

Лекция № 18

Гальванические элементы

Основные понятия: химический источник тока (ХИТ), гальванический элемент (ГЭ); электрод, катод, анод, катодный и анодный процессы; токообразующая реакция; электродный потенциал, поляризация электрода, электродвижущая сила (эдс) и напряжение источника тока.

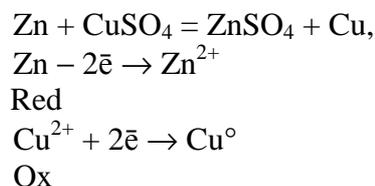
Перечень умений: составлять схемы гальванических элементов, электронные уравнения анодного и катодного процессов, ионное и молекулярное уравнение токообразующей реакции, рассчитывать по уравнению Нернста величины электродных потенциалов, определять эдс гальванического элемента.

Электрохимия изучает процессы, связанные с взаимопревращениями химической и электрической форм энергии. Возможность таких превращений создается в результате разделения в пространстве полуреакций окисления и восстановления, из которых состоит окислительно-восстановительная реакция (ОВР). Полуреакции протекают на электродах: на катоде – восстановление, а на аноде – окисление. В этой связи в электрохимии их называют электродными процессами. Электрохимические устройства в зависимости от направления превращения энергии подразделяют на химические источники тока (ХИТ), преобразующие химическую энергию в электрическую, и электролитические ячейки, в которых происходит обратное превращение электрической энергии в химическую.

В ХИТ протекает самопроизвольная ($\Delta G < 0$, $E > 0$) ОВР, химическая энергия которой непосредственно превращается в электрическую. Такую реакцию называют токообразующей.

Гальванические элементы (ГЭ) являются разновидностью ХИТ. К последним относятся также аккумуляторы и топливные элементы.

Рассмотрим работу гальванического элемента Даниэля-Якоби, в котором протекает следующая токообразующая реакция



Конструкция гальванического элемента схематически показана на рис.1.

Цинковый и медный электроды погружены в растворы их солей. Так создают два полуэлемента, каждый из которых представляет собой окислительно-восстановительную систему: Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu . Растворы солей соединяют мелкопористой перегородкой или U-образной трубкой, заполненной электролитом. Этим, с одной стороны, предотвращается непосредственный контакт окислителя и восстановителя, а с другой, создается возможность обоим растворам обмениваться ионами за счет их диффузии. Направленное движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь при работе ГЭ.

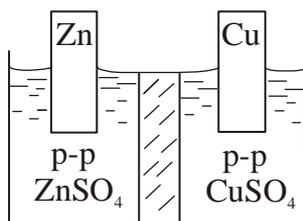


Рис.1. Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби

Как видно из рисунка, цинк и раствор CuSO_4 пространственно разделены. Тем не менее, гальванический элемент работает за счет химического взаимодействия. Как это происходит? Рассмотрим сначала состояние ГЭ при разомкнутой внешней цепи. На границе металл–раствор устанавливается электродный потенциал (ϕ), соответствующий равновесию металла с его ионами в растворе



или упрощенно



В рассматриваемых полуэлементах такими равновесиями являются

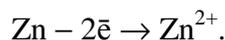


Цинк, как более активный металл, имеет меньшее значение электродного потенциала:

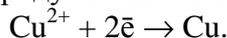
$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$$

Движущей силой процессов в химических источниках тока является разность потенциалов между электродами. При замыкании внешней цепи начинается направленное движение электронов от электрода с меньшим потенциалом к электроду с большим потенциалом, то есть в данном случае от цинкового к медному.

Отвод электронов от цинкового электрода приводит к его окислению и переходу образующихся катионов в раствор



Подвод электронов к медному электроду вызывает восстановление ионов меди



Электрический ток обеспечивается движением электронов в металлических проводниках и движением ионов в электролите: анионов SO_4^{2-} к цинковому электроду, а катионов Zn^{2+} и Cu^{2+} – к медному.

Электрод, на котором протекает процесс окисления, называют в электрохимии анодом (А), а электрод, на котором происходит восстановление – катодом (К). В ХИТ анод является отрицательным, а катод – положительным полюсом. Другими словами, роль анода выполняет электрод с меньшим значением ОВ-потенциала. В элементе Даниэля-Якоби цинковый электрод является анодом ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$), а медный – катодом ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ В}$).

При составлении схемы ГЭ фазовые границы, например, границы раздела между электродом и раствором, обозначают одной вертикальной чертой, а между растворами электролитов, т.е. проводниками второго рода – двумя чертами. Слева записывают анодную часть гальванического элемента (–), справа – катодную (+).

Так, схема рассмотренного выше элемента записывается следующим образом



или в ионном виде



Для работы гальванической ячейки не обязательно использовать два разных электролита, как в элементе Даниэля-Якоби. В принципе, достаточно одного электролита, в котором находятся два токопроводящих электрода. Например, медно-цинковый ГЭ можно создать, погрузив медный и цинковый электроды в раствор кислоты.

Важной характеристикой источника тока является его электродвижущая сила (эдс) E , определяемая как разность потенциалов катода $\varphi_{\text{к}}$ анода $\varphi_{\text{а}}$ ХИТ при разомкнутой внешней цепи ($I = 0$)

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$$

Для стандартных условий величины $\varphi_{\text{к}}^{\circ}$ и $\varphi_{\text{а}}^{\circ}$ берут из таблиц стандартных электродных потенциалов. В этом случае получают стандартную эдс ХИТ E°

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{к}}^{\circ} - \varphi_{\text{а}}^{\circ}$$

Легко видеть, что эдс ХИТ есть не что иное как эдс протекающей в нем токообразующей реакции $E = \varphi_{\text{Оx}} - \varphi_{\text{Red}}$.

Эдс химического источника тока соответствует максимально возможному напряжению на его клеммах (при $I \rightarrow 0$). При замкнутой внешней цепи ($I \neq 0$) напряжение на электродах ХИТ меньше его эдс на величину потери напряжения внутри источника тока.

Все изложенное выше об эдс ХИТ относится к состоянию источника при бесконечно малом токе в нем ($I \rightarrow 0$). В этом случае напряжение на клеммах ХИТ максимально и соответствует его электродвижущей силе. Увеличение силы тока приводит к понижению этого

напряжения, причем не только за счет омических потерь, вызываемых сопротивлением электродов и электролита, но и за счет поляризации электродов.

Поляризацией называется изменение электродного потенциала при протекании через электрод тока.

Природа этого явления связана с кинетикой токообразующей реакции и определяется ее лимитирующей стадией. Так, концентрационная поляризация возникает вследствие изменения концентрации частиц в приэлектродном слое. Лимитирующей стадией электродного процесса в этом случае является скорость диффузии частиц от поверхности анода и к поверхности катода. В связи с этим при анодном окислении металла в приэлектродном слое повышается концентрация катионов металла, а при катодном восстановлении – понижается. И то, и другое, в соответствии с уравнением Нернста, приводит к уменьшению потенциала катода и увеличению потенциала анода.

Другая разновидность поляризации (электрохимическая) связана с замедленностью протекания собственно электродной реакции и определяется ее энергией активации.

Зависимость катодной (η_K) и анодной (η_A) поляризации от силы (плотности) тока показывают на поляризационных диаграммах.

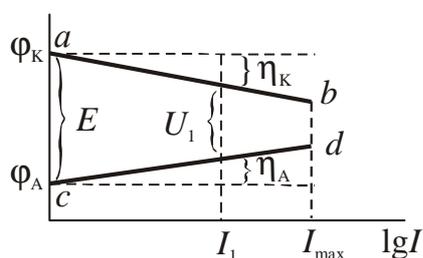


Рис.3. Поляризационная диаграмма

На этой диаграмме: ϕ_K и ϕ_A – потенциалы катода и анода ХИТ при $I = 0$; ab и cd – поляризационные кривые катода и анода; η_K и η_A – величины поляризации катода и анода; U_1 – напряжение ХИТ при силе тока I_1 .

Как видно, напряжение источника тока тем меньше, чем больше сила тока. Оно определяется выражением

$$U = E - (\eta_K - \eta_A) - I \cdot (R_M + R_3),$$

где E – ЭДС ХИТ; R_M и R_3 – сопротивление металлических электродов и электролита.

При $I = 0$ напряжение ХИТ максимально и соответствует его ЭДС: $U = E$. При увеличении силы тока возрастают и омические потери напряжения и потери за счет поляризации электродов. В результате напряжение ХИТ понижается, причем, чем I больше, тем в большей степени $U < E$. В этом плане явление поляризации является нежелательным при работе химического источника тока.

Поляризационные кривые анода и катода не могут пересечься, так как R_3 не может быть равным нулю. Если же $I = 0$ (короткозамкнутый ХИТ), то сила тока в источнике достигает максимального значения I_{max} .

Явление поляризации играет большую роль в электрохимии. Его необходимо учитывать при рассмотрении электрохимических процессов при электролизе, коррозии металлов и т.д.