

Лекція 1(4 години)

Тема лекції “Хімічні джерела електричної енергії.

Гальванічні елементи з хімічними та концентраційними колами”

Мета лекції: познайомити студентів з електрохімічними процесами струмоутворення в гальванічних джерелах струму.

Вступ

Хімічні джерела струму набули широкого застосування в сучасній техніці як автономні джерела електричної енергії. Щорічно в світі виробляють десятки мільярдів одиниць гальванічних елементів та акумуляторів. Ведеться активний пошук нових електродних матеріалів та створюються джерела струму з покращеними енергетичними характеристиками.

Гальванічні елементи класифікують: за ознакою оборотності – розрізняють оборотні і необоротні джерела струму; за наявністю або відсутністю рідинної межі – виділяють кола з перенесенням і без перенесення зарядів; за характером процесу – розрізняють хімічні та концентраційні електрохімічні системи. Енергетична спроможність оборотного джерела може бути відновлена з допомогою стороннього джерел, пропусканням постійного струму в зворотному напрямку. Хімічні джерела струму побудовані на основі оборотних систем називаються акумуляторами.

План лекції

1. Оборотний гальванічний елемент Якобі–Даніеля і необоротний елемент Вольта.
2. Електрохімічні процеси в цинк-марганцевооксидному та повітряно-цинковому гальванічних елементах.
3. Нормальний елемент Вестона.
4. Гальванічний елемент на основі концентраційного кола.
5. Електрохімічні процеси в свинцево-кислотному та цинк-срібному акумуляторах.

Зміст лекції

1. Оборотний гальванічний елемент Якобі–Даніеля і необоротний елемент Вольта

Для оборотного гальванічного елемента повинні виконуватись дві умови: оборотність хімічних реакцій, що проходять в елементі та рівноважні умови роботи елемента.

Розглянемо ці умови на прикладі найпростішого гальванічного елемента Якобі–Даніеля. Він складається із цинкового та мідного електродів, занурених у розчини своїх солей, і містить між ними мембрану–сепаратор (рис.1). Схема елемента: $(-) \text{ Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{ZnSO}_4 | \text{Zn} (+)$. ЕРС такого джерела 1,106 В. Стандартний електродний потенціал цинку у водному розчині $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,763 \text{ В}$, а міді $\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,337 \text{ В}$. Електродний потенціал цинкового електроду є від'ємним і це дозволяє атомам металу окиснюватися на його поверхні за реакцією:

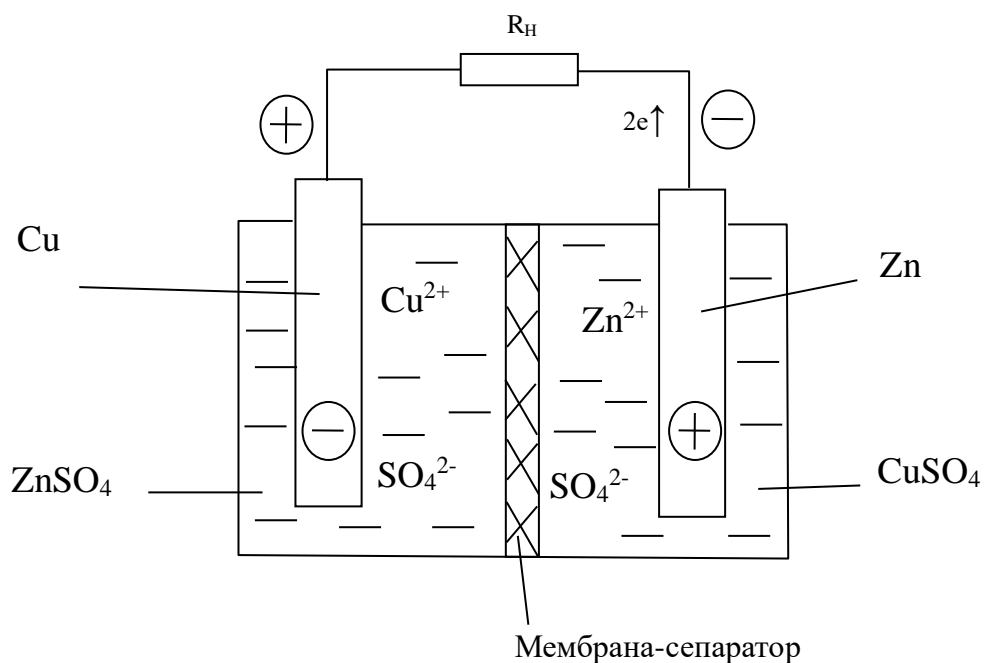


Рис. 1. Гальванічний елемент Якобі–Даніеля

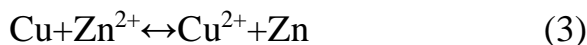
При підключенні зовнішнього споживача електричної енергії (R_н) електрони

від цинкового електроду, через внутрішній опір споживача, будуть перебігати до мідного електроду. Для йонів в електроліті цинковий електрод є анодом, а мідний електрод – катодом, однак для електронів, що рухаються в зовнішньому колі, найменування електродів буде протилежним.

Електрони, що надійшли через зовнішнє коло до мідного катоду, будуть відновлювати йони Cu^{2+} :



Утворені атоми міді осаджуються на мідному катоді. В міру розрядження джерела справа від сепаратора в електроліті будуть накопичуватись йони Zn^{2+} , а в електроліті зліва від сепаратора вміст йонів Cu^{2+} буде зменшуватися. Сумарна реакція електрохімічного процесу:

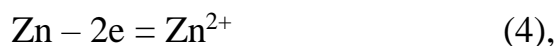


Розрядження джерела здійснюється внаслідок зменшення біля катоду йонів Cu^{2+} і концентрування йонів SO_4^- та зростання біля аноду йонів Zn^{2+} .

Якщо до розрядженого елемента підключити зовнішнє джерело із дещо більшою ЕРС, то електрони від нього будуть спрямовані в протилежному напрямку, а саме до цинкового електроду. Це спричинить перебіг зворотніх реакцій: на аноді йони Zn^{2+} відновлюються до атомів цинку і осаджуються на цинковому електроді; на катоді атоми міді окислюються до йонів Cu^{2+} .

У такий спосіб гальванічний елемент відновлює енергетичну спроможність і може повторно використовуватися як джерело електричної енергії.

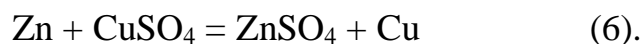
Прикладом необоротного гальванічного джерела електричної енергії може служити елемент Вольта, в якому цинковий та мідний електроди занурені у розчин сульфату міді: $(-) \text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{Zn} (+)$. На цинковому аноді, при розрядженні джерела, здійснюється окиснення його атомів за реакцією:



а на мідному катоді – відновлення йонів міді:



Сумарну хімічну реакцію гальванічного процесу можна записати рівнянням:



ЕРС елемента Вольта становить 1 В. Підключення до розрядженого елемента зовнішнього джерела з більшою електрорушійною силою, приводить до осадження на цинковому аноді відновлених атомів міді. Це вказує, що реакція струмоутворення в електрохімічному джерелі є незворотною.

2. Електрохімічні процеси в цинк-марганцевооксидному та повітряно-цинковому гальванічних елементах

Із необоротних гальванічних джерел електричної енергії на початку минулому столітті набув широкого використання сухий елемент Лекланше:

(-)C | MnO₂,гель(NH₄Cl+ ZnCl₂) | Zn(+). Катод цинк-марганцевооксидного гальванічного джерел виготовляють пресуванням суміші частинок MnO₂ (90%) і порошкового графіту.

На позитивному аноді, внаслідок реакції окиснення цинку вивільняються два електрони: $\text{Zn} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$. Ці електрони поступають через зовнішнє коло до катоду і відновлюють оксид марганцю (IV) до нижчого оксиду марганцю (III):



Сумарну хімічну реакцію струмоутворюючого процесу записують рівнянням:

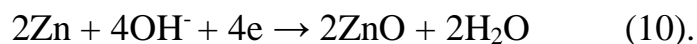


Під час розрядження джерела витрачаються як електроліт NH₄Cl, так і матеріали аноду і катоду. ЕРС гальванічного елемента Лекланше 1,5 В.

Оригінальним джерелом електричної енергії є так званий повітряний гальванічний елемент. У струмоутворюючій реакції джерела бере участь кисень повітряної атмосфери. Електродна схема елемента: (-)Zn | KOH | O₂,C(+). Анодом у повітряному елементі є пористий вуглецевий матеріал, об'єм якого заповнений повітрям. При замиканні зовнішнього електричного кола на аноді джерела проходить реакція:



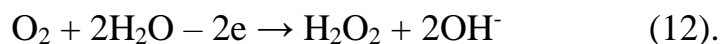
На катоді цинк окислюється до ZnO за реакцією:



Сумарна реакція струмоутворення:



На аноді можливий перебіг побічних реакцій, а саме:



Накопичення H_2O_2 в електроліті руйнує цинковий електрод:



Для запобігання побічних реакцій використовують композиційний електрод до складу якого входять добавки (срібло, кобальт або інші), які запобігають утворення H_2O_2 або руйнують його молекули. Прикладом є електрод, який містить 35 % Mn, 45 % графіту і 20 % активованого вугілля.

ЕРС повітряно-цинкового елемента рівна 1,4 В, робоча напруга – 1,1 В, а питома енергетична потужність становить 100 мВт·год·г⁻¹. Тривалість безперервної роботи джерела – 1000 годин.

3. Нормальний елемент Вестона

ЕРС майже всіх типів гальванічних елементів змінюється при розрядженні, а в зарядженому стані їх електрорушійна сила не є сталою величиною, оскільки потенціал електродів залежить від їх хімічного стану та температури навколишнього середовища.

Особливість гальванічного елемента Вестона якраз в тому, що його ЕРС є сталою величиною і не змінюється в часі.

При температурі 20⁰С електрорушійна сила елемента рівна 1,018300 В. Відхилення ЕРС в джерела не перевищує 10 мкВ. Нормальний або насичений елемент Вестона являється міжнародним стандартом величини електричної напруги і використовується як елемент порівняння в прецизійних вимірюваннях параметрів електричних систем.

Незмінність у часі електричних потенціалів електродів елемента забезпечується їх особливим хімічним складом. Анод джерела (1) виготовляють з амальгами кадмію (розчин кадмію в ртуті). Над ним розміщений кристалогідрат $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ (2), який просочений насиченим розчином CdSO_4

(3) (рис.2).

Катодом в елементі служить металічна ртуть (4). Над ртуттю знаходяться кристали, HgSO_4 (5), а над ними - кристали $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ (2).

Схема ртутно-кадмієвого елемента: $(-)\text{Hg}|\text{Hg}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cd}^{2+}|\text{Cd}, \text{Hg}(+)$

На аноді кадмій окиснюється за реакцією:



а на катоді йони Hg^{2+} відновлюються:



Сумарна реакція струмоутворюючого процесу записують у вигляді рівняння:

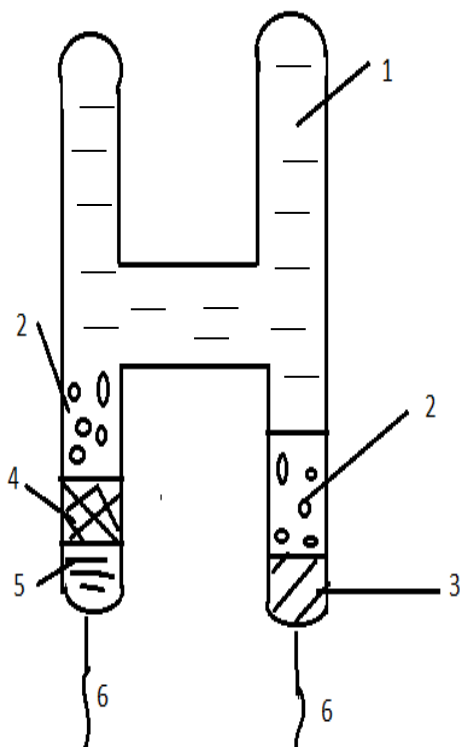
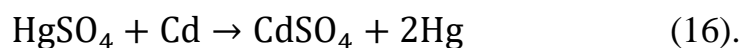
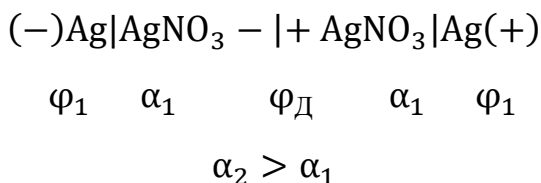


Рис.1. Будова нормального елемента Вестона: 1 – амальгама кадмію, 2 – кристали $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, 3 – насичений розчин CdSO_4 , 4 – ртуть, 5 – кристали HgSO_4 , 6 – струмовідводи

Оскільки ртуть знаходиться в контакті зі своєю важкорозчинною сіллю Hg_2SO_4 ($\text{ДР} = [\text{Hg}^{2+}]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-7}$), як і кадмій відповідно з сіллю $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, тому потенціали електродів під час роботи елемента не змінюються. Електрорушійна сила елемента залишається стабільною впродовж років.

4. Гальванічний елемент на основі концентраційного кола

Ми розглянули гальванічні елементи, принцип функціонування яких базується на перебігу хімічних реакцій у відповідній послідовності. Ці реакції в гальванічному елементі називають хімічним колом. Існують також гальванічні елементи в яких струмоутворення забезпечується перенесенням йонів з розчину з більшою активністю в розчин з меншою активністю. Прикладом джерела з концентраційним колом служить елемент складений із двох срібних електродів:



Електрод, занурений у розбавлений розчин з активністю α_1 , поставляє в нього йони срібла і заряджається негативно. У більш концентрованому розчині з активністю α_2 йони срібла осаджуються на срібному електроді і заряджають його позитивно. Зазначені процеси спонтанні і супроводжуються зменшенням енергії Гіббса. У концентраційному елементі виникають три скачки потенціалів: два на межі метал | розчин φ_1 та φ_2 , а третій на межі між розчинами ($\varphi_{\text{Д}}$). Потенціал $\varphi_{\text{Д}}$ називається дифузійним і виникає внаслідок різної швидкості руху катіонів та аніонів.

Йони NO_3^- є більш рухливими і проникають крізь мембрану в розбавлений розчин скоріше ніж йони Ag^+ , тому межа поділу розчинів заряджається негативно зі сторони розбавленого розчину і позитивно зі сторони концентрованого розчину. Виникає подвійний електричний шар і скачок потенціалу. У даному випадку ЕРС концентраційного кола з перенесенням електричного заряду розраховується за формулою:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_{\text{Д}} \quad (17)$$

На практиці дифузійний потенціал джерела зменшують вміщуючи між розчинами сольовий місток (концентрований розчин KCl, NH₄NO₃ або NH₄Cl) який вирівнює швидкість аніонів та катіонів на межі електrolітів.

6. Електрохімічні процеси в свинцево-кислотному та цинк-срібному акумуляторах

Серед оборотних хімічних джерел струму широке застосування знайшов свинцево-кислотний акумулятор. Анодом в акумуляторі служить свинцева пластина, а катодом – свинцева пластина покрита оксидом свинцю. Анод і катод джерела занурені у 30% розчин сульфатної кислоти. Електродна схема свинцево-кислотного акумулятора (–)Pb, PbO₂|H₂SO₄|PbSO₄, Pb (+).

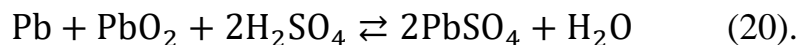
При розрядженні джерела на його аноді відбувається окиснення атомів свинцю та утворення сульфату свинцю:



а на катоді діоксид свинцю відновлюється до сульфату свинцю:



Сумарна реакція струмоутворення:



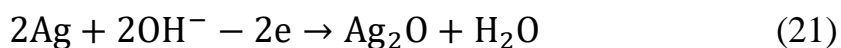
При розрядженні акумулятора сульфатна кислота як електrolіт витрачається на утворення PbSO₄.

Підключення акумулятора до стороннього джерела струму, для його зарядження, приводить до зворотніх процесів: на аноді PbSO₄ відновлюється до свинцю, який осаджується на ньому, а на катоді PbSO₄ окиснюється до PbO₂. ЕРС джерела рівна 2 В, а вихід за енергією складає 70-75%.

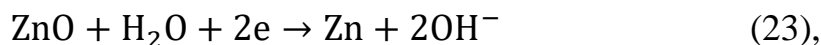
Перевага срібно-цинкового акумулятора в порівнянні з свинцево-кислотним або іншими оборотними хімічними джерелами, полягає у його більшому виході за енергією (85%). Катод акумулятора виготовляють із срібної сітки, в яку запресовують порошкове срібло. Анод джерела отримують шляхом пресування суміші порошкових матеріалів – цинку та оксиду цинку. Струмівідводи акумулятора теж виготовляють із срібла.

Перед використанням акумулятора в нього заливають електrolіт КОН і

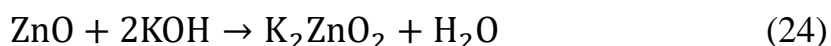
заряджають, підключивши його до стороннього джерела. При зарядженні акумулятора срібло на катоді спочатку переходить в Ag_2O , а потім в AgO :



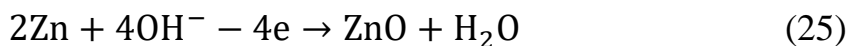
На стадії перебігу реакції (1) напруга на струмовідводах акумуляторах стає рівною 1,6 – 1,64 В, а на стадії (2) – 1,9 – 2,0 В. На аноді оксид цинку відновлюється до цинку:



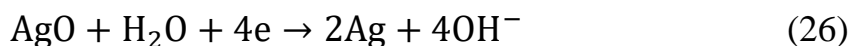
а ZnO взаємодіє з KOH :



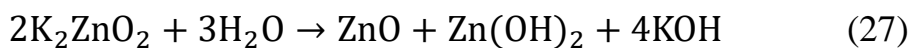
При розрядженні акумулятора на аноді проходить окиснення цинкового електроду:



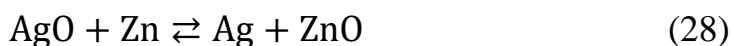
а на катоді відновлення оксиду срібла до срібла:



У процесі роботи акумулятора цинкат калію деградує з утворенням ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_8$ та KOH :



Сумарна реакція струмоутворюючого процесу має вигляд:



ЕРС срібноцинкового акумулятора рівна 2,0 В, а його питома енергетична ємність – $140 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Висновки

Для оборотного гальванічного елемента повинні виконуватись дві умови: оборотність хімічних реакцій та рівноважні умови роботи елемента. Найпростішим оборотним джерелом електричної енергії є гальванічний елемент Якобі-Даніеля. Він складається із цинкового та мідного електродів, занурених у розчини своїх солей, між яким розміщена мембрана–сепаратор. Схеми елемента: $(-) \text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{Zn} (+)$.

Прикладом необоротного гальванічного джерела електричної енергії може

служити елемент Вольта, в якому цинковий та мідний електроди занурені у розчин сульфату міді: $(-) \text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{Zn} (+)$.

Оригінальним джерелом електричної енергії є так званий повітряний гальванічний елемент. У струмоутворюючій реакції джерела бере участь кисень повітряної атмосфери. Електродна схема елемента: $(-) \text{Zn} | \text{KOH} | \text{O}_2, \text{C} (+)$.

Особливістю гальванічного елемента Вестона в тому, що його ЕРС є сталою величиною і не змінюється в часі. При температурі 20°C електрорушійна сила елемента рівна $1,018300 \text{ В}$. Відхилення ЕРС від вказаної величини не перевищує 10 мкВ . Нормальний або насичений елемент Вестона являється міжнародним стандартом величини електричної напруги і використовується як елемент порівняння в прецизійних вимірюваннях параметрів електричних систем.

Прикладом джерела з концентраційним колом служить елемент складений із двох срібних електродів: $(-) \text{Ag} | \text{AgNO}_3 - | + \text{AgNO}_3 | \text{Ag} (+)$.

Анодом у свинцево-кислотному акумуляторі служить свинцева пластина, а катодом – свинцева пластина покрита оксидом свинцю. Анод і катод джерела занурені у 30% розчин сульфатної кислоти. Електродна схема свинцево-кислотного акумулятора $(-) \text{Pb}, \text{PbO}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbSO}_4, \text{Pb} (+)$.

Перевага срібно-цинкового акумулятора, в порівнянні з свинцево-кислотним або іншими оборотними хімічними джерелами, полягає у його більшому виході за енергією (85%). Катод акумулятора виготовляють із срібної сітки, в яку запресовують порошкове срібло. Анод джерела отримують шляхом пресування суміші порошкових матеріалів – цинку та оксиду цинку.

Рекомендована література

В. Н. Флеров. Сборник задач по прикладной электрохимии. – М.: Высшая школа, 1987. – 293 с.

1. Данько Е.Т., Чернов Б.Б. Электрохимия: учеб. пособие. - Владивосток: Мор. гос. ун-т, 2009. - 54 с.
2. Г. И. Зорина, Г. М. Курунина, Г. М. Бутов, А. В. Синьков. Электрохимия. Гальванические элементы. – Волгоград, 2011. – 116 с.

3. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 200с.
4. В. Н. Флеров. Сборник задач по прикладной электрохимии. – М.: Высшая школа, 1987. – 293 с.

Контрольні запитання

1. Як класифікують хімічні джерела електричної енергії?
2. Приведіть електродну схему гальванічного елемента Якобі-Даніеля.
3. Опишіть хімічні процеси в повітряно-цинковому джерелі.
4. У чому полягає особливість гальванічного елемента Вестона?
5. Наведіть приклад гальванічного джерела з концентраційним колом.
6. Які електрохімічні реакції проходять у свинцево-кислотному акумуляторі?
7. У чому полягають переваги срібно-цинкового акумулятора?