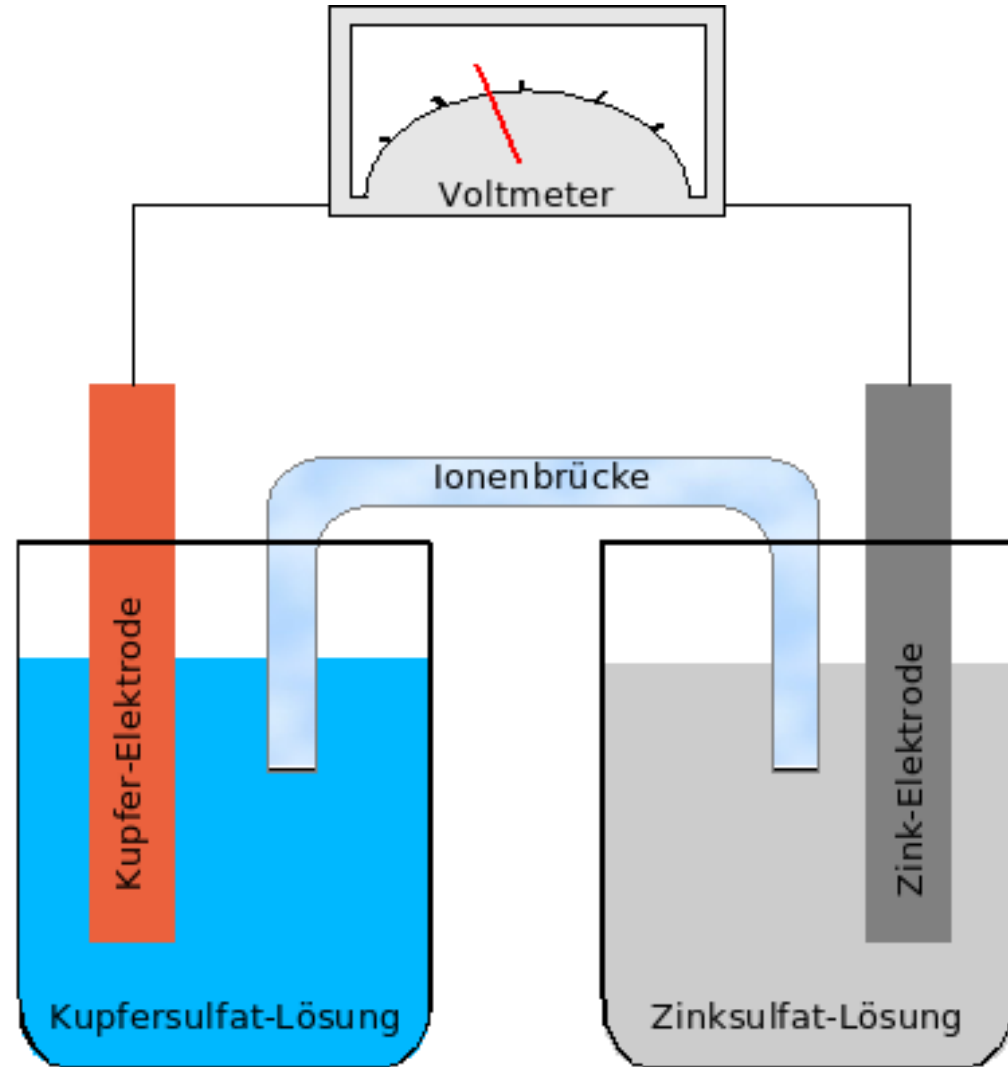
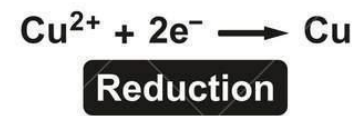
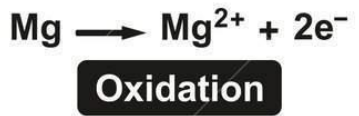
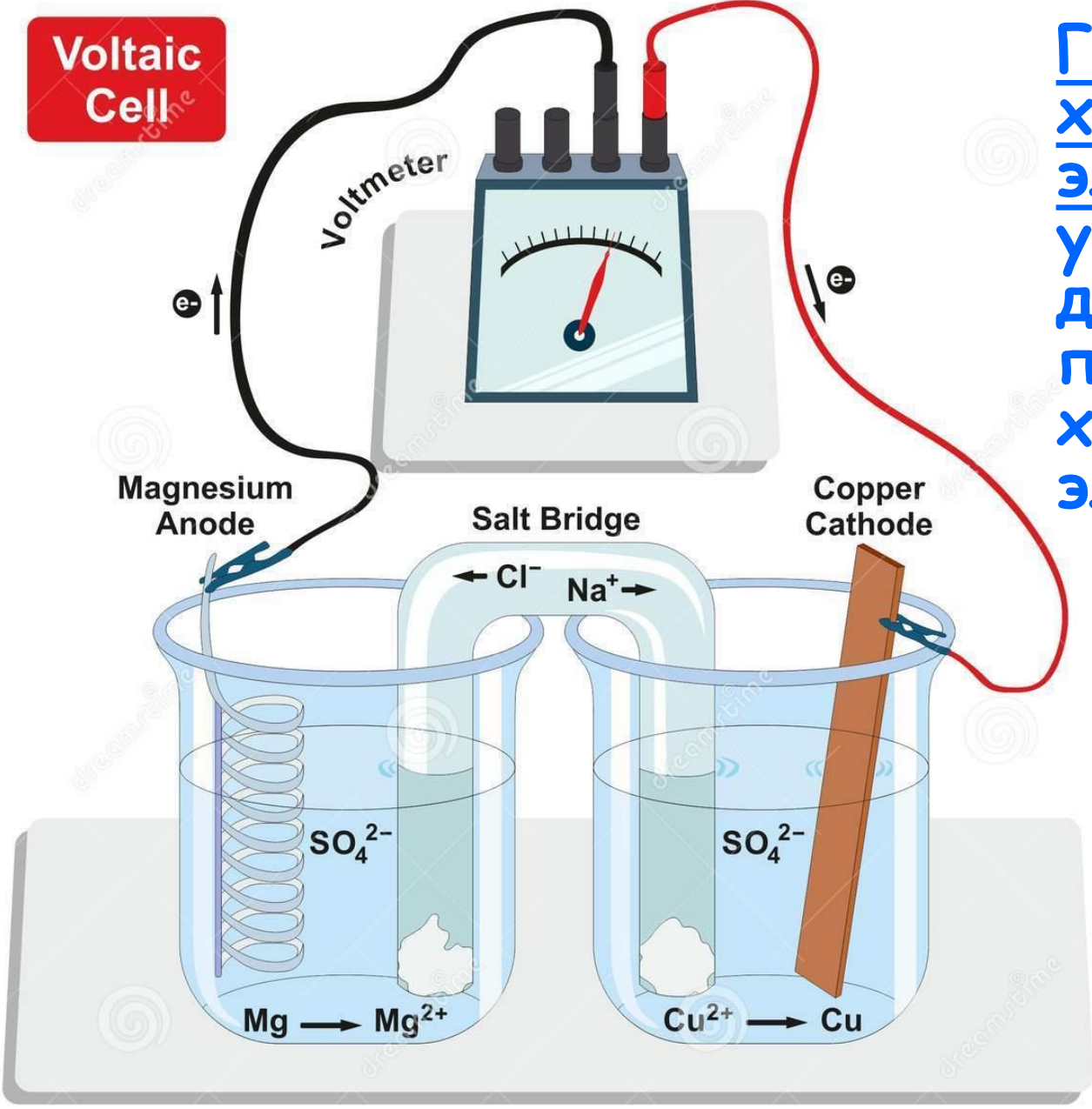


Гальванические элементы

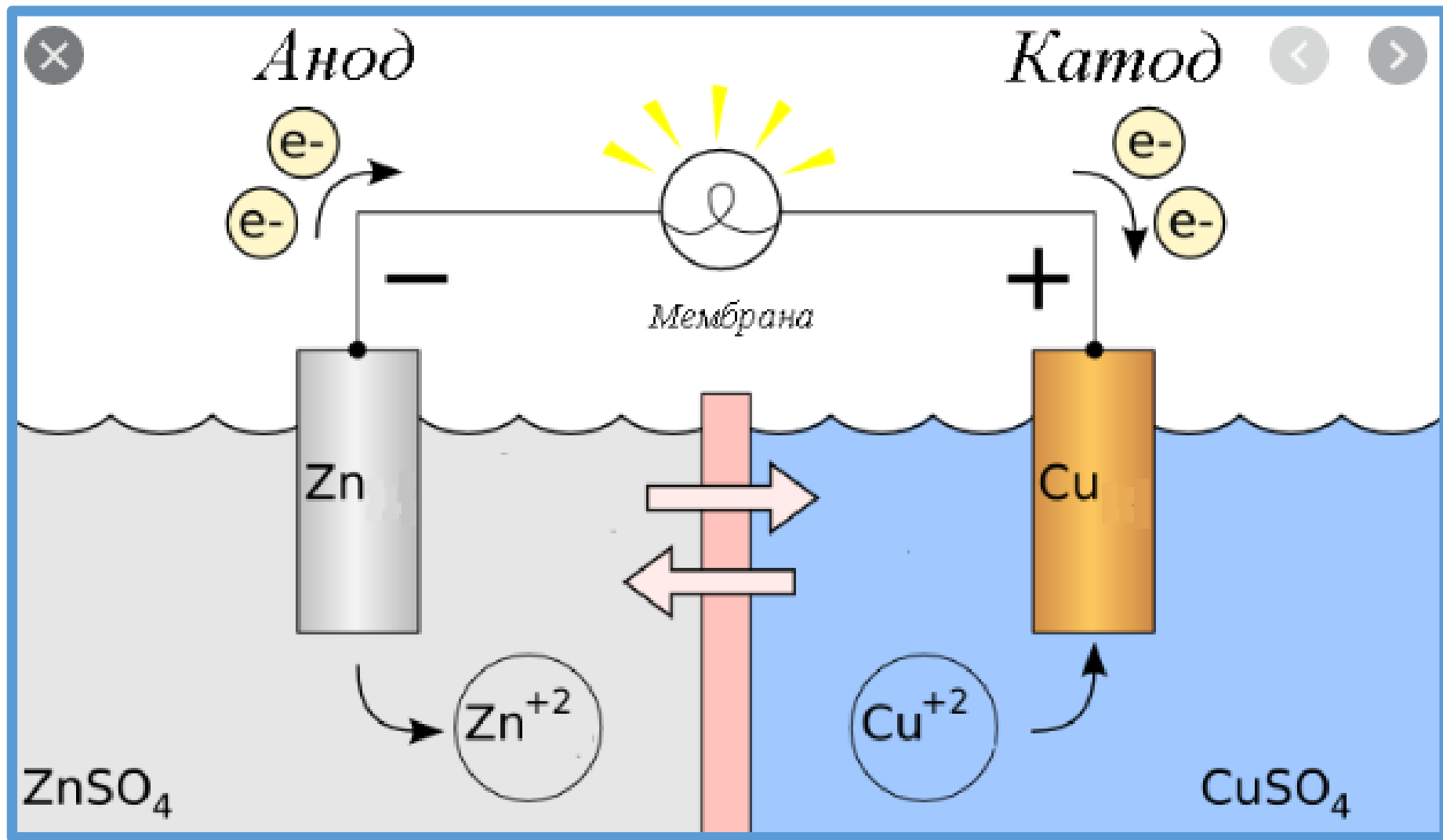


Voltaic Cell



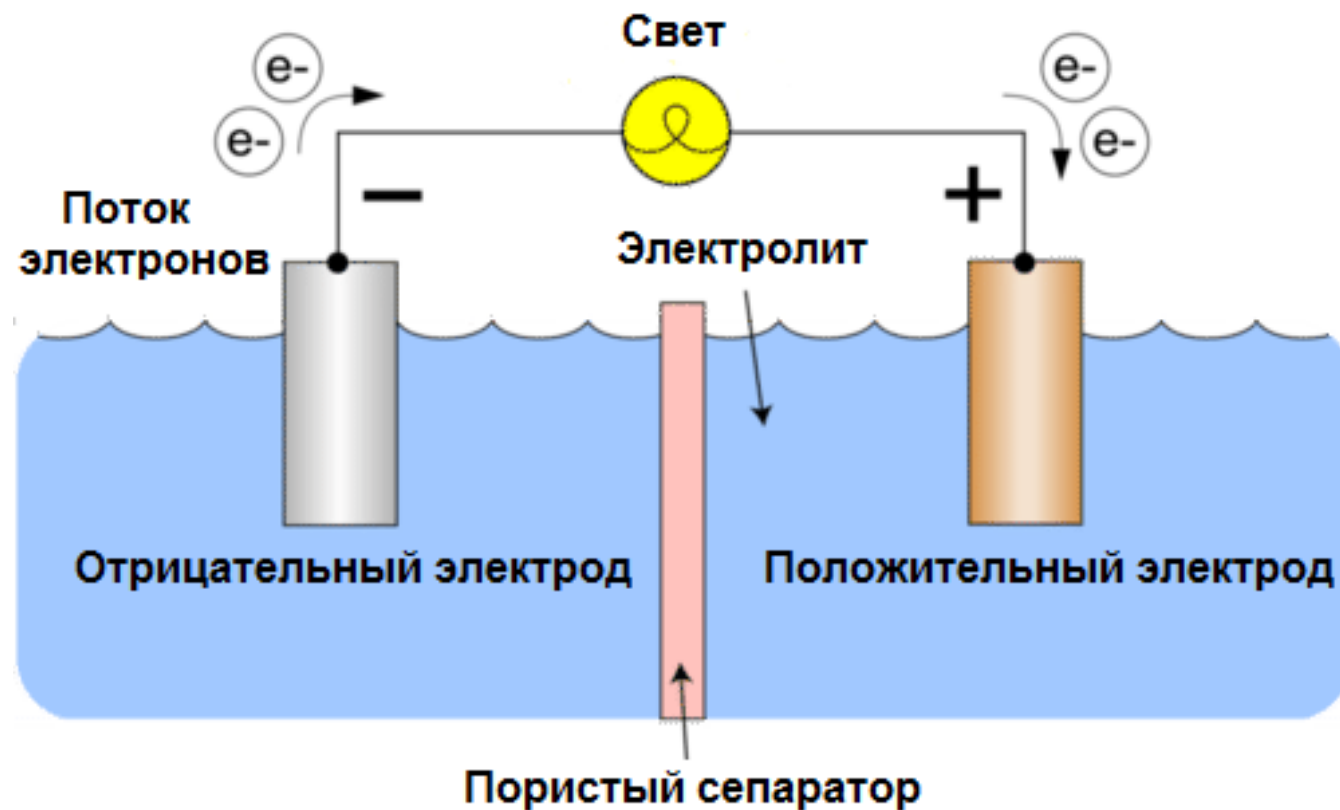
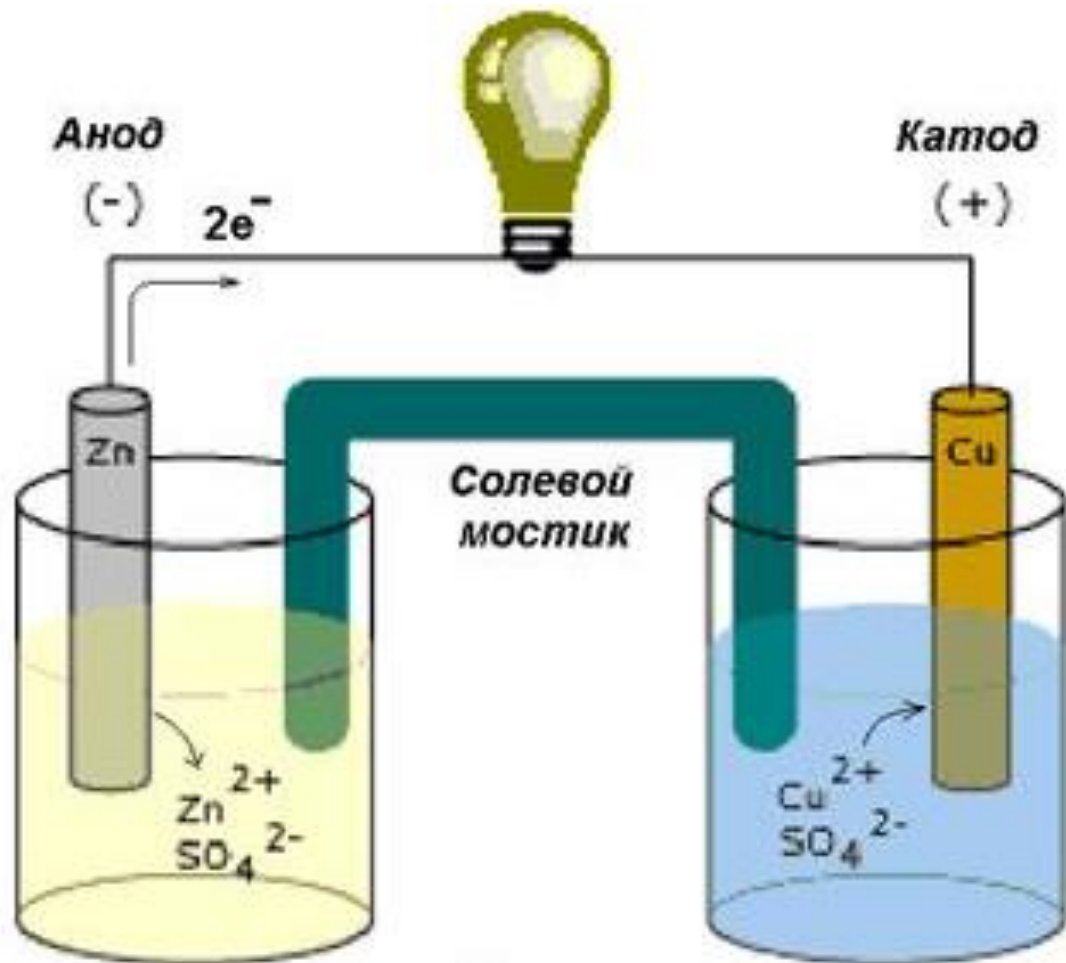
Гальванические элементы или химические источники электрической энергии - это устройства, которые применяют для превращения или преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию.





Гальванический элемент состоит из двух электродов - металлов - **катода** и **анода**, погруженных в растворы электролитов.

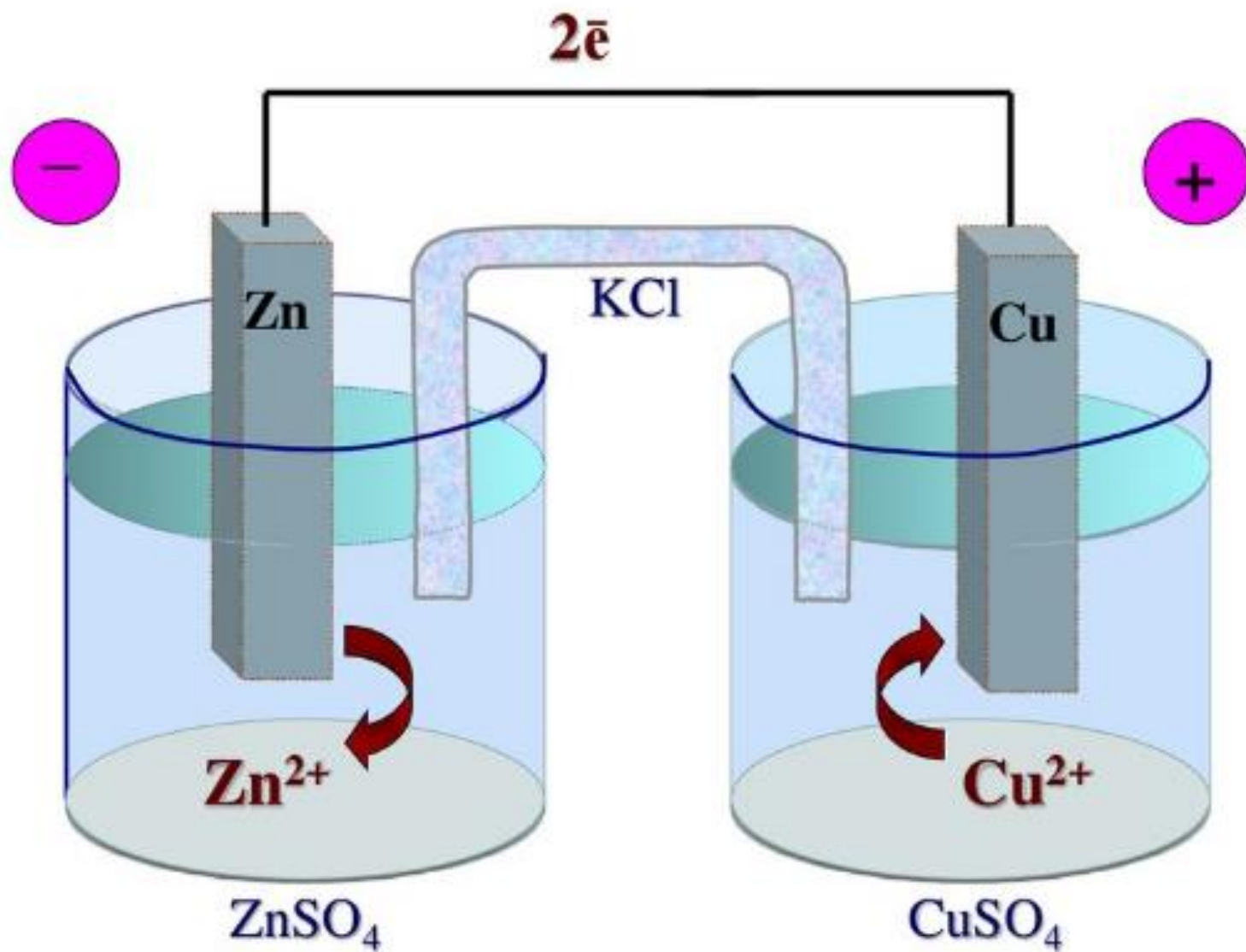
Электролитами обычно являются соли тех металлов, из которых изготовлены электроды.



Электрический контакт между растворами электролитов осуществляется с помощью пористой перегородки или электролитического «мостика», который изготавливается из U-образной стеклянной трубки, заполненной раствором электролита. Такой «мостик» проводит ток благодаря наличию ионов, но препятствует смешиванию электролитов.

Роль солевого мостика:

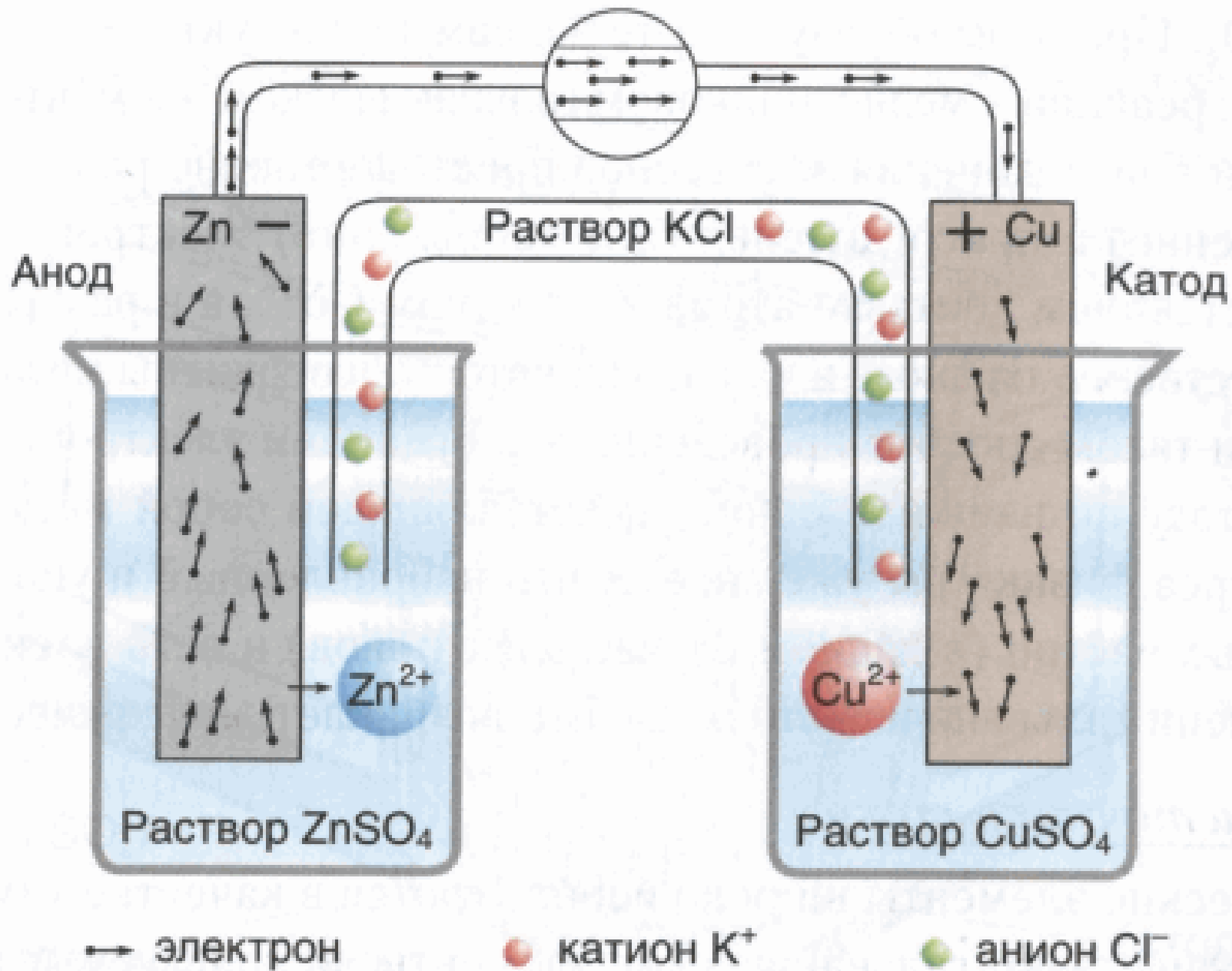
- препятствует смешению растворов;
- способствует сообщению растворов.



Работа гальванического элемента

основана на протекающей в нём ОВР, причем процессы окисления и восстановления разделены, они протекают на разных электродах: окисление на аноде, а восстановление на катоде.

Электроны движутся во внешней цепи от анода к катоду (от восстановителя к окислителю).



Электрод, на котором в ходе реакции происходит процесс окисления называется анодом.

Электрод, на котором осуществляется процесс восстановления, называется катодом.

Гальванический элемент

полуэлемент полуэлемент



анод

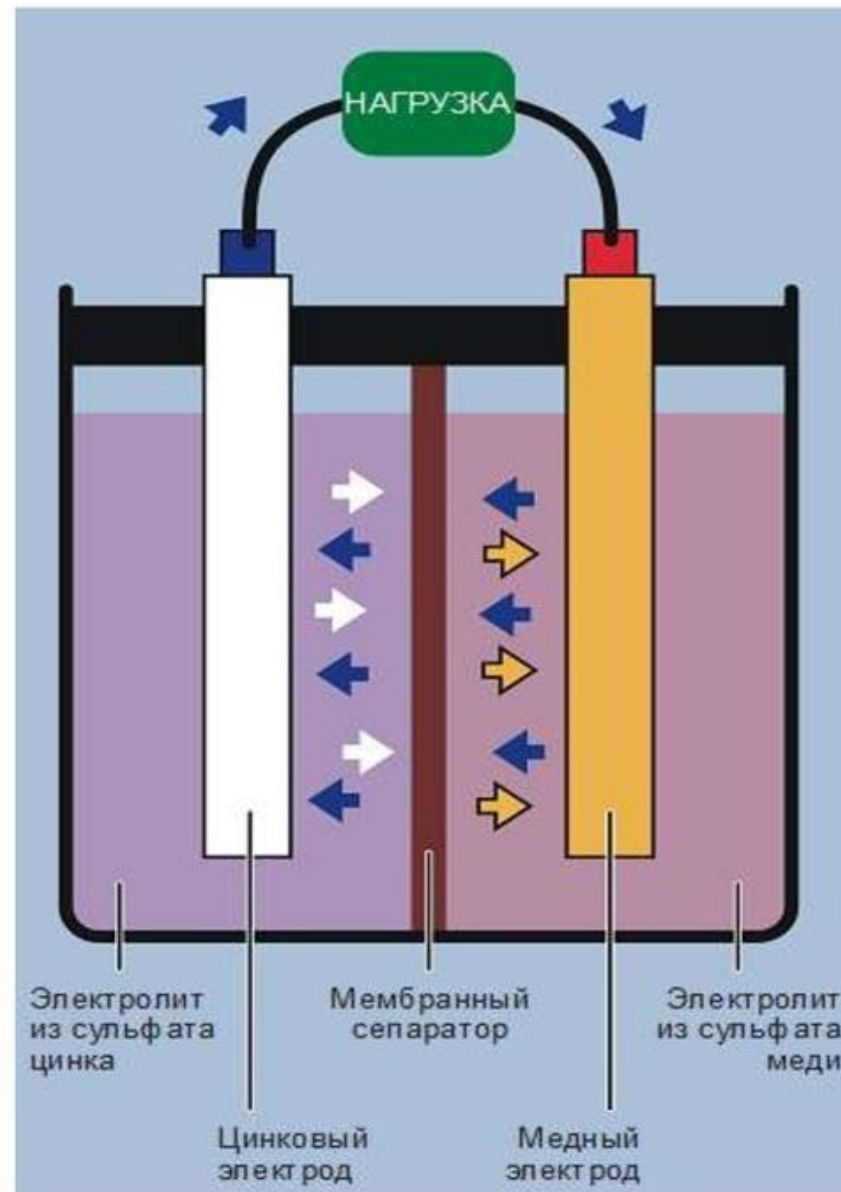
катод

-

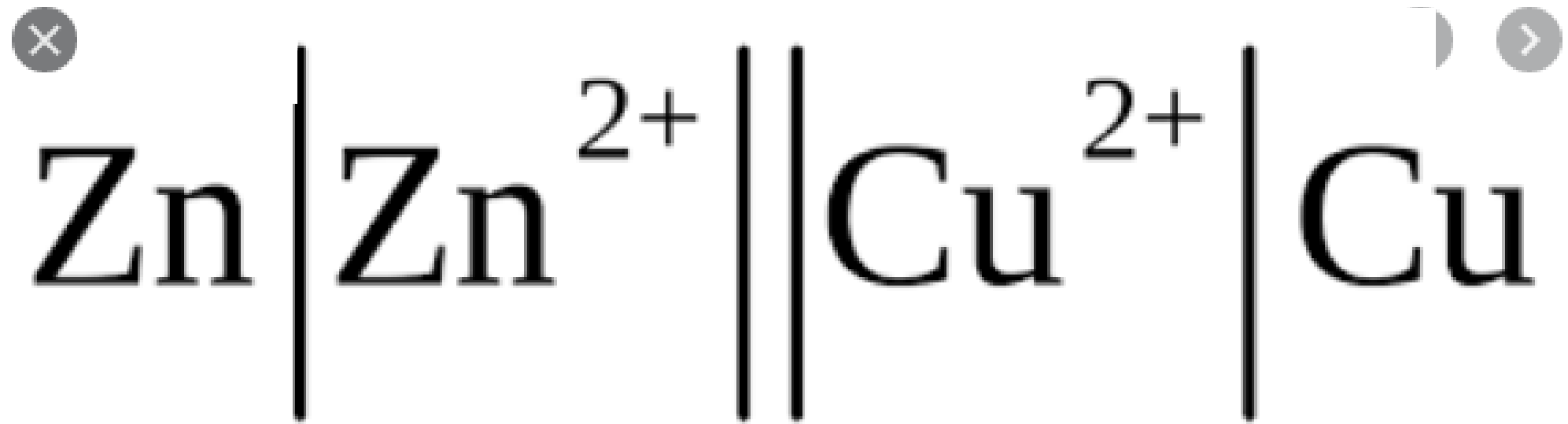
+

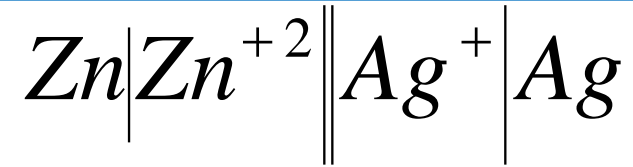
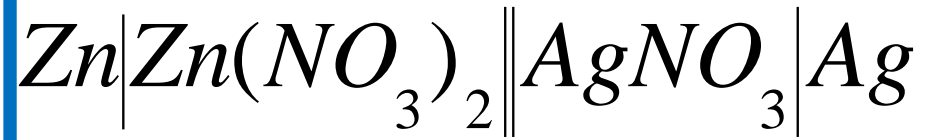
окисление

восстановление

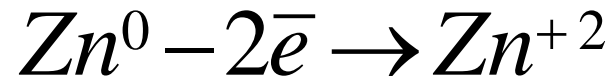


При схематичном изображении гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором электролита обозначается вертикальной чертой, граница между растворами электролитов - двойной вертикальной чертой.

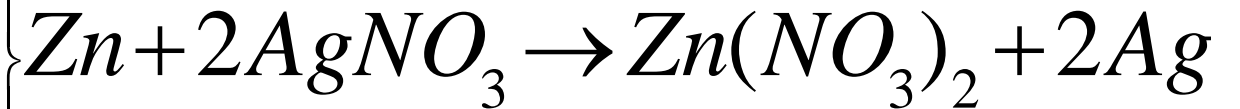
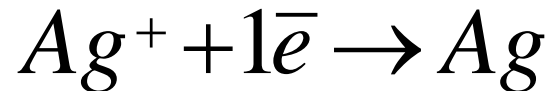




*На аноде цинк окисляется и
в форме ионов переходит в раствор:*



*На катоде серебро восстанавливается
и в виде металла осаждается на электроде:*



Каждый электрод характеризуется определенным значением электродного потенциала.

$\varphi, (B)$

Электрод, равновесие на котором устанавливается в стандартных условиях ($t=25^{\circ}C$, $P=101,3$ кПа, $C(\text{ионов})=1$ моль/л) называется стандартным электродом.

$\varphi^0, (B)$

Если расположить электроды в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов, то получится ряд стандартных электродных потенциалов или ряд напряжения металлов.



Электрод	Потенциал в вольтах	Электрод	Потенциал в вольтах	Электрод	Потенциал в вольтах
Li/Li ⁺	-3,02	Mn/Mn ²⁺	-1,18	Fe/Fe ³⁺	-0,04
K/K ⁺	-2,92	V/V ²⁺	-1,18	H ₂ /2H ⁺	0,00
Ba/Ba ²⁺	-2,90	Zn/Zn ²⁺	-0,76		
Ca/Ca ²⁺	-2,87	Cr/Cr ³⁺	-0,74	Cu/Cu ²⁺	+0,34
Na/Na ⁺	-2,71	Fe/Fe ²⁺	-0,44	2Hg/Hg ₂ ²⁺	+0,79
Mg/Mg ²⁺	-2,37	Cd/Cd ²⁺	-0,40	Ag/Ag ⁺	+0,80
Be/Be ²⁺	-1,85	Co/Co ²⁺	-0,28	Hg/Hg ²⁺	+0,85
Al/Al ³⁺	-1,70	Ni/Ni ²⁺	-0,25	Pt/Pt ²⁺	+1,2
Ti/Ti ²⁺	-1,63	Sn/Sn ²⁺	-0,14	Au/Au ³⁺	+1,50
Zr/Zr ⁴⁺	-1,53	Pb/Pb ²⁺	-0,13		

1. Чем меньше значение стандартного электродного потенциала, тем сильнее выражены восстановительные свойства соответствующей электрохимической системы.
2. Чем больше значение стандартного электродного потенциала, тем более сильными окислительными свойствами характеризуется система.
3. Металлы, имеющие более отрицательные значения стандартных электродных потенциалов, обычно вытесняют металлы с более положительными значениями электродных потенциалов из растворов солей.
4. Металлы с отрицательными значениями стандартных электродных потенциалов вытесняют водород из растворов кислот.

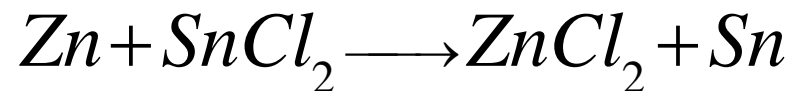
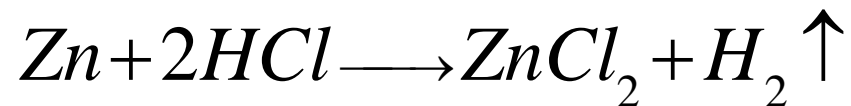


Пример: Будет ли цинк взаимодействовать с растворами соляной кислоты, хлорида олова (II) и хлорида магния (II)?

$$\varphi^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76\text{В}, \quad \varphi^0(2\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0\text{В}$$

$$\varphi^0(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) = -0,14\text{В}, \quad \varphi^0(\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}) = -2,36\text{В}$$

$\left. \begin{array}{l} \varphi^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) < \varphi^0(2\text{H}^+ / \text{H}_2) \\ \varphi^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) < \varphi^0(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) \end{array} \right\}$ имеет более отрицательное значение, сл – но
цинк взаимодействует с HCl и с SnCl_2 .



$\left. \begin{array}{l} \varphi^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) > \varphi^0(\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}) \end{array} \right\}$ имеет более положительное значение, сл – но
цинк не взаимодействует с MgCl_2 .



Зависимость электродного потенциала от температуры и концентрации веществ, участвующих в электродных процессах, выражается уравнением Нернста.

$$\varphi(\text{Me} / \text{Me}^{n+}) = \varphi^0(\text{Me} / \text{Me}^{n+}) + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg[\text{Me}^{n+}], \text{ где}$$

$\varphi^0_{\text{Me} / \text{Me}^{n+}}$ – стандартный электродный потенциал,

T – температура;

n – число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю;

$[\text{Me}^{n+}]$ – молярная концентрация катионов металла

в растворе электролита;

R – молярная газовая постоянная;

F – постоянная (число) Фарадея

При стандартной температуре (298 К), но нестандартном значении концентрации катионов пользуются упрощенным вариантом этого уравнения:

$$\varphi(\text{Me} / \text{Me}^{n+}) = \varphi^0(\text{Me} / \text{Me}^{n+}) + \frac{0,059}{n} \cdot \lg[\text{Me}^{n+}]$$

Электрохимический ряд напряжений металлов

Электродный процесс	φ° , В	Электродный процесс	φ° , В
$\text{Li}^{+} + e = \text{Li}$	-3,045	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Rb}^{+} + e = \text{Rb}$	-2,925	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
$\text{K}^{+} + e = \text{K}$	-2,924	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Cs}^{+} + e = \text{Cs}$	-2,923	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,906	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,127
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,037
$\text{Na}^{+} + e = \text{Na}$	-2,714	$2\text{H}^{+} + 2e = \text{H}_2$	0,000
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,370	$\text{Sb}^{3+} + 3e = \text{Sb}$	+0,200
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662	$\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$	+0,215
$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1,603	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Zr}^{4+} + 4e = \text{Zr}$	-1,580	$\text{Cu}^{+} + e = \text{Cu}$	+0,521
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,180	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	+0,790
$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}$	-1,180	$\text{Ag}^{+} + e = \text{Ag}$	+0,799
$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0,913	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,854
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	+1,190
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,498
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440	$\text{Au}^{+} + e = \text{Au}$	+1,691

Главной характеристикой гальванического элемента является его электродвижущая сила (ЭДС).

ЭДС - это разность потенциалов электродов в состоянии, когда сила тока равна нулю, т.е. когда между электродами и растворами солей устанавливается химическое равновесие.

$E, (V)$

ЭДС - это максимальное напряжение гальванического элемента, отвечающее обратимому протеканию происходящей в нем реакции.

ЭДС гальванического элемента может быть представлена как разность двух электродных потенциалов, каждый из которых отвечает полуреакции, протекающей на одном из электродов.

$$E = \varphi(\text{окислителя}) - \varphi(\text{восстановителя})$$

$$E = \varphi(\text{катода}) - \varphi(\text{анода})$$

При вычислении ЭДС меньший потенциал вычитается из большего.

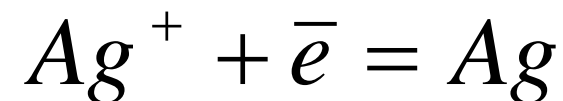
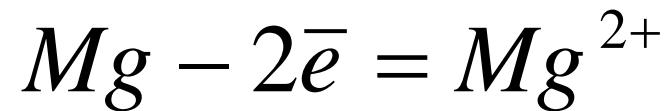
Обычно для создания гальванического элемента берут два разных металла, расположенных далеко друг от друга в электрохимическом ряду активности металлов (ряду напряжений), чтобы получить наибольшую ЭДС.

Пример: Рассмотрим магниево-серебряный гальванический элемент.
Найдем в ряду напряжений эти металлы и их стандартные электродные потенциалы:

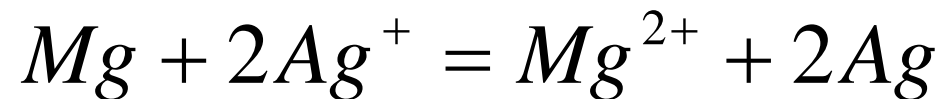
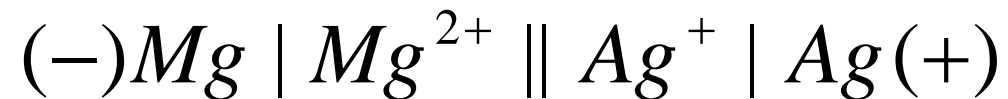
$$\varphi^0_{Ag/Ag^+} = +0,80V$$

$$\varphi^0_{Mg/Mg^{2+}} = -2,36V$$

Магний - более активный металл, он при работе гальванического элемента является анодом, то есть окисляется, а на серебряном электроде происходит восстановление катионов серебра из раствора, то есть серебряный электрод является катодом:



Электрохимическая схема гальванического элемента и его токообразующая реакция в ионном виде записываются так:



Уравнение токообразующей реакции в молекулярном виде показывает, что данный гальванический элемент производит электроэнергию за счёт окислительно-восстановительной реакции вытеснения менее активного металла более активным из раствора его соли:



Электродвижущая сила магниево-серебряного гальванического элемента при стандартных условиях рассчитывается по формуле:

$$ЭДС = \varphi^0_{\text{катода}} - \varphi^0_{\text{анода}}$$

$$ЭДС = 0,80 - (-2,36) = 3,16В$$

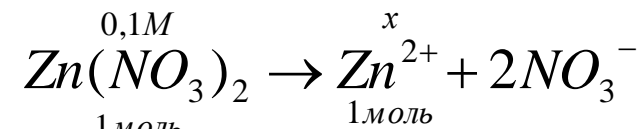
Пример: гальванический элемент состоит из металлического цинка, погруженного в 0,1 М раствор нитрата цинка и металлического свинца, погруженного в 0,02 М раствор нитрата свинца. Вычислить ЭДС, написать уравнения электродных процессов и составить схему гальванического элемента.

$$\varphi^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76\text{В}$$

$$\varphi^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,13\text{В}$$

$$\varphi(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = \varphi^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Zn}^{2+}]$$

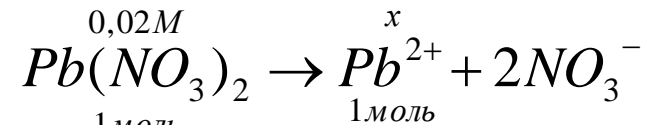
$$\varphi(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,1 = -0,79\text{В}$$



$$C_M(\text{Zn}^{2+}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$\varphi(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = \varphi^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Pb}^{2+}]$$

$$\varphi(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,13 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,02 = -0,18\text{В}$$

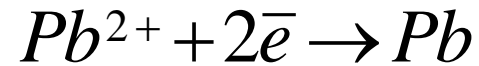


$$C_M(\text{Pb}^{2+}) = 0,02 \text{ моль/л}$$

$$E = \varphi(Pb^{2+} / Pb) - \varphi(Zn^{2+} / Zn) \left. \vphantom{E} \right\} \text{т.к. } \varphi(Pb^{2+} / Pb) > \varphi(Zn^{2+} / Zn), \text{ то}$$

$$E = -0,18 - (-0,79) = 0,61B$$

на свинцовом электроде будет проходить восстановление,
т.е. он будет служить катодом.



На цинковом электроде будет протекать процесс окисления,
т.е. электрод будет анодом.

