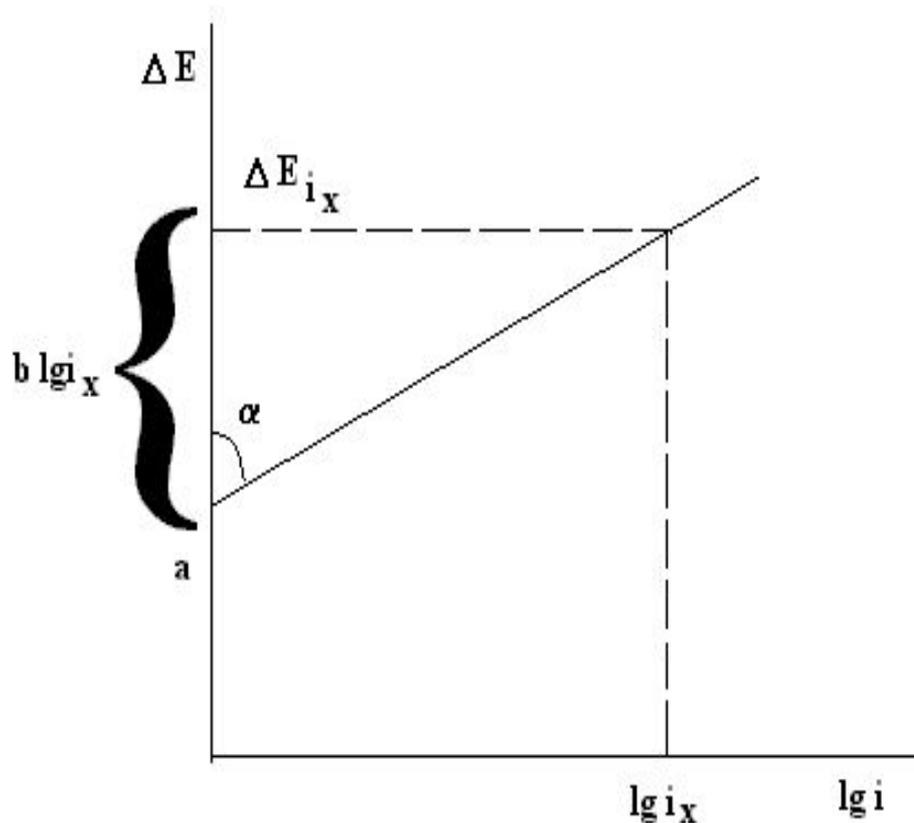
Изменение потенциала, обусловленное замедленностью электрохимической стадии называется электрохимической поляризацией или перенапряжением.

Скорость электрохимической реакции увеличивается с увеличением температуры и использованием катализаторов, т.к. снижается энергия активации.

Связь между перенапряжением $\Delta E_{эл}$ и плотностью тока: $\Delta E_{эл} = a + b \lg i$, где a и b – константы.

b зависит от природы реакции и температуры (при 298 К обычно имеет значение 0,03 – 0,15; чаще 0,10 – 0,12).

a - зависит от природы реакции, материала электрода, состава раствора и температуры.



Зависимость электрохимической поляризации электродов от $\lg i$

b - tg угла наклона прямой.

a и b определяют из графиков зависимости поляризации от логарифма плотности тока.

Снижается перенапряжение применением электродов-катализаторов, увеличением температуры, концентрации реагентов. Перенапряжение не зависит от перемешивания раствора.

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ

Гальванический первичный элемент - устройство для прямого преобразования химической энергии заключенных в них реагентов в электрическую.

Реагенты (окислитель и восстановитель) входят непосредственно в состав гальванического элемента и расходуются в процессе работы. Является источником тока одноразового действия.

Характеристики ГЭ:

- 1) **Напряжение элемента** меньше ЭДС из-за поляризации электродов и омических потерь. При увеличении плотности тока U уменьшается.
- 2) **ЭДС**. При уменьшении концентрации реагентов ЭДС уменьшается.
- 3) **Емкость элемента** – это количество электричества, которое источник тока отдает при разрядке. При увеличении тока разряда и уменьшении температуры емкость элемента уменьшается.
- 4) **Энергия элемента** равна произведению его емкости на напряжение. Увеличивается с увеличением количества реагентов, запасенных в элементе, увеличением температуры, уменьшением тока разряда.
- 5) **Удельная энергия**- энергия, отнесенная к единице массы или объёма элемента. При увеличении тока удельная энергия элемента уменьшается.
- 6) **Сохранимость** - срок хранения элементов, в течение которого его характеристики остаются в заданных пределах. С увеличением температуры сохранимость уменьшается.

Пример гальванического элемента

Сухой марганцево-цинкового элемент:



На аноде:

анодное окисление цинка

На катоде:

Mn (IV) восстанавливается до Mn(III).

Токообразующая реакция:



Топливные элементы

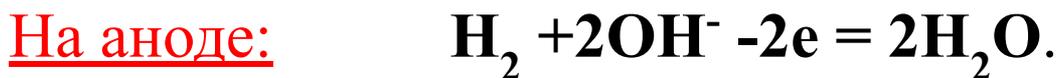
Топливный элемент - окислитель и восстановитель хранятся вне элемента и в процессе работы подаются к электродам, которые не расходуются, элемент может работать длительное время.

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.



Свойства топливных элементов

Топливные элементы имеют ЭДС=1,0 – 1,5 В.

Напряжение меньше ЭДС. Снижение поляризации топливного элемента достигается применением катализаторов, увеличением поверхности электродов, повышением температуры и концентрации (или давления) реагентов.

В отличие от ГЭ топливные могут работать без вспомогательных устройств. Для увеличения напряжения топливные элементы соединяются в батареи.

Установку состоящую из батарей топливных элементов, систем хранения, обработки и подвода топлива и окислителя, отвода продуктов реакции, поддержания и регулирования температуры в элементах, а также преобразования тока и напряжения, называют электрохимической энергоустановкой.

Эти установки преобразуют химическую энергию в электрическую и имеют более высокий КПД по сравнению с тепловыми машинами, меньше загрязняют окружающую среду.

Аккумуляторы

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

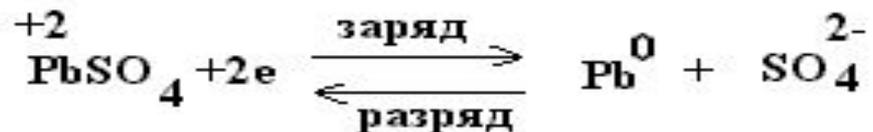
Процесс накопления химической энергии – это заряд аккумулятора, процесс превращения химической энергии в электрическую – разряд аккумулятора.

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

Процессы зарядки и разрядки осуществляются многократно

Схема работы свинцового аккумулятора:

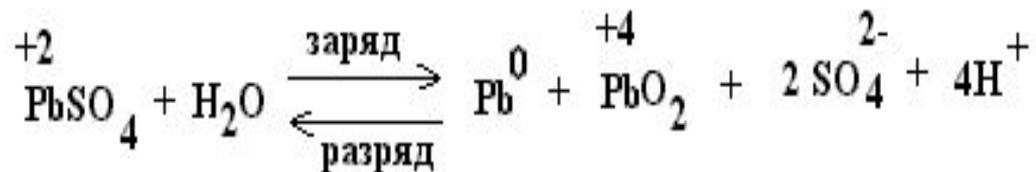
На аноде:



На катоде:



Суммарная реакция:



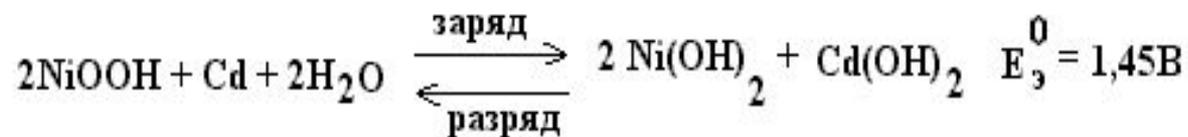
Достоинства: высокий КПД, высокую ЭДС и малое её изменением при разрядке.

Недостатки: большая удельная энергия, саморазряд аккумулятора при хранении и малых срок службы.

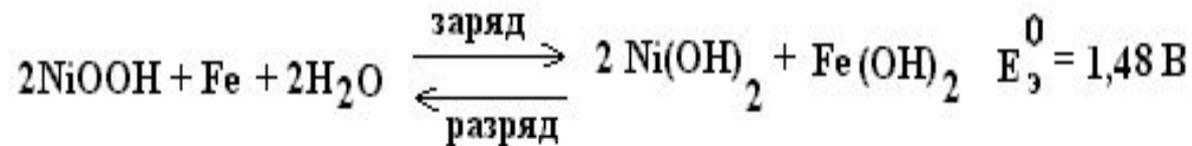
Щелочные аккумуляторы

Положительный электрод содержит гидроксид никеля, отрицательный – соответственно кадмий или железо. Ионным проводником служит 20-23%-ный раствор КОН.

Суммарная токообразующая реакция для никель – кадмиевого аккумулятора:



Суммарная токообразующая реакция для никель – железного аккумулятора:



Достоинства: большой срок службы и высокая механическая прочность.

Недостатки: невысокие КПД и напряжение.