

Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
"Брестский государственный технический университет"  
Кафедра инженерной экологии и химии

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**  
к лабораторным и практическим работам по курсам  
«Химия» и «Общая, неорганическая  
и физическая химия»  
по теме «Электрохимия. Химические источники тока»

студентам специальностей:  
36 01 01, 36 01 03, 37 01 06, 40 02 01, 53 01 01,  
70 01 01, 70 02 01, 70 03 01, 70 04 03, 74 05 01



Брест  
2002

Методические указания содержат краткую информацию об основных определениях, понятиях и о прикладных аспектах электрохимии, в частности, об устройстве и принципах работы химических источников электрической энергии. В методическом пособии содержится описание лабораторной работы, предусмотренной учебной программой курсов «Химия» и «Общая, неорганическая и физическая химия» для студентов нехимических специальностей технических ВУЗов. Рассмотрены химические реакции, протекающие в гальванических элементах, аккумуляторах и топливных элементах, имеющих наибольшее практическое применение. Отдельный раздел посвящен технике безопасности и экологическим проблемам, связанным с утилизацией выработавших свой ресурс химических источников тока. В указания также включены типовые задачи для самостоятельного выполнения.

Составители: Басов С.В., к.т.н., доцент,  
Халецкий В.А., старший преподаватель,  
Тур Э.А., к.т.н., доцент,  
Строкач П.П., к.т.н., профессор

Рецензенты: Белорусский государственный университет  
Химический факультет  
Кафедра неорганической химии  
Василевская Е.И., к.х.н., доцент

Тюбингенский университет (Германия)  
Факультет химии и фармацевтики  
Институт физической и теоретической химии  
Гурло А.Ч., к.х.н., научный сотрудник

## 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Большое число химических реакций протекает с участием заряженных частиц (ионов или электронов) на границе раздела двух фаз (например, твердое вещество - раствор или расплав электролита). При определенных условиях в таких химических реакциях заряженные частицы участвуют в направленном движении, т.е. в цепи возникает электрический ток. Наука, изучающая физико-химические процессы, которые сопровождаются появлением электрического тока или, наоборот, возникают под действием электрического тока на химическое соединение называется *электрохимией*. Электрохимия имеет важное практическое значение. Представление о сущности электрохимических процессов и знание электрохимических законов позволяют создавать химические источники электрического тока (гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы), получать гальванические покрытия, синтезировать как неорганические, так и органические соединения, выделять в свободном виде многие металлы и неметаллы. Кроме того, с помощью электрохимии были разработаны эффективные методы борьбы с коррозией металлов, а в последние годы интенсивно исследуются электрохимические процессы, протекающие в биологических системах.

### 1.1. Двойной электрический слой. Электродный потенциал

Рассмотрим процессы, протекающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов), например, при погружении металлической пластинки в воду.

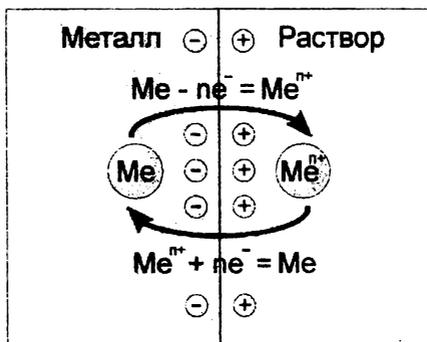


Рис. 1.1. Схема, иллюстрирующая механизм образование двойного электрического слоя на границе металл-раствор.

Для всех металлов ( $Me$ ) характерно свойство в большей или меньшей степени растворяться в воде. При этом в воду переходят положительно заряженные ионы (катионы) металла ( $Me^{n+}$ ), а электроны остаются на пластинке, в результате чего ее поверхность приобретает отрицательный заряд. Между отрицательно заряженной поверхностью пластинки и перешедшими в раствор положительными ионами возникает электростатическое притяжение, что препятствует дальнейшему переходу ионов металла в раствор, т.е. процесс растворения металла прекращается. Одновременно развивается противоположный процесс: ионы металла из раствора, подойдя к поверхности пластины, принимают от нее электроны, превращаясь в нейтральные атомы (рис. 1.1).

Таким образом, между пластинкой и раствором устанавливается окислительно-восстановительное равновесие:



В реальных системах катионы металлов, находящиеся в растворе, всегда окружены оболочкой из полярных молекул воды, т.е. *гидратированы*. Поэтому более правильно процессы, протекающие при погружении металлической пластинки в воду, выражаются уравнением:



Гидратированные катионы положительно заряженные ионы металла, которые скопились возле отрицательно заряженной поверхности пластинки, обеспечивают возникновение на границе раздела двух фаз (металл-раствор) *двойного электрического слоя (ДЭС)*, характеризующегося некоторой разностью электростатических потенциалов.

Если погрузить пластинку не в воду, а в раствор соли этого же металла, то также возникает ДЭС, но в этом случае возможны два механизма его образования. Если концентрация катионов металла в растворе мала или металл достаточно активный (например, цинк), то равновесие процесса (2) сдвигается вправо, вследствие чего пластинка заряжается отрицательно (рис. 1.2.а). В том случае, когда концентрация катионов металла в растворе велика или металлы малоактивные (например, медь), равновесие процесса (2) сдвигается влево и металлическая пластинка заряжается положительно (рис. 1.2.б).

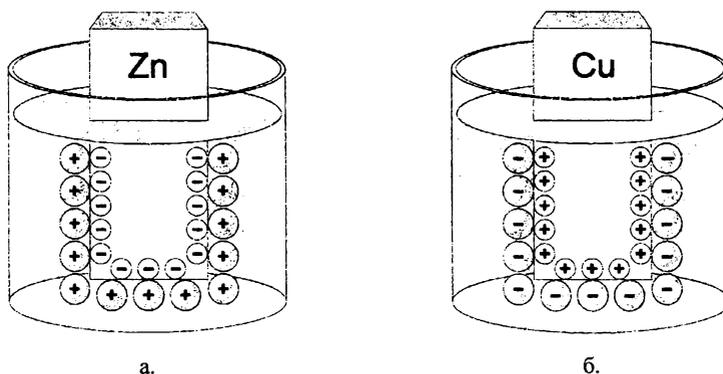


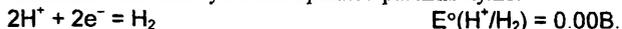
Рис. 1.2. Образование ДЭС в случае активного (цинк) и малоактивного (медь) металлов.

В случае двойного электрического слоя металл и жидкая фаза (раствор) имеют заряды противоположного знака, между ними возникает определенная разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом* (E). Электродному потенциалу металла приписывается тот знак, который возникает на его поверхности в двойном электрическом слое при погружении металла в раствор его соли.

Таким образом, пластинка металла и раствор его соли вместе составляют единую окислительно-восстановительную систему, характеризующуюся определенным электродным потенциалом, который зависит от природы металла и растворителя, концентрации ионов металла в растворе, от температуры и pH среды.

## 1.2. Стандартный электродный потенциал и методы его измерения

Экспериментально определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. Поэтому на практике используется его относительное значение, т.е. измеряется разность потенциалов исследуемой системы и потенциалом некоторого электрода сравнения. В качестве стандартного электрода сравнения обычно используют *водородный электрод*. Потенциал водородного электрода, в котором концентрация (или, более строго, активность) ионов водорода равна 1 моль/л, температура 298 К, парциальное давление 101.325 кПа (1 атм.), получил название *стандартного водородного потенциала*, а его численное значение условно принято равным нулю:



Для сравнения электродных потенциалов различных окислительно-восстановительных систем, необходимо, чтобы они также были измерены при стандартных условиях. Таковыми являются концентрация (активность) всех веществ, кроме растворителя, равная 1 моль/л,  $\text{pH}=0$ , температура 298 К, давление газообразных веществ 101.325 кПа; если в системе есть твердые вещества, то они должны присутствовать в виде самостоятельных чистых фаз. Потенциалы, соответствующие таким условиям, носят название *стандартных электродных потенциалов*, обозначаются  $E^\circ$  и измеряются в Вольтах (В). Значения стандартных электродных потенциалов измеряются экспериментально или рассчитываются на основании термодинамических величин и являются справочными данными.

☑ При использовании справочных данных следует помнить, что:

1. Значения электродных потенциалов в справочниках относят к полуреакции *восстановления* (электроны находятся в *левой* части уравнения);
2. При записи полуреакции в обратном направлении *знак потенциала не изменяется*;
3. При умножении уравнения полуреакции на какое-либо число *значение потенциала не изменяется*.

Стандартные электродные потенциалы могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Знак  $E^\circ$  соответствует заряду данного электрода по отношению к стандартному водородному электроду.

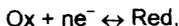
В силу значительных конструктивных трудностей стандартный водородный электрод используется очень редко. Намного чаще на практике в качестве электрода сравнения применяют *хлорсеребряный* электрод. Он представляет собой серебряную проволоку, погруженную в раствор соляной кислоты, в котором взвешен осадок малорастворимого хлорида серебра. Процесс, протекающий на данном электроде выражается уравнением:



Важнейшее практическое значение имеет *стеклянный* электрод, потенциал которого зависит от концентрации ионов водорода ( $\text{H}^+$ ) в растворе. Это позволяет с высокой точностью определять водородный показатель ( $\text{pH}$ ) среды. Различные типы *ион-селективных* электродов служат для химического анализа, например, для определения уровня содержания нитратов в почвах.

## 1.3. Уравнение Нернста

При условиях отличающихся от стандартных, численное значение равновесного электродного потенциала для окислительно-восстановительной системы, записанной в форме:



где Ox - окисленная форма вещества, а Red - его восстановленная форма, определяется по уравнению Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (3)$$

где  $E_{Ox/Red}$  и  $E^{\circ}_{Ox/Red}$  - соответственно электродный и стандартный электродный потенциалы системы; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; F - постоянная Фарадея; n - число электронов, участвующих в элементарном окислительно-восстановительном процессе (т.е. стехиометрический коэффициент, стоящий перед электронами в уравнении электрохимической реакции); [Ox] и [Red] - молярные концентрации соответственно окисленной и восстановленной форм соединения.

☑ Индекс Ox от англ. oxidizer - окислитель, индекс Red от англ. reducer - восстановитель

Уравнение Нернста названо в честь его открывателя - немецкого электрохимика, лауреата Нобелевской премии по химии, Вальтера Нернста.

Для удобства расчетов в уравнение Нернста можно подставить значения постоянных ( $R = 8,314$  кДж/(моль·К) и  $F = 96494$  Кл/моль) и перейти от натуральных логарифмов к десятичным (умножая на 2.3). Тогда, при температуре 298К уравнение Нернста примет вид:

$$\begin{aligned} E_{Ox/Red} &= E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{8.31 \cdot 298}{n \cdot 96464} \cdot 2.3 \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]} = \\ &= E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}. \end{aligned}$$

Рассмотрим приложение уравнения Нернста для двух практически важных электродов - металлического и водородного.

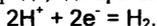
1) В случае *металлического электрода*, представляющего собой пластину соответствующего металла, погруженную в раствор соли данного металла, будет протекать следующая реакция:



При этом окисленной формой будут являться ионы металла:  $[Ox]=[Me^{n+}]$ , а восстановленной формой - сам металл:  $[Red]=[Me]$ . Поскольку концентрация металла как твердого вещества, является константой, электродный потенциал будет определяться только концентрацией ионов металла, и уравнение Нернста имеет вид:

$$E (Me^{n+} / Me) = E^{\circ} (Me^{n+} / Me) + \frac{0.059}{n} \lg [Me^{n+}]. \quad (4)$$

2) В случае *водородного электрода*, где протекает следующая реакция:



окисленной формой являются ионы водорода:  $[Ox]=[H^{+}]$ , а восстановленной формой - газообразный водород:  $[Red]=[H_2]$ . Так как газообразный водород непрерывно удаляется из зоны реакции, электродный потенциал определяется только концентрацией ионов водорода  $H^{+}$ :

$$E (H^{+} / H_2) = E^{\circ} (H^{+} / H_2) + \frac{0.059}{2} \lg [H^{+}]^2 = E^{\circ} (H^{+} / H_2) + 0.059 \lg [H^{+}].$$

Поскольку стандартный потенциал водородного электрода равен нулю ( $E^{\circ}(H^{+}/H_2)=0В$ ) и учитывая, что  $pH = -\lg[H^{+}]$ , получаем:

$$E(H^{+}/H_2) = -0.059pH. \quad (5)$$

Формула (5) позволяет определять потенциал водородного электрода при различных значениях рН. Так, в нейтральной среде (рН = 7)  $E(H^+/H_2) = -0,0597 \approx -0,41В$ .

#### 1.4. Влияние различных факторов на электродный потенциал

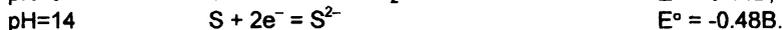
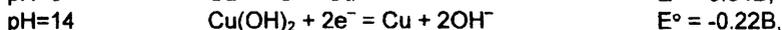
Важным следствием из уравнения Нернста является зависимость величины электродного потенциала от формы существования ионов реагирующих веществ. Так величина электродного потенциала может значительно изменяться при изменении рН, в случае протекания процессов комплексообразования или образования труднорастворимого соединения. Рассмотрим влияние данных факторов подробнее.

1) *Влияние рН.* Величина электродного потенциала будет чувствительна к изменению рН раствора, если:

- ионы водорода (или гидроксид-ионы) участвуют в рассматриваемой полуреакции, например:



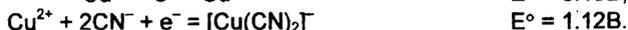
- форма существования любого компонента полуреакции меняется при изменении рН раствора. Это особенно важно для ионов металлов, образующих в щелочной среде труднорастворимые гидроксиды ( $Fe(OH)_3$ ) или слабодиссоциирующие гидроксокомплексы ( $[Sn(OH)_4]^{2-}$ ), и для слабодиссоциирующих кислот, существующих в кислой среде в виде молекул ( $H_2S$ ), а в щелочной в виде ионов ( $S^{2-}$ ). Для указанных систем при переходе от рН=0 к рН=14 электродные потенциалы становятся более отрицательными:



2) *Влияние комплексообразования.* Если реакция комплексообразования происходит с окисленной формой компонентов полуреакции, электродный потенциал становится более отрицательным:



Если реакция комплексообразования происходит с восстановленной формой, редокс-потенциал становится менее отрицательным:



3) *Влияние образования труднорастворимого соединения.* Если окисленная форма вещества образует труднорастворимое соединение, электродный потенциал становится более отрицательным:



Если восстановленная форма вещества образует труднорастворимое соединение, редокс-потенциал становится менее отрицательным.



## 1.5. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций в водных растворах

Значение величины электродного потенциала позволяет определять, в каком направлении с термодинамической точки зрения может протекать окислительно-восстановительная реакция. Величина разности потенциалов окислителя и восстановителя ( $\Delta E^\circ$ ) связана с изменением энергии Гиббса в ходе химической реакции ( $\Delta G^\circ$ ) следующим отношением:

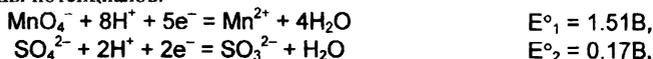
$$nF\Delta E^\circ = -\Delta G^\circ, \quad (6)$$

где  $n$  - число электронов, принимающих участие в реакции,  $F$  - постоянная Фарадея. Поэтому критерию возможности самопроизвольного протекания химической реакции ( $\Delta G^\circ < 0$ ) соответствует положительная разность потенциалов ( $\Delta E^\circ > 0$ ).

Таким образом, реакция может пойти самопроизвольно в том направлении, для которого разность потенциалов  $\Delta E^\circ$  *положительна*, а в качестве *окислителя* всегда будет выступать то вещество или ион, электродный потенциал которого *больше*. *Восстановителем* является вещество или ион электродный потенциал которого *меньше*.

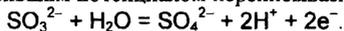
Рассмотрим каким образом можно использовать величины стандартных электродных потенциалов для определения направления протекания окислительно-восстановительной реакции. Например, определим возможность окисления сульфит-ионов ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) в кислой среде перманганатом калия ( $\text{KMnO}_4$ ). Для этого:

1. Выписываем из таблицы 5.1 на с.36 необходимые полуреакции и соответствующие значения потенциалов:

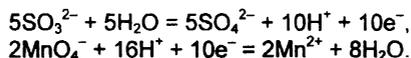


2. Поскольку  $E^\circ_1 > E^\circ_2$ , то ион  $\text{MnO}_4^-$  будет являться окислителем.

3. Полуреакцию с меньшим потенциалом переписываем в обратном направлении:

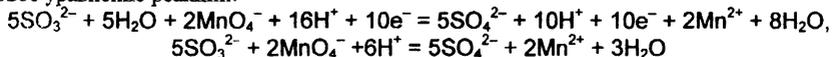


4. Для того, чтобы число электронов отданных восстановителем равнялось числу электронов, принятых окислителем (т.е. 10) умножим первое уравнение на 2, а второе уравнение на 5:



Потенциал полуреакций при этом не изменяется!

5. Суммируем полученные уравнения и приведем подобные члены, получая итоговое уравнение реакции:



Таким образом, в кислой среде сульфит-ионы окисляются перманганатом калия с образованием сульфат-ионов и ионов марганца (II).

## 1.6. Электрохимический ряд напряжений металлов

Если расположить металлы в порядке увеличения их стандартных электродных потенциалов, то получится *электрохимический ряд напряжений металлов* (часто используется название - *ряд стандартных электродных потенциалов*) (таблица 1.1).

Таблица 1.1 Электрохимический ряд напряжений металлов

Полуреакция	$E^{\circ}$ , В	Полуреакция	$E^{\circ}$ , В
$\text{Li}^{+} + e^{-} = \text{Li}$	-3.045	$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Rb}^{+} + e^{-} = \text{Rb}$	-2.925	$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} = \text{Fe}$	-0.441
$\text{K}^{+} + e^{-} = \text{K}$	-2.924	<b><math>2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{H}_2</math> (pH=7)</b>	-0.413
$\text{Cs}^{+} + e^{-} = \text{Cs}$	-2.923	$\text{Cd}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cd}$	-0.404
$\text{Ba}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ba}$	-2.905	$\text{Tl}^{+} + e^{-} = \text{Tl}$	-0.336
$\text{Sr}^{2+} + 2e^{-} = \text{Sr}$	-2.888	$\text{Co}^{2+} + 2e^{-} = \text{Co}$	-0.277
$\text{Ca}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ca}$	-2.864	$\text{Ni}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ni}$	-0.234
$\text{Na}^{+} + e^{-} = \text{Na}$	-2.711	$\text{Sn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Sn}$	-0.141
$\text{La}^{3+} + 3e^{-} = \text{La}$	-2.522	$\text{Pb}^{2+} + 2e^{-} = \text{Pb}$	-0.126
$\text{Mg}^{2+} + 2e^{-} = \text{Mg}$	-2.370	<b><math>2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{H}_2</math> (pH=0)</b>	0.000
$\text{Sc}^{3+} + 3e^{-} = \text{Sc}$	-2.077	$\text{Bi}^{3+} + 3e^{-} = \text{Bi}$	0.317
$\text{Be}^{2+} + 2e^{-} = \text{Be}$	-1.847	$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cu}$	0.338
$\text{Al}^{3+} + 3e^{-} = \text{Al}$	-1.700	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^{-} = 2\text{Hg}$	0.796
$\text{Mn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Mn}$	-1.192	$\text{Ag}^{+} + e^{-} = \text{Ag}$	0.799
$\text{V}^{2+} + 2e^{-} = \text{V}$	-1.125	$\text{Pd}^{2+} + 2e^{-} = \text{Pd}$	0.915
$\text{Cr}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cr}$	-0.852	$\text{Au}^{3+} + 3e^{-} = \text{Au}$	1.498

Положение металла в электрохимическом ряду напряжений позволяет охарактеризовать его окислительно-восстановительные свойства. Чем более отрицательный электродный потенциал, тем выгоднее образование гидратированного иона металла и тем сильнее проявляет металл себя как восстановитель. По мере увеличения потенциала восстановительная активность металла падает.

В целом в электрохимическом ряду напряжений наблюдаются следующие закономерности.

1) Металлы, расположенные в ряду напряжений выше водорода, т.е. имеющие отрицательное значение электродного потенциала, способны растворяться в обычных кислотах (т.е. кислотах, не обладающих окислительными свойствами и не являющимися комплексообразователями).

2) Металлы, имеющие электродный потенциал более отрицательный, чем -0,41 В, могут вытеснять водород из воды. Однако, практически, вследствие образования на металлической поверхности оксидных пленок, обладающих защитным действием, эта способность проявляется только у щелочных и щелочноземельных металлов.

3) Металлы (за исключением щелочных и щелочно-земельных), имеющие более отрицательный потенциал, способны вытеснять металлы с большим потенциалом из водных растворов их солей.

Важно отметить, что электрохимический ряд напряжений металлов применим *только* к водным растворам. В случае неводных растворов (например, аммиака) или расплавов величины потенциалов и последовательность их изменения могут значительно отличаться.

## 2. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

*Химическими источниками тока (ХИТ)* называются устройства, посредством которых свободная энергия химических процессов превращается в электрическую энергию.

С момента своего изобретения химические источники тока длительное время являлись единственными источниками электрической энергии, пригодными для практи-

ческого использования. До их появления были известны только законы электростатики и не существовало понятия электрического тока. Именно ХИТ позволили начать изучение электричества и его применения в различных областях.

В 1881 году в Париже был построен первый электромобиль. В качестве источника энергии в нем использовались кислотные аккумуляторы. Только через 4 года появляется первый автомобиль Даймлера и Бенца с двигателем внутреннего сгорания! Именно на электромобиле в 1899 году достигнут фантастический для того времени рекорд скорости 100 км/час.

После создания принципиально нового источника электрической энергии - электромагнитного генератора химические источники тока потеряли свое первостепенное значение. Генераторы превзошли своих предшественников по экономическим и техническим параметрам, но ХИТ продолжали совершенствоваться и развиваться как автономные источники питания для средств связи.

Новым толчком к совершенствованию ХИТ в начале XX века послужило развитие радиотехники и автомобильной промышленности. Первичные элементы и аккумуляторы являлись единственными источниками питания для средств связи, а для автомобилей потребовались стартерные аккумуляторы. Резкому улучшению характеристик ХИТ также способствовало развитие военной техники. Появление новых разновидностей источников тока после второй мировой войны связано с работами в области авиационной и космической техники. Большое распространение ХИТ обусловлено неизменной эффективностью не зависящей от электрической мощности и условий эксплуатации. Ни один тип источников электрической энергии не обладает такой универсальностью. Примечателен тот факт, что при одновременном включении всех ХИТ, находящихся в настоящее время в эксплуатации, можно получить мгновенную электрическую мощность соизмеримую с суммарной мощностью всех электростанций мира.

## 2.1. Основные понятия и определения

Действие любого химического источника тока основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции. Все химические источники электрической энергии представляют собой систему, состоящую минимум из двух *электродов* и *ионного проводника* между ними.

*Электроды* - проводники, имеющие электронную проводимость, иначе называются *проводниками 1-го рода*. Контактующий с ними *электролит* (обычно раствор солей, щелочей, кислот), обладающий ионной проводимостью, называют *проводником 2-го рода*.

Такая система делает возможным пространственное разделение окислительно-восстановительной реакции, протекающей при работе ХИТ. Процесс окисления протекает на одном электроде, процесс восстановления - на другом. В результате такого разделения электроны от восстановителя передаются окислителю не непосредственно, а по внешней цепи. Энергию этих электронов можно использовать. Для этого во внешнюю цепь надо включить прибор, потребляющий электрическую энергию.

Процесс превращения химической энергии в электрическую в химическом источнике тока называется *разрядом*.

По характеру работы ХИТ делятся на две основные группы: *гальванические элементы*, или *первичные источники тока*, и *электрические аккумуляторы*, или *вторичные источники тока*.

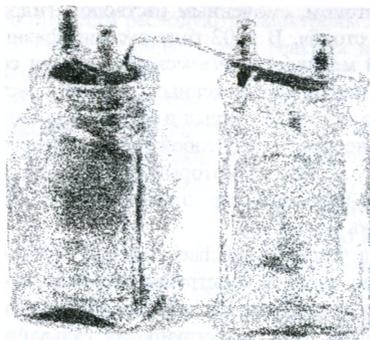


Рис. 2.1. Гальванический элемент Лекланше. 1866г. Франция.

К группе *первичных ХИТ* относятся устройства, которые допускают лишь однократное использование заключенных в них активных материалов. При этом отдача электрической энергии может быть осуществлена в один или несколько приемов. Полностью разряженный гальванический элемент к дальнейшей работе непригоден. Первичные ХИТ в свою очередь делятся на две группы: элементы с жидким электролитом и сухие элементы, содержащие невыливающийся электролит.

*Вторичными ХИТ*, или электрическими аккумуляторами, называются такие источники тока, работоспособность которых после разряда может быть восстановлена путем *заряда*, т.е. пропусканием постоянного электрического тока через аккумулятор в направлении, противоположном тому, в котором протекал ток при разряде.

Разряд аккумулятора сопровождается превращением химической энергии в электрическую, причем активные вещества переходят в продукты разряда; заряд аккумулятора, наоборот превращает электрическую энергию в химическую, а продукты разряда - в первоначальные активные вещества.

Для названия электродов приняты термины *анод* и *катод*, которые должны соответствовать протекающим на электродах окислительно-восстановительным процессам. *Анодом* называется тот электрод, на котором протекает процесс окисления, а *катодом* - электрод на котором происходит процесс восстановления.

Рассмотрим кратко принципы работы и особенности важнейших химических источников тока.

## 2.2. Гальванические элементы

*Гальванический элемент* - это источник электрического тока одноразового (непрерывного или с перерывами) действия, т.к. в нем протекают практически необратимые в обычных условиях химические реакции. Реагенты (окислитель и восстановитель), входящие в состав гальванического элемента, расходуются в процессе его работы. После расхода реагентов элемент не может больше работать и его нельзя перезарядить.

Первым гальваническим элементом, получившим широкое практическое применение был *элемент Вольты*, названный в честь своего создателя. Итальянский физик Алессандро Вольты (Alessandro Volta) объяснил причину гальванического эффекта, открытого его соотечественником Луджи Гальвани (Luigi Galvani). В марте 1800 г. он сообщил о создании устройства, состоящего из медных и цинковых кружков, перело-

женных сукном или картоном, смоченным раствором гидроксида калия. названного впоследствии «Вольтов столб». В 1802 году русский физик Василий Владимирович Петров в Петербургской медико-хирургической академии соорудил «Вольтов столб» из 4200 кружков меди и цинка, переложенных бумагой с раствором нашатыря (хлорида аммония), с помощью которого открыл и исследовал явление электрической дуги. "Рекорд" по числу соединенных между собой гальванических элементов принадлежит англичанину Дж. Зингеру (J. Singer), который в 1813 году соорудил батарею, состоящую из 20000 серебряно-цинковых пар, однако из-за большого внутреннего сопротивления она давала очень малый ток.

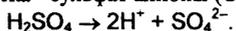
В 1835 году Майкл Фарадей (Michael Faraday) опубликовал книгу «Некоторые практические указания по вопросу конструирования гальванической батареи и пользования ею». В 1836 году его другом, английским ученым Джоном Фредериком Даниэлем (John Frederick Daniell), был сконструирован гальванический элемент, дающий стабильное напряжение в течение длительного времени - *элемент Даниэля*. В 1866 году французский инженер Жорж Лекланше (George Leclanche) разработал первый "сухой" гальванический элемент - *элемент Лекланше*. Вскоре после этого количество предложенных вариантов первичных элементов начало бурно расти. Так началась эра электричества подарившая миру свет, тепло и опасность поражения электрическим током.

## 2.2.1. Принципы работы гальванического элемента Вольта.

### Поляризация

Рассмотрим принцип работы гальванического элемента на примере первого простейшего элемента - *элемента Вольта*. Он состоит из медной (Cu) и цинковой (Zn) пластинок, погруженных в раствор серной кислоты ( $H_2SO_4$ ).

В водном растворе молекулы серной кислоты диссоциируют на ионы водорода ( $H^+$ ) и на ионы кислотного остатка - сульфат анионы ( $SO_4^{2-}$ ):



Таким образом в системе может протекать окислительно-восстановительная реакция между окислителем - ионами водорода ( $H^+$ ) и восстановителем - атомами металла.

Если гальванический элемент не замкнут, т.е. медная и цинковая пластинки не соединены между собой, то происходят следующие процессы. Медная пластинка не взаимодействует с серной кислотой, поскольку в электрохимическом ряду напряжений медь стоит после водорода, и ее потенциал больше, чем потенциал водорода ( $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) > E^\circ(H^+/H_2)$ ). При этом все же на границе медь/раствор кислоты образуется двойной электрический слой, и медная пластинка приобретает некоторый положительный заряд. Цинк в электрохимическом ряду напряжений стоит до водорода, и его потенциал имеет отрицательное значение ( $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) < E^\circ(H^+/H_2)$ ). Поэтому при погружении цинка в раствор, он взаимодействует с серной кислотой. Цинк начинает растворяться, и положительные ионы цинка ( $Zn^{2+}$ ) переходят в раствор:



При этом цинковый электрод заряжается отрицательно. Разность потенциалов, возникающая между положительно заряженной медной пластинкой и отрицательно заряженной цинковой составляет величину порядка 1 В.

Поскольку на цинковом электроде имеется определенный избыток электронов, то положительно заряженные ионы водорода притягиваются к цинковой пластинке и восстанавливаются:



В результате данного процесса расходуются электроны цинка, и равновесие реакции (7) смещается вправо. Однако скорость этой реакции невелика, и цинковая пластинка растворяется довольно медленно.

Следует отметить, что в незамкнутом гальваническом элементе Вольта хотя и протекает химическая реакция, но электрический ток системой *не вырабатывается*, так как полуреакция окисления и полуреакция восстановления идут только на одном электроде, и перемещение электронов во внешней цепи отсутствует.

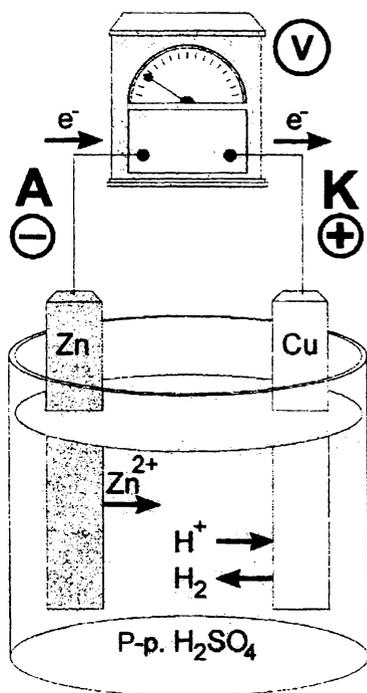
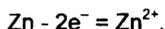


Рис. 2.2. Элемент Вольта

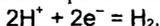
Если замкнуть внешнюю цепь, т.е. соединить медную и цинковую пластинку металлическим проводником, то наблюдаемая картина резко изменится. По металлическому проводнику пойдет электрический ток, а внутри элемента усиленно начнет выделяться газообразный водород, покрывающий поверхность пластинок слоем пузырьков (рис. 2.2).

Как и в предыдущем случае, медный электрод зарядится положительно, а на отрицательно заряженном цинковом электроде, будет происходить процесс растворения металла, т.е.:



Под действием возникшей разности потенциалов во внешней цепи электроны будут двигаться от цинка к меди. Так как электроны уходят с цинкового электрода, то его отрицательный потенциал должен уменьшаться и соответственно должно ослабевать электрическое поле между электродом и раствором. Однако этого не происходит т.к. одновременно с движением электронов во внешней цепи новые катионы цинка переходят с поверхности металла в раствор, тем самым поддерживая определенный отрицательный потенциал цинкового электрода.

Катионы водорода перемещаются к медной пластинке, принимают у нее электроны и восстанавливаются:



Вследствие этого на медной пластинке постоянно поддерживается определенный положительный потенциал, несмотря на то, что к ней из внешней цепи прибывают электроны.

Поскольку на цинковой пластинке происходит процесс окисления, она будет служить *анодом*, а медная пластинка, где идет реакция восстановления, является *катодом*.

По мере растворения цинковой пластинки в анодном пространстве будут накапливаться положительно заряженные ионы цинка ( $\text{Zn}^{2+}$ ), которые притягивают к себе анионы кислотного остатка ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Эти анионы движутся в электролите в направлении от медной пластинки к цинковой. Одновременно с этим катионы водорода ( $\text{H}^+$ )

перемещаются в обратном направлении, т.е. от цинка к меди. Таким образом, если во внешней цепи электрический ток представляет собой направленное движение электронов, то в электролите ток является перемещением катионов и анионов в противоположных направлениях.

По мере работы гальванического элемента Вольта медная пластинка постепенно покрывается слоем молекул водорода, через который значительно затруднен перенос электронов. Между этим слоем и электролитом возникает разность потенциалов, действующая в направлении противоположном основной разности потенциалов между электродами. Возникновение такой противозлектродвижущей силы уменьшает результирующую разность потенциалов и ухудшает работу гальванического элемента. Данное явление, при котором происходит изменение потенциала электрода при прохождении электрического тока по внешней цепи гальванического элемента, называется *поляризацией* ( $\eta$ ). Чем больше ток во внешней цепи, тем сильнее поляризация и тем быстрее уменьшается напряжение гальванического элемента. Для количественного расчета поляризации можно использовать формулу:

$$\eta = E_i - E,$$

где  $\eta$  - поляризация,  $E_i$  - потенциал электрода при прохождении тока;  $E$  - равновесный потенциал электрода.

Так как поляризация может наблюдаться как на катоде, так и на аноде, то различают *катодную* и *анодную* поляризации  $\eta_k$  и  $\eta_a$ .

Для устранения поляризации в гальванический элемент вводят специальные вещества, называемые *деполяризаторами*. Например, если при замыкании внешней цепи на электродах выделяется водород, то вводят деполяризаторы способные его поглощать. При этом, чтобы напряжение на полюсах оставалось постоянным (что очень важно при практическом использовании элемента) деполяризатор должен поглощать водород с высокой скоростью. Естественно, что со временем способность деполяризатора поглощать газ ослабевает и он постепенно приходит в негодность. Однако, обычно раньше этого портится электролит или расходуется материал анода.

Таким образом, преобразование энергии химической реакции в электрическую в гальваническом элементе идет за счет химического превращения электродов, электролита и деполяризатора. Поэтому любой гальванический элемент обладает определенным конечным запасом энергии и может работать лишь ограниченное время.

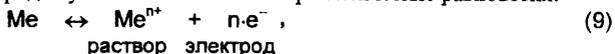
### 2.2.2. Принцип работы гальванического элемента Даниэля

Выделение в процессе работы больших количеств взрывоопасного водорода, использование в качестве электролита едкой серной кислоты, а также быстрое падение напряжения вследствие поляризации существенно ограничивают возможность широкого использования гальванического элемента Вольта. Поэтому сразу же с момента его создания были предприняты попытки усовершенствования гальванического элемента. Наиболее удачной из них стал *элемент Даниэля*. В этом гальваническом элементе впервые был использован ряд конструктивных особенностей, в частности, были разделены катодное и анодное пространства.

Элемент Даниэля состоит из медной пластинки (Cu), погруженной в раствор сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ ) и цинковой пластинки (Zn), погруженной в раствор сульфата цинка ( $\text{ZnSO}_4$ ). Таким образом, электролиты между собой непосредственно не соприкасаются, но для обеспечения ионной проводимости два раствора соединены между собой *солевым мостиком*. Солевой мостик - это перевернутая U-образная трубка, наполненная насыщенным раствором хлорида калия (KCl). Для того, чтобы раствор хлорида калия не выливался, концы солевого мостика закрыты ватными тампонами.

Рассмотрим процессы, протекающие в элементе Даниэля:

1) Когда элемент разомкнут, химическая реакция в нем не протекает. Тем не менее, на поверхности электродов устанавливаются электрохимические равновесия:



и формируется двойной электрический слой (см. п.1.1 и рис. 1.2). Поскольку цинк - химически активный металл равновесие процесса (9) для этого металла будет сдвинуто вправо, и цинковая пластинка зарядится отрицательно. В случае меди, как малоактивного металла, равновесие сдвинуто влево, и на медной пластинке возникнет положительный заряд.

2) При замыкании гальванического элемента из-за разности потенциалов электроны от цинкового электрода начнут по внешней цепи перемещаться к медному.

Поскольку электроны непрерывно покидают цинковую пластинку, равновесие процесса (9) смещается в сторону продуктов реакции. Цинк при этом окисляется: атомы цинка превращаются в ионы цинка и, гидратируясь, переходят в раствор, а высвобождающиеся электроны по внешней цепи движутся к медному электроду:

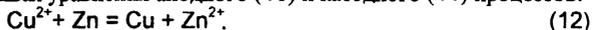


На медном электроде протекает восстановление ионов меди. Электроны, приходящие сюда от цинкового электрода, соединяются с ионами меди из раствора с образованием атомов меди, выделяющихся на электроде в виде металла:



Так как на цинковом электроде происходит процесс окисления, цинк в элементе Даниэля является анодом. На медном электроде протекает реакция восстановления, поэтому медь служит анодом.

Суммарное уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе Даниэля, можно получить складывая уравнения анодного (10) и катодного (11) процессов:



В результате процесса (12) возникает движение электронов по внешней цепи и ионов внутри элемента, т.е. электрический ток. Поэтому данная реакция называется *токообразующей*.

Рассмотрим процессы, протекающие в электролитах в анодном и катодном пространствах. Первоначально, когда внешняя цепь незамкнута, в анодном пространстве концентрации ионов цинка ( $\text{Zn}^{2+}$ ) и анионов кислотного остатка ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) равны:

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}].$$

Однако, по мере работы гальванического элемента цинковая пластинка растворяется и в раствор переходят избыточные ионы цинка, поэтому их концентрация превышает концентрацию сульфат-ионов:

$$[\text{Zn}^{2+}] > [\text{SO}_4^{2-}].$$

Для компенсации избыточных ионов цинка из солевого мостика в анодное пространство начинают переходить отрицательно заряженные хлорид-ионы ( $\text{Cl}^{-}$ ).

В катодном пространстве наблюдается противоположная картина. Когда цепь незамкнута, концентрация ионов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и ионов кислотного остатка ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) одинакова:

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}].$$

Если же внешнюю цепь замкнуть, то ионы меди восстанавливаясь, покидают раствор, и сульфат-ионов становится больше:

$$[\text{Cu}^{2+}] < [\text{SO}_4^{2-}].$$

Чтобы нейтрализовать избыточные сульфат-ионы, из солевого мостика в катодное пространство поступают положительно заряженные ионы калия ( $\text{K}^{+}$ ).

Краткая схема процессов, протекающих в гальваническом элементе Даниэля приведена на рис. 2.3.

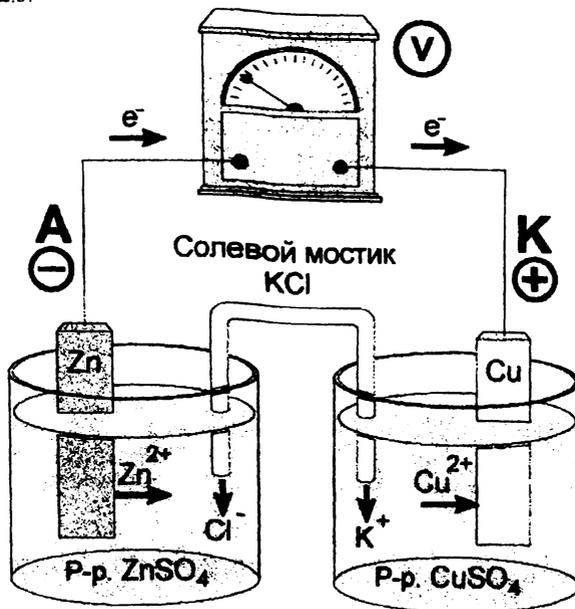


Рис. 2.3. Элемент Даниэля

Несмотря на то, что конструкция элемента Даниэля сложнее элемента Вольта, этот химический источник тока имеет больше преимуществ. В частности, как видно из вышесказанного, при размыкании внешней цепи химическая реакция в элементе прекращается и источник тока можно сохранять в течение длительного времени.

### 2.2.3. Составление схемы гальванических элементов

Для краткой характеристики гальванического элемента принято записывать его схему, в которой указываются окислители и восстановители, принимающие участие в токообразующей реакции. Первоначально указывается материал анода; затем ионы (или вещества), с которыми он находится в равновесии; затем ионы (или вещества), с которыми в равновесии находится катод и, наконец, материал катода. Граница раздела между веществами, находящимися в разных фазах (например, разных агрегатных состояниях) обозначается вертикальной чертой. Граница раздела между катодным и анодным пространством обозначается двумя вертикальными чертами. Например, схема элемента Даниэля имеет вид:

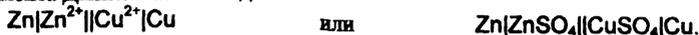


Схема элемента Вольта, где катодное и анодное пространства не разделены имеет вид:



Схемы широко используются в практической электрохимии, так как являются достаточно удобными для упрощенного представления об устройстве и составе гальванических элементов.

#### 2.2.4. Электродвижущая сила и напряжение гальванического элемента

Как было сказано выше, причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность потенциалов электродов ( $\Delta E$ ). С физической точки зрения разность электродных потенциалов это - *электродвижущая сила* гальванического элемента (*ЭДС*). Поскольку в гальваническом элементе протекает самопроизвольная реакция, т.е. ток вырабатывается, то:

$$\Delta E > 0.$$

При этом потенциал катода больше потенциала анода ( $E_K > E_A$ ), и в процессе работы гальванического элемента электроны перемещаются от отрицательно заряженного анода к положительно заряженному катоду. Поэтому ЭДС можно рассчитать по формуле:

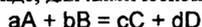
$$\Delta E = E_K - E_A. \quad (13)$$

При расчете ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартных электродов в формулу (13) необходимо подставлять стандартные значения электродных потенциалов:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_K - E^\circ_A, \quad (14)$$

где  $\Delta E^\circ$  - стандартная ЭДС гальванического элемента.

Если же условия работы гальванического элемента отличаются от стандартных, то в формулу (13) необходимо использовать уравнение Нернста для соответствующих полуреакций. Поэтому в общем виде, для химической реакции:



ЭДС ( $\Delta E$ ) можно рассчитать по формуле:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad (15)$$

где  $\Delta E^\circ$  - стандартная ЭДС;  $[A]$ ,  $[B]$  и  $[C]$ ,  $[D]$  - молярные концентрации исходных веществ и продуктов реакции соответственно;  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $F$  - постоянная Фарадея,  $T$  - абсолютная температура,  $n$  - число электронов, принимающих участие в элементарной электрохимической реакции. Для более точных расчетов вместо молярной концентрации следует использовать значения активности ионов, принимающих участие в реакции.

При экспериментальном измерении ЭДС гальванических элементов применяются специальные методики (например, компенсационный метод) или используют измерительное оборудование, имеющее высокое внутреннее сопротивление (например, высокоомные вольтметры). Чем большим сопротивлением будет обладать измерительный прибор, тем меньший ток будет протекать в цепи, тем меньшее влияние будет оказывать поляризация и тем ближе к искомой ЭДС будет показание измерительного прибора.

Реальное *напряжение* ( $U$ ) гальванического элемента всегда меньше ЭДС из-за поляризации и омических потерь:

$$U = \Delta E - I \cdot R - \eta,$$

где  $I$  - сила тока;  $R$  - омическое сопротивление;  $\eta$  - поляризация элемента, равная сумме поляризаций анода и катода.

Таким образом, напряжение при разряде зависит от ЭДС элемента, и в основном обусловлено: типом и свойствами активных материалов электродов; составом и концентрацией электролита и деполаризатора; поляризацией; омическими потерями и температурой гальванического элемента.

По мере работы элемента (разряда) уменьшается концентрация исходных реагентов и увеличивается концентрация продуктов реакции, поэтому в соответствии с уравнением (15) ЭДС элемента уменьшается. Вследствие этого при разряде элемента напряжение его постепенно падает. С ростом же температуры напряжение гальванического элемента, как правило, немного возрастает.

### 2.2.5. Эксплуатационные характеристики гальванических элементов

К важнейшим характеристикам всех химических источников тока, в том числе гальванических элементов, помимо напряжения относят *емкость* элемента, т.е. количество энергии, которое источник тока способен отдать при разряде. Емкость определяется массой активных веществ элемента и степенью их превращения. При увеличении тока разряда и снижении температуры, особенно ниже 0°C, степень превращения реагентов и, соответственно, емкость элементов снижаются. Единица измерения емкости - ампер-час (А·ч), поэтому емкость можно рассчитать как произведение разрядного тока и времени работы элемента. Гальванический элемент считают разряженным, если его напряжение уменьшилось примерно на 50% по сравнению с первоначальным значением.

Также работу гальванического элемента характеризуют *внутренним сопротивлением*, *максимально допустимым разрядным током* и *сохраняемостью*.

*Внутреннее сопротивление* определяет величину омических потерь и зависит от типа и размеров элемента, времени его работы. Чем больше размеры элемента, тем меньше его внутреннее сопротивление. По мере работы элемента внутренне сопротивление увеличивается.

*Максимально допустимый разрядный ток* большинства гальванических элементов обычно составляет доли ампера. Увеличение тока выше этого предела вызывает ускоренную поляризацию и, соответственно, уменьшение напряжения. В итоге гальванический элемент быстро истощается. Подобное явление, но в еще большей степени происходит при коротком замыкании ХИТ.

*Сохраняемость* - это срок хранения, в течение которого основные характеристики химического источника тока остаются в заданных пределах.

### 2.2.6. Современные гальванические элементы

В принципе электрическую энергию может дать любая окислительно-восстановительная реакция (ОВР). Однако практически число реакций, используемых в химических источниках тока, невелико. Это обусловлено жесткими требованиями, которые предъявляются к ОВР. Во-первых, не всякая реакция может быть использована для создания гальванического элемента, обладающего техническими ценными свойствами (высокой емкостью, постоянным во времени напряжением, хорошей сохраняемостью и др.) Во-вторых, в ряде случаев токообразующая реакция требует расхода редких, дорогостоящих или высокотоксичных веществ. В-третьих, производство гальванических элементов должно быть экономически рентабельно.

До 70-х годов XIX века, пока в промышленности не было освоено применение динамомаши (электрических генераторов), химические источники тока были единственными источниками электрической энергии. Число предложенных к тому времени систем элементов было очень велико (более 200), но только небольшая часть из них нашла практическое применение. В основном раньше применяли стационарные установки из элементов *Даниэля*, *Бунзена*, *Грене* и некоторых других. В таблице 2.1 приведены краткие сведения об элементах, широко распространенных в прошлом, но в настоящее время утративших промышленное значение.

Таблица 2.1. Основные характеристики гальванических элементов, широко распространенных в прошлом и суммарные уравнения электрохимических процессов, протекающих в них.

Элемент	Схема гальванического элемента	ЭДС, В
Даниэля	(A) $Zn ZnSO_4  CuSO_4 Cu$ (K) $Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$	1.09
Бунзена	(A) $Zn H_2SO_4, HNO_3 C$ (K) $Zn + 2HNO_3 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2NO_2 + H_2O$	1.95
Грене	(A) $Zn H_2SO_4, K_2Cr_2O_7 C$ (K) $3Zn + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$	2.00

В настоящее время в больших количествах востребованы не крупногабаритные, стационарные, а, наоборот, переносные, компактные и автономные источники энергии. Наибольшее распространение получили «сухие» элементы (*dry battery*) с невыливающимся загущенным (пастообразным) электролитом. В ряде устройств требуются длительная сохраняемость элементов без их использования и быстрое приведение в действие в нужный момент. Для этого применяются *ампульные* и *резервные (наливные)* элементы. В ампульных элементах электролит хранится отдельно от активных масс в ампуле, представляющей часть общего устройства, и, когда потребуется, быстро вливается в элемент под действием сжатого воздуха, пиропатрона или другого устройства. Резервные элементы также хранятся без электролита, а его запас конструктивно с элементом не связан. Например, в некоторых морских спасательных устройствах элементы приводятся в действие, когда в них попадает морская вода.

В большинстве выпускаемых современных гальванических элементах материалом анода также, как и в прошлом, служит цинк, а в качестве вещества для катода применяются оксиды менее активных металлов или кислород. Широкое использование цинка объясняется тем, что в этом металле сочетается ряд ценных свойств. В частности, цинк имеет малое значение стандартного электродного потенциала ( $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0.763В$ ), что обуславливает большое значение ЭДС многих реакций, протекающих с его участием. В то же время, благодаря образованию на поверхности цинка защитной оксидной пленки, он может долго сохраняться. Кроме того, стоимость цинка относительно невелика, а его соединения малотоксичны.

В отличие от элементов, имевших широкое применение в прошлом, практически во всех современных химических источниках тока используют не два, а один электролит. Это значительно упрощает конструкцию гальванического элемента и делает работу с ним более удобной. В качестве электролита в современных гальванических элементах в основном применяются растворы щелочей, например гидроксида калия (*щелочные элементы* или *alkaline battery*) или растворы солей, например, хлорида аммония (*солевые элементы* или *salt battery*). Щелочные элементы по сравнению с соевыми имеют более высокие эксплуатационные параметры и лучшую сохраняемость.

Наибольшее распространение, вследствие практически полной автоматизации и невысокой себестоимости производства, в настоящее время имеют *марганцево-цинковые*, иначе называемые *угольно-цинковые* (графитовый стержень этих элементов выполняет функцию токовода), гальванические элементы. Такие устройства обладают способностью «восстанавливаться» в течение перерыва в работе. Это явление обусловлено постепенным выравниванием локальных неоднородностей в композиции электролита, возникающих в процессе разряда. В результате периодического «отдыха» срок

службы элемента продлевается. К существенным недостаткам марганцево-цинковых элементов следует отнести невысокую емкость, малый срок хранения и значительное снижение напряжения при разряде.

Кроме марганцево-цинковых сегодня широко применяются и иные типы гальванических элементов, например, *кислородно-цинковые, меднооксидные, оксиднортутно-цинковые; серебряные* и др.

Характеристики некоторых, наиболее распространенных в настоящее время, гальванических элементов различных типов представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Основные характеристики современных гальванических элементов и суммарные уравнения электрохимических процессов, протекающих в них.

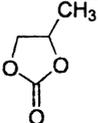
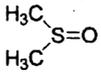
Элемент	Схема гальванического элемента	ЭДС, В
<i>Марганцево-цинковый</i>	Вариант с соевым электролитом (элемент <i>Лекланше</i> ): (A) Zn NH <sub>4</sub> Cl MnO <sub>2</sub> (K)	1.50
	Вариант со щелочным электролитом: (A) Zn KOH MnO <sub>2</sub> (K)	1.50
$Zn + 2MnO_2 + 2NH_4Cl = [Zn(NH_3)_2]Cl_2 + 2MnOOH$ (соевой электролит) $Zn + 2MnO_2 + H_2O = ZnO_2 + 2MnOOH$ (щелочной электролит)		
<i>Кислородно-цинковый</i>	Вариант с соевым электролитом: (A) Zn NH <sub>4</sub> Cl O <sub>2</sub>  C (K)	1.50
	Вариант со щелочным электролитом: (A) Zn KOH O <sub>2</sub>  C (K)	1.50
$2Zn + O_2 + 4NH_4Cl = 2[Zn(NH_3)_2]Cl_2 + 2H_2O$ (соевой электролит) $2Zn + O_2 + 4KOH + 2H_2O = 2K_2[Zn(OH)_4]$ (щелочной электролит)		
<i>Кислородно-железный</i>	(A) Fe KOH O <sub>2</sub>  C (K)	1.00
	$2Fe + O_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)_2$	
<i>Медно-оксидный</i>	(A) Zn NaOH CuO (K)	0.90 - 1.10
$Zn + CuO + 2NaOH + H_2O = Cu + Na_2[Zn(OH)_4]$		
<i>Марганцево-магнийный</i>	(A) Mg MgBr <sub>2</sub>  MnO <sub>2</sub> (K)	1.80 - 2.00
	$Mg + 2MnO_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2MnOOH$	
<i>Оксиднортутно-цинковый</i>	(A) Zn KOH HgO (K)	1.35
$Zn + HgO = ZnO + Hg$		
<i>Бром-серебряный</i>	(A) CuBr <sub>2</sub>  AgBr Ag (K)	1.00
	$Ag + CuBr_2 = CuBr + AgBr$	
<i>Литиевые</i>	Существует несколько типов элемента, которые имеют разные схемы, например:	
	(A) Li LiClO <sub>4</sub>  CuCl <sub>2</sub> (K),	3.06
	(A) Li LiPF <sub>6</sub>  CuF <sub>2</sub> (K),	3.55
(A) Li LiBF <sub>4</sub>  NiF <sub>2</sub> (K)	2.83	
$2Li + CuCl_2 = Cu + 2LiCl,$ $2Li + CuF_2 = Cu + 2LiF,$ $2Li + NiF_2 = Ni + 2LiF$		

Таблица 2.2. Продолжение

ампульные и резервные наливные элементы		
Хлорсеребряно-магнийевый	(A) Mg NaCl AgCl (K)	1.30 - 1.60
$Mg + 2AgCl = 2Ag + MgCl_2$		
Хлористомедно-магнийевый	(A) Mg NaCl CuCl (K)	1.70 - 1.80
$Mg + 2CuCl = 2Cu + MgCl_2$		
Серебряно-цинковый	(A) Zn KOH AgO (K)	1.85
$Zn + AgO = Ag + ZnO$		
Серно-магнийевый	(A) Mg NaCl S C (K)	1.60 - 1.65
$Mg + S + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2S$		
Свинцово-цинковый	(A) Zn H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  PbO <sub>2</sub> (K)	2.40 - 2.50
$Zn + PbO_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + PbSO_4 + 2H_2O$		
Свинцово-кадмиевый	(A) Cd H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  PbO <sub>2</sub> (K)	2.40
$Cd + PbO_2 + H_2SO_4 = CdSO_4 + PbSO_4 + 2H_2O$		
Хлорнокислотный элемент	(A) Pb HClO <sub>4</sub>  PbO <sub>2</sub> (K)	1.92
$Pb + PbO_2 + HClO_4 = 2Pb(ClO_4)_2 + 2H_2O$		

К числу наиболее перспективных и постоянно совершенствующихся гальванических элементов относятся *литиевые элементы*. В них применяются литиевые аноды и неводные растворы в качестве электролита. Использовать воду в данных элементах нельзя, поскольку литий взаимодействует с водой. Растворителями служат органические вещества - пропиленкарбонат, диметилсульфоксид, бутиролактон, тетрагидрофуран (таблица 2.3) и др. Для получения электролита в них растворяют перхлорат лития (LiClO<sub>4</sub>), гексафторофосфат лития (LiPF<sub>6</sub>), тетрафтороборат лития (LiBF<sub>4</sub>) и другие соли.

Таблица 2.3. Неводные растворители, которые используются в литиевых элементах

Растворитель	Пропиленкарбонат	Диметилсульфоксид	Бутиролактон	Тetraгидрофуран
Химическая формула				

Литиевые элементы обладают очень большими сроками хранения (до 10 лет), большой емкостью и работоспособностью в широком интервале температур (поскольку не содержат воды). К недостаткам современных литиевых элементов следует отнести то, что они работают лишь при небольших разрядных токах и поэтому используются, главным образом, в устройствах малого токопотребления (часы, электронная аппаратура, компьютеры и т.п.). Кроме того, высокая цена лития и особые требования к производству и утилизации (необходимость инертной атмосферы, очистка неводных растворителей) определяют относительно высокую стоимость литиевых элементов.

### 2.3. Аккумуляторы

Как уже указывалось, химические реакции, протекающие в гальванических элементах при их работе, в обычных условиях практически необратимы. Если попытаться восстановить разрядившийся гальванический элемент, пропуская через него постоянный электрический ток от внешнего источника, то система не возвратится в то состояние, в котором она находилась до разряда.

Иначе обстоит дело в случае электрических *аккумуляторов* (от лат. accumulator - накопитель). Реакции, протекающие при их работе, являются обратимыми. Пропуская через разряженный аккумулятор постоянный электрический ток, можно заставить реакцию протекать в обратном направлении. Иными словами, аккумуляторы можно перезарядить, т.е. они являются химическим источником тока многократного действия. Это составляет главное отличие электрических аккумуляторов от гальванических элементов.

При *заряде* аккумулятор накапливает энергию, а при *разряде* отдает ее. Однако электрическая энергия накапливается в аккумуляторе не непосредственно. Энергия зарядного тока расходуется на создание новых химических веществ. При разряде они, в ходе окислительно-восстановительной реакции, разлагаются и почти полностью высвобождают энергию, затраченную на их образование. В нормальном режиме работы аккумулятор отдает около 75% энергии, полученной при заряде.

Самый первый аккумулятор был создан в 1859 году Гастоном Плянте (Gaston Plante), который предложил накапливать электрическую энергию с помощью прибора, состоящего из двух свинцовых пластин, погруженных в водный раствор серной кислоты. В таком виде в устройстве не возникает никакой разности потенциалов т.к. электроды являются однородными по химическому составу и имеют одинаковые равновесные потенциалы. Однако, при пропускании через такое устройство постоянного электрического тока от внешнего источника, протекает электрохимическая реакция, в ходе которой на отрицательно заряженном электроде выделяется водород, а на положительно заряженном электроде - кислород. Выделяющийся кислород окисляет поверхность свинцовой пластины и она покрывается слоем оксида свинца (IV) ( $PbO_2$ ) темно-коричневого цвета. В результате получится элемент с двумя разнородными пластинами в растворе электролита - серной кислоты. Если теперь отсоединить заряжающий источник, то окажется, что аккумулятор обладает некоторой ЭДС и при подключении во внешнюю цепь дает электрический ток.

Аккумулятор, состоящий только из двух свинцовых пластин мало пригоден для практического использования. Он обладает слишком небольшой емкостью, а время его работы весьма ограничено, так как оксида свинца (IV) при заряде образуется мало. Дальнейшее усовершенствование свинцовых аккумуляторов связано с работами французского изобретателя Камиля Фора (Camille Faure), предложившего в 1881 году наносить на свинцовые пластины пасту из оксида свинца (IV). В 1884 году немецкий инженер Э.Фолькмар (Volkmar) заменил гладкие свинцовые пластины решетками, а уже к 1890 году свинцово-кислотные аккумуляторы выпускались серийно. В 1900 году фирмой Varta был выпущен первый стартерный аккумулятор для запуска автомобильного двигателя.

Для изготовления современных свинцовых аккумуляторов используются пластины различных типов - пастированные или намазные, панцирные, поверхностные - в зависимости от назначения. Наибольшее распространение получили *пастированные* пластины, при производстве которых на решетки из свинцово-сурьмяного сплава наносят пасту из оксидов свинца, которую электрохимической обработкой превращают в

свинцовую губку (отрицательный электрод) и оксид свинца (IV) (положительный электрод).

Схема процессов, протекающих в свинцовом аккумуляторе при разряде и заряде, а также уравнения электрохимических процессов приведены на рисунке 2.4. Обратите внимание, что положительно заряженный электрод при разряде является катодом (на нем происходит процесс восстановления), а при заряде он служит анодом (на нем протекает обратная реакция, т.е. окисление). Соответственно отрицательно заряженный электрод при разряде является анодом (идет окисление), а при заряде - катодом (идет восстановление).

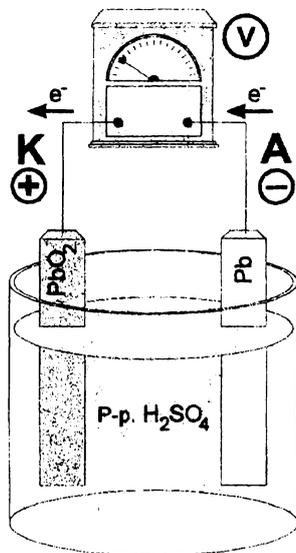
В процессе разряда аккумулятора на обоих электродах происходит образование нерастворимого в воде сульфата свинца (II) ( $PbSO_4$ ), на что расходуется электролит - серная кислота. Хорошо заряженные автомобильные аккумуляторы обычно работают с электролитом плотностью  $\rho=1.275$  г/см<sup>3</sup> при 20°C. Для работы при низких температурах плотность электролита иногда повышают, а для работы в жарких районах снижают. При разряде аккумулятора концентрация раствора серной кислоты, и, следовательно, его плотность уменьшается. При плотности ниже  $\rho=1.190$  г/см<sup>3</sup> аккумулятор считается разряженным на 50%, а при  $\rho=1.110$  г/см<sup>3</sup> - разряженным полностью.

Современные свинцовые аккумуляторы изготавливаются в различных вариантах исполнения в зависимости от области применения. Основные типы - стартерные, тяговые и стационарные аккумуляторы. Выпускаемые серийно кислотные свинцовые аккумуляторы обладают емкостью от 0.5 до 12000 А·ч.

В настоящее время кислотные свинцовые аккумуляторы получили наибольшее практическое применение в различных областях т.к. они обладают существенными достоинствами: высокий КПД (около 80%), высокая ЭДС и относительно малое ее изменение при разряде, простота в изготовлении и эксплуатации, большой срок службы - до 20 лет, высокая надежность. Основные недостатки таких аккумуляторов: саморазряд при хранении; относительно небольшое количество циклов *разряд-заряд* (300-1000); высокая токсичность свинца и химическая активность серной кислоты, обуславливающие ряд проблем при производстве и утилизации отработавших свой срок аккумуляторов. Тем не менее, эксперты ООН считают, что в обозримом будущем кислотные свинцовые аккумуляторы сохраняют свое значение как одних из самых удобных и надежных источников электрической энергии.

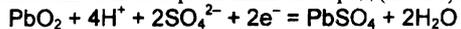
Кроме кислотных свинцовых, промышленность выпускает также *щелочные* аккумуляторы: *никель-железные, никель-кадмиевые, серебряно-цинковые*. В качестве электролита в этих системах используется водный раствор щелочи - главным образом, гидроксида калия. (Основные характеристики разных типов аккумуляторов приведены в таблице 2.4.)

Такие аккумуляторы обладают рядом достоинств и, прежде всего, они значительно легче, чем кислотные свинцовые, не боятся толчков и сотрясений, не портятся от коротких замыканий, могут длительное время оставаться в разряженном состоянии и способны выдерживать большее количество циклов *разряд-заряд* (500-2500). Однако щелочные аккумуляторы дороже кислотных и имеют меньшую и непостоянную при разряде ЭДС, а также невысокий КПД (не более 60-65%). Следует также отметить, что кадмий является высокотоксичным металлом, поэтому производство никель-кадмиевых аккумуляторов постоянно сокращается, и в будущем, вероятно всего, такие системы вообще не будут выпускаться.

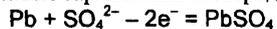


### РАЗРЯД

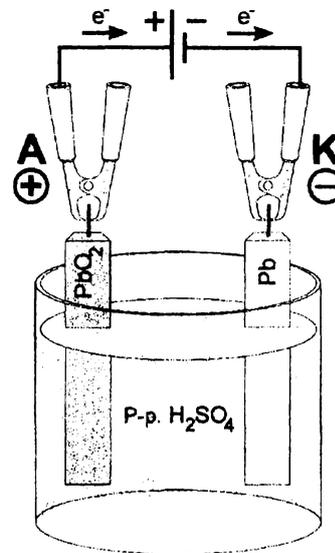
Положительно заряженный электрод (*катод*):



Отрицательно заряженный электрод (*анод*):

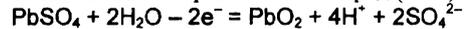


Суммарное уравнение электродных процессов:



### ЗАРЯД

Положительно заряженный электрод (*анод*):



Отрицательно заряженный электрод (*катод*):

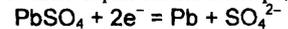


Рис. 2.4. Схема работы свинцового аккумулятора.

Таблица 2.4. Основные характеристики современных аккумуляторов и суммарные уравнения электрохимических процессов, протекающих в них.

Аккумулятор	Положительно заряженный электрод	Электролит	Отрицательно заряженный электрод	ЭДС, В
<i>Кислотный свинцовый</i>	PbO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pb	2,10
$PbO_2 + H_2SO_4 + Pb \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$				
<i>Кадмий- никелевый</i>	NiOOH	KOH	Cd	1,36
$2NiOOH + Cd + 2H_2O \leftrightarrow 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$				
<i>Железо-никелевый</i>	NiOOH	KOH	Fe	1,40
$2NiOOH + Fe + 2H_2O \leftrightarrow 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2$				
<i>Серебряно-цинковый</i>	AgO	KOH	Zn	1,85
$2AgO + 2Zn + H_2O \leftrightarrow 2Ag + ZnO + Zn(OH)_2$				

## 2.4. Топливные элементы

Гальванические элементы и аккумуляторы содержат ограниченное количество реагентов и способны в одном цикле работы «произвести» лишь фиксированную порцию энергии и к тому же стоимость веществ, необходимых для их работы относительно высока.

Поэтому, с практической точки зрения наибольший интерес представляет использование химических источников тока, в которых материал электродов непосредственно не расходуется, а окислитель и восстановитель непрерывно подаются, соответственно, к катоду и аноду. Такие устройства называются *топливными элементами* (ТЭ).

Идея создания топливных элементов в 1839 предложил английский исследователь Вильям Гроув (William Grove), который при проведении электролиза воды обнаружил, что после отключения от внешнего источника в электролитической ячейке генерируется постоянный ток. Однако долгое время, несмотря на усилия известных ученых, реализовать подобный процесс практически не удавалось. Первый значимый успех в создании ТЭ был достигнут в 30-х гг. XX в., когда английским ученым Фрэнсисом Томасом Бэконом (Francis Thomas Bacon) был разработан прототип щелочного топливного элемента, а его швейцарскими коллегами Э. Бауэром (E. Bauer) и Г. Прайсом (H. Preis) были сконструированы первые элементы с твердооксидным электролитом. Очередная волна интереса к созданию топливных элементов поднялась после публикации в 1947 году советским ученым О.К. Давтяном монографии "Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую". Широкое практическое использование топливных элементов началось лишь в конце 50-х - начале 60-х годов XX в. с их эксплуатации на борту космических кораблей. Американская корпорация United Technologies затратила на разработку ТЭ по проекту «Аполло» около 100 млн. долларов (мощность созданной бортовой установки 2,5 кВт). В 1977 году та же корпорация изготовила и испытала установку мегаваттной мощности, а в начале 80-х годов в Нью-Йорке была смонтирована электростанция на 4,5 МВт для широкомасштабной демонстрации преимуществ «нового» способа получения электроэнергии.

В настоящее время разработаны топливные элементы, использующие в качестве восстановителей водород (H<sub>2</sub>), гидразин (N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), метанол (CH<sub>3</sub>OH), оксид углерода (II) (CO), метан (CH<sub>4</sub>), некоторые другие вещества, окислителями служат кислород (O<sub>2</sub>),

пероксид водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), хлор (Cl<sub>2</sub>). Тепловые эффекты некоторых химических реакций, реализуемых в топливных элементах приведены в таблице 2.5.

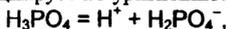
Таблица 2.5. Тепловые эффекты некоторых химических реакций, используемых в топливных элементах

Химическая реакция	ΔH°, кДж/моль
H <sub>2</sub> (г) + 1/2O <sub>2</sub> (г) = H <sub>2</sub> O (ж)	286
CO (г) + 1/2O <sub>2</sub> (г) = CO <sub>2</sub> (г)	283
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г) + O <sub>2</sub> (г) = N <sub>2</sub> (г) + 2H <sub>2</sub> O (ж)	606
CH <sub>3</sub> OH (г) + 3/2O <sub>2</sub> (г) = CO <sub>2</sub> (г) + 2H <sub>2</sub> O (ж)	720
CH <sub>4</sub> (г) + 2O <sub>2</sub> (г) = CO <sub>2</sub> (г) + 2H <sub>2</sub> O (ж)	1284

Наибольшее практическое распространение получили водород-кислородные топливные элементы.

Рассмотрим процессы, протекающие в таком элементе, где в качестве электролита используется 98%-ная фосфорная кислота. Electroдами служат пористые графитовые стержни с нанесенным на них тонким слоем платины (катализатора).

Фосфорная кислота диссоциирует по уравнению:



поэтому в электролите всегда присутствуют ионы водорода.

Водород (восстановитель) подается на анод и диффундирует (просачивается) через него. При этом на поверхности платинового катализатора происходит адсорбция газа. В результате молекула водорода распадается на отдельные атомы и теряет электроны:



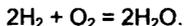
Одновременно на катод подается окислитель - кислород. Под действием катализатора на поверхности катода молекулы кислорода взаимодействуют с ионами водорода из электролита и восстанавливаются электронами, приходящими из внешней цепи:



Поскольку в катодном пространстве ионы водорода постоянно расходуются, а в анодном пространстве постоянно образуются новые, то для выравнивания концентрации ионы H<sup>+</sup> начинают перемещаться от поверхности анода к поверхности катода.

Схема работы данного топливного элемента приведена на рисунке 2.5.

Суммируя уравнения анодной (16) и катодной (17) реакций, получаем уравнение токообразующей реакции:



Таким образом, в ходе работы данного топливного элемента вырабатывается только один побочный продукт, а именно вода. По этой причине водород-кислородные элементы экологически безопасны и не оказывают никакого вредного воздействия на окружающую среду. Кроме того, топливные элементы, по сравнению с другими химическими источниками тока, обладают наивысшими удельными характеристиками и коэффициентом полезного действия. В топливных элементах нет перемещающихся деталей, они бесшумны и кроме электроэнергии вырабатывают тепло.

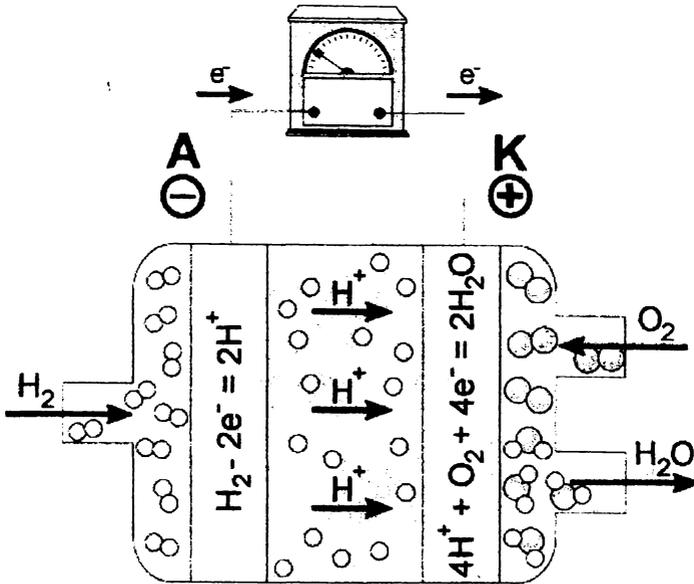


Рис. 2.5. Схема работы водород-кислородного топливного элемента.

Сегодня топливные элементы только вступают в конкурентную борьбу на энергетическом рынке, переходя из разряда лабораторных разработок в область практического применения. К началу 2002 года в США работало более сотни теплофикационных установок мощностью по 40кВт с КПД около 80%. Они могут нагревать воду до 130°C и размещаются на пунктах связи, в спортивных комплексах и т.д. Компаниями United Technologies и Toshiba совместно в 1999г. разработаны ТЭ с фосфорнокислым электролитом, которые могут использоваться в качестве источника энергии для автобусов. Годом ранее компанией ZEVCO в Лондоне на легковых автомобилях были испытаны топливные элементы со щелочным электролитом мощностью 5кВт.

Очевидно, что необходимость экономии природного горючего и снижения токсичных выбросов в атмосферу будет являться мощным стимулом в разработке новых топливных элементов.

Таблица 2.6. Краткая характеристика разных типов водород-кислородных топливных элементов, их достоинства и недостатки

Тип топливного элемента	Анод	Катод	Электролит	Рабочая температура, °С	КПД, %
Со щелочным электролитом	Ni + Pt	Ni + Pt	раствор КОН	80-150	70
- необходим очень чистый водород; - высокая стоимость электродов			+ высокая надежность		

Таблица 2.6. Продолжение

С фосфорно-кислым электролитом	графит + Pt	графит + Pt	раствор $H_3PO_4$	150-200	40-50
– требуются коррозионностойкие материалы для ТЭ; – высокая стоимость электродов			+ малая чувствительность к примесям		
С полимерной мембраной	графит + Pt + Ru	графит + Pt + Ru	Полимерная мембрана	90	40-50
– недостаточно разработана конструкция; – высокая стоимость электродов			+ высокая удельная мощность; + для работы не требуются высокие температуры		
С расплавленными карбонатами	Ni + Cr	NiO	$Li_2CO_3$ + $Na_2CO_3$	650	60
– необходимость постоянной подачи углекислого газа в ТЭ; – конструкционная сложность			+ малая чувствительность к примесям; + низкая стоимость электродов		
С твердооксидным электролитом	Ni	$La_xSr_{1-x} \cdot MnO_3$	Керамика: $ZrO_2$ , $CaO$ , $Y_2O_3$	1000	60
– большие размеры; – возможность растрескивания электролита			+ возможность использования других видов топлива, например, метана		

\* *Примечание:* КПД современных парогурбинных энергетических установок не превышает 40%

### 3. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Широкое использование в промышленности, технике и быту химических источников тока не только облегчает нашу повседневную жизнь, но и приводит к негативным с точки зрения охраны природы последствиям, а именно к попаданию соединений свинца, кадмия, марганца и других токсичных металлов в окружающую среду. Ионы металлов в силу своей высокой химической активности способны принимать участие в биохимических процессах, протекающих в организме животных и человека, приводя к различным последствиям<sup>1</sup>. Поэтому вопрос утилизации отработавших свой ресурс химических источников тока становится все более актуальным.

Рассмотрим, каким образом решается данная проблема в случае кислотных свинцовых автомобильных аккумуляторов. Как уже было сказано ранее, электроды в таких аккумуляторах изготавливаются из металлического свинца и из оксида свинца (IV), электролитом служит раствор серной кислоты. Все эти вещества опасны и могут вызвать серьезные поражения у живых организмов. Несмотря на это, в Беларуси и многих странах до сих пор отсутствует какая-либо система сбора и утилизации вышедших из строя свинцовых аккумуляторов. Отработанные аккумуляторы выбрасываются на "дикие" свалки, где они превращаются в долговременный источник загрязнения окружающей среды. Лишь единичные аккумуляторы подвергаются разборке кустарным способом для извлечения свинца с последующей его переплавкой и переработкой в другие изделия (например, грузила для удочек).

В Европейском Союзе, США, Канаде, Австралии, Японии ситуация с утилизацией старых аккумуляторов совершенно другая. В этих странах действуют рекомендации, разработанные Международным советом производителей аккумуляторов (BCI).

согласно которым все отработавшие свой ресурс аккумуляторы подлежат сбору с целью извлечения и вторичной переработки (*рециклинга*), содержащегося в них свинца. Для этого были приняты законы, по которым потребитель при покупке нового аккумулятора должен сдать для рециклинга старый. В некоторых штатах США при покупке нового аккумулятора с покупателя взимается некоторый залог, который возвращается покупателю при сдаче аккумулятора на вторичную переработку. Благодаря таким жестким мерам в развитых странах во второй половине 90-х гг. XX века доля аккумуляторов, подвергающихся рециклингу составила 99.3%!

Вместе с тем, высокоразвитые страны не всегда могут самостоятельно справиться с большим количеством собираемых ежегодно свинецсодержащих отходов. Поэтому некоторая часть старых аккумуляторов отправляется на вторичную переработку в страны третьего мира, например, в Мексику, Бразилию, Таиланд и другие страны. Так, только в 1993 году на Филиппины в обход национального законодательства было поставлено 16000 тонн отработанных аккумуляторов, причем при их переработке серная кислота была вылита в открытые водоемы.

Несмотря на все технические и организационные трудности, с которыми сопряжена вторичная переработка аккумуляторов, очевидно, что сегодня ее альтернативой может быть только дальнейшее загрязнение окружающей среды.

## 4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: изучение устройства и принципов работы гальванических элементов и аккумуляторов, а также процессов, происходящих при их эксплуатации.

### 4.1. Техника безопасности

При выполнении лабораторной работы студент должен уметь правильно обращаться с химической посудой, соблюдать особую осторожность при работе с токсичными и едкими веществами, знать меры первой медицинской помощи.

**Работа со стеклянной посудой.** Основным травмирующим фактором при работе со стеклянной химической посудой являются острые осколки стекла, способные вызвать порезы тела работающего. По этой причине следует соблюдать особую осторожность при использовании такой посуды. Если же во время работы стеклянная посуда все таки разбилась, то необходимо предпринять следующие меры.

☑ *Первая помощь.* При порезах рук или других частей тела стеклом следует удалить из раны мелкие осколки, после чего промыть ее 2%-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом (или другим антисептиком), смазать края раны йодной настойкой и забинтовать. Ни в коем случае не промывать порез водой! При попадании осколков стекла в глаза и в случаях тяжелых ранений (особенно при порезах артерий) после оказания первой помощи немедленно вызвать врача.

При уборке рабочего места осколки разбитой посуды во избежание порезов нельзя собирать голыми руками, нужно использовать щетку и совок.

**Работа с электрооборудованием.** Постоянный и, особенно, переменный электрический ток способен вызывать разнообразные поражения. Электрический ток, проходя через живой организм, оказывает термическое (ожоги), электрохимическое (разложение крови с нарушением ее состава) и биологическое воздействие. Человек ощу-

---

<sup>1</sup> - Более подробно об экологическом воздействии ионов металлов можно прочитать в Методических указаниях к лабораторным и практическим работам курса "Химия" по темам "Химия металлов" и "Коррозия металлов", Брест, Изд-во БрГТУ, 2001, с.14-17.

щает постоянный электрический ток, имеющий силу 5 - 7 мА, переменный - 0.5 - 1.5 мА. Поэтому при работе с электрическим током необходимо соблюдать все меры предосторожности. Категорически запрещается касаться руками части электроприборов, находящиеся под напряжением. Для предотвращения электротравматизма применяется электрическая изоляция открытых токоведущих частей приборов, защитное заземление, зануление, защитное отключение и т.д.

☑ **Первая помощь.** При поражении электрическим током следует немедленно выключить ток рубильником или перерубить провод. Затем следует отделить пострадавшего от электрического прибора или провода, что нужно делать в резиновых перчатках или при помощи сухой веревки (сухой шерстяной ткани). Брать пострадавшего необходимо не за тело, а за одежду.

Если пострадавший находится в сознании, имеет устойчивое дыхание и пульс, его следует уложить, расстегнуть одежду, стесняющую дыхание, создать приток свежего воздуха, растереть и согреть тело и обеспечить полный покой.

Если пострадавший потерял сознание и дышит редко, судорожно, со всхлипыванием, а дыхание постепенно ухудшается или прекращается, то необходимо немедленно вызвать врача и до его прибытия делать искусственное дыхание и непрямой массаж сердца. Для этого пострадавшего освобождают от стесняющей дыхание одежды, удаляют изо рта посторонние предметы, если рот стиснут, раскрывают его, выдвинув нижнюю челюсть или осторожно разжав зубы дощечкой, металлическим предметом и т.п.

Во всех случаях поражения электрическим током необходимо обязательно вызывать врача - независимо от состояния пострадавшего.

**Серная кислота.** Представляет опасность, так как вызывает сильные химические ожоги и при внешнем воздействии, и при попадании вовнутрь.

☑ **Первая помощь.** При попадании кислоты на кожу место поражения немедленно промыть большим количеством воды, продолжительность обмывания 10-15 минут. Затем пораженное место обработать 2%-ным раствором питьевой соды. В случае поражения глаз - обильное промывание водой в течение 10-15 минут. При попадании кислоты вовнутрь - обильное питье, вызывать рвоту. Обратиться за помощью в медицинское учреждение.

**Соли меди, свинца, цинка и других металлов** обладают общетоксическим действием и способны поражать различные органы человеческого организма.

☑ **Первая помощь.** При попадании на кожу водных растворов солей металлов следует немедленно промыть пораженное место большим количеством воды. При попадании растворов солей вовнутрь следует вызвать рвоту и затем обратиться за помощью в медицинское учреждение. При отравлении солями свинца нужно принять вовнутрь 10%-ный водный раствор сульфата магния.

## 4.2. Лабораторные опыты

### Опыт 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭДС И НАПРЯЖЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

1. Соберите гальванический элемент *Даниэля*, состоящий из медного электрода, погруженного в 1М раствор сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ ), цинкового электрода, погруженного в 1М раствор сульфата цинка ( $\text{ZnSO}_4$ ) и солевого мостика - перевернутой U-образной трубки, наполненной насыщенным раствором ( $\text{KCl}$ ). При сборке гальванического элемента руководствуйтесь рисунком 2.3 на странице 16.

2. Внесите в таблицу к опыту №1 значения стандартных электродных потенциалов медного и цинкового электродов. Для этого воспользуйтесь табл. 1.1 на странице 9.

3. По значениям равновесных потенциалов электродов определите и укажите в рабочей тетради, какой из них будет катодом, а какой - анодом.

4. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента как разность равновесных потенциалов электродов.

5. Замкните внешнюю цепь гальванического элемента и при помощи вольтметра измерьте напряжение  $U$  в момент замыкания цепи. Повторите опыт 3 раза и рассчитайте среднее арифметическое значение напряжения в момент замыкания цепи ( $U_{\text{СРЕДН}}$ ).

6. Внесите полученные значения расчетных и измеренных величин в таблицу к опыту №1.

Таблица к опыту №1

Молярная концентрация растворов электролитов, моль/л		Равновесные электродные потенциалы, В		ЭДС элемента, В	Напряжение элемента, В
[Cu <sup>2+</sup> ]	[Zn <sup>2+</sup> ]	E°(Cu <sup>2+</sup> /Cu)	E°(Zn <sup>2+</sup> /Zn)	ΔE	U <sub>СРЕДН</sub>

Объясните возможную причину различия между ЭДС гальванического элемента и его напряжением.

#### Опыт 2. ИЗМЕРЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ БАТАРЕИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Составьте батарею гальванических элементов, т.е. систему, состоящую из двух или более элементов, соединенных последовательно или (и) параллельно (по заданию преподавателя) для обеспечения нужного напряжения и тока.

При помощи вольтметра определите напряжение батареи гальванических элементов, повторяя каждое измерение 3 раза. Сравните полученное значение с максимально теоретически возможным, равным значению ЭДС.

#### Опыт 3. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭДС И НАПРЯЖЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

1. Приготовьте растворы сульфата цинка и сульфата меди различной концентрации руководствуясь таблицей 4.1. Необходимый объем раствора отмеряйте с помощью цилиндров. Обратите внимание, что разбавленные растворы готовятся путем последовательного разбавления более концентрированных.

2. Как и в первом опыте соберите гальванический элемент Даниэля, состоящий из медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди (CuSO<sub>4</sub>), цинкового электрода, погруженного в раствор сульфата цинка (ZnSO<sub>4</sub>) и солевого мостика - перевернутой U-образной трубки, наполненной насыщенным раствором (KCl). Концентрации растворов выбирайте по заданию преподавателя.

3. Замкните внешнюю цепь гальванического элемента и при помощи вольтметра измерьте напряжение  $U$  в момент замыкания цепи. Повторите опыт 3 раза и рассчитайте среднее арифметическое значение напряжения в момент замыкания цепи ( $U_{\text{СРЕДН}}$ ). Результаты измерений занесите в таблицу к опыту №3.

4. Рассчитайте равновесные потенциалы медного и цинкового электродов по уравнению Нернста (4). Молярную концентрацию потенциалопределяющих ионов Zn<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> примите равной концентрации ZnSO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub>. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента. Результаты расчетов занесите в таблицу к опыту №3.

5. По полученным данным постройте графики зависимости ЭДС и напряжения от концентрации ионов. Составьте и запишите схему гальванического элемента, уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

Таблица к опыту №3

Медный электрод		Цинковый электрод		ЭДС элемента, В	Напряжение элемента, В
Молярная концентрация раствора $\text{CuSO}_4$ , моль/л	Электродный потенциал, В	Молярная концентрация раствора $\text{ZnSO}_4$ , моль/л	Электродный потенциал, В		
$[\text{Cu}^{2+}]$	$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$	$[\text{Zn}^{2+}]$	$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$	$\Delta E$	$U_{\text{СРЕДН}}$

Таблица 4.1. Составы для приготовления растворов электролитов различной концентрации.

Растворы сульфата меди $\text{CuSO}_4$		Растворы сульфата цинка $\text{ZnSO}_4$	
Приготовление 0.5 М раствора:		Приготовление 0.5 М раствора:	
Дистиллированная вода, мл	Исходный 1М раствор $\text{CuSO}_4$ , мл	Дистиллированная вода, мл	Исходный 1М раствор $\text{ZnSO}_4$ , мл
25	25	25	25
Приготовление 0.1 М раствора:		Приготовление 0.1 М раствора:	
Дистиллированная вода, мл	Исходный 0.5М раствор $\text{CuSO}_4$ , мл	Дистиллированная вода, мл	Исходный 0.5М раствор $\text{ZnSO}_4$ , мл
10	40	10	40
Приготовление 0.01 М раствора:		Приготовление 0.01 М раствора:	
Дистиллированная вода, мл	Исходный 0.1М раствор $\text{CuSO}_4$ , мл	Дистиллированная вода, мл	Исходный 0.1М раствор $\text{ZnSO}_4$ , мл
5	45	5	45
Приготовление 0.001 М раствора:		Приготовление 0.001 М раствора:	
Дистиллированная вода, мл	Исходный 0.01М раствор $\text{CuSO}_4$ , мл	Дистиллированная вода, мл	Исходный 0.01М раствор $\text{CuSO}_4$ , мл
5	45	5	45

#### Опыт 4. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

☑ Концентрационный гальванический элемент - элемент, у которого оба электрода имеют одинаковую природу, но различные концентрации ионов в растворе.

1. По заданию преподавателя соберите гальванический элемент в котором оба электрода имеют одинаковую природу, но различные концентрации растворов электролитов (1М и 0.001М).

2. Рассчитайте равновесные потенциалы электродов по уравнению Нернста (4). Молярную концентрацию потенциалопределяющих ионов примите равной концентрации электролита. Определите, какой из электродов будет являться катодом, а какой

анодом. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента. Результаты расчетов занесите в таблицу к опыту №4. Напишите уравнения электродных реакций.

3. Экспериментально определите напряжение концентрационного гальванического элемента. Результаты опыта внесите в таблицу к опыту №4:

Таблица к опыту №4

I электрод		II электрод		ЭДС элемента, В	Напряжение элемента, В
Молярная концентрация раствора электролита, моль/л	Электродный потенциал, В	Молярная концентрация раствора электролита, моль/л	Электродный потенциал, В		

### Опыт 5. ИЗУЧЕНИЕ РАБОТЫ КИСЛОТНОГО СВИНЦОВОГО АККУМУЛЯТОРА

Соберите простейший кислотный свинцовый аккумулятор, состоящий из двух свинцовых пластин, погруженных в водный раствор серной кислоты. При помощи вольтметра убедитесь, что в таком виде в устройстве не возникает никакой разности потенциалов (аккумулятор разряжен).

Зарядите аккумулятор пропускаемая постоянный электрический ток от внешнего источника (*в течение времени, указанного преподавателем*). Для этого к одной из свинцовых пластин подключите через реостат и ключ провод положительного полюса, а к другой свинцовой пластине, через амперметр, подключите провод от отрицательного полюса источника постоянного тока (см. рис 4.1). Замкните ключ и, при помощи реостата, установите указанную преподавателем величину тока в цепи (в соответствии с показаниями амперметра). Наблюдайте за процессами, проходящими на свинцовых пластинах в течение всего времени заряда.

По окончании заряда подключите к свинцовым пластинам вольтметр и измерьте значение напряжения заряженного аккумулятора.

Запишите уравнения электродных (катодных и анодных) процессов, проходящих при заряде и разряде кислотного свинцового аккумулятора. При помощи метода электронного баланса составьте и запишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, проходящих при работе свинцового кислотного аккумулятора.

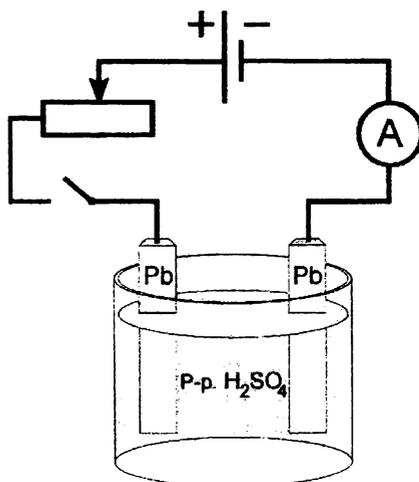


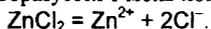
Рис. 4.1. Схема заряда аккумулятора

## 5. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

### 5.1. Решение типовых задач

**Задача.** Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из цинкового электрода, погруженного в 0.5M раствор хлорида цинка ( $ZnCl_2$ ) и никелевого электрода, погруженного в 0.01M раствор сульфата никеля ( $NiSO_4$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

**Решение:** 1) Рассчитаем электродный потенциал цинкового электрода. При диссоциации 1 моль хлорида цинка образуется 1 моль ионов цинка ( $Zn^{2+}$ ):



Поэтому концентрация ионов цинка равна концентрации хлорида цинка:

$$[Zn^{2+}] = [ZnCl_2] = 0.5M.$$

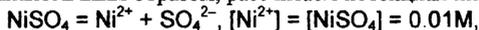
Запишем уравнение Нернста для металлического электрода:

$$E (Me^{n+} / Me) = E^\circ (Me^{n+} / Me) + \frac{0.059}{n} \lg[Me^{n+}].$$

Подставим в уравнение Нернста стандартный электродный потенциал цинка (таблица 1.1, с. 9) и концентрацию ионов цинка. Поскольку ион цинка - двухзарядный, то  $n=2$ .

$$E(Zn^{2+}/Zn) = -0.763 + 0.059:2 \cdot \lg(0.5) = -0.763 + 0.059:2 \cdot (-0.3) = -0.772 \text{ В.}$$

2) Рассуждая аналогичным образом, рассчитаем потенциал никелевого электрода:

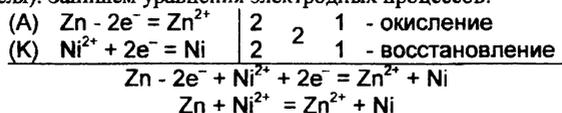


$$E(Ni^{2+}/Ni) = -0.234 + 0.059:2 \cdot \lg(0.01) = -0.234 + 0.059:2 \cdot (-2) = -0.293 \text{ В.}$$

3) Поскольку потенциал цинкового электрода меньше потенциала никелевого, то цинковый электрод в данном гальваническом элементе заряжен отрицательно и выполняет функцию анода. Никелевый электрод соответственно имеет положительный заряд и является катодом:

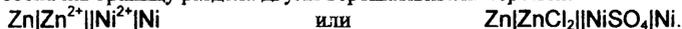
$$\begin{array}{ccc} E(Zn^{2+}/Zn) < & E(Ni^{2+}/Ni) \\ - & + \\ \text{анод} & \text{катод} \\ \text{окисление} & \text{восстановление} \end{array}$$

4) В ходе работы гальванического элемента на аноде происходит окисление (растворение металлического цинка), а на катоде идет процесс восстановления (восстановление ионов никеля). Запишем уравнения электродных процессов:



Для записи суммарного уравнения токообразующей реакции мы воспользовались методом электродного баланса. Поскольку в полуреакции окисления атом цинка теряет два электрона, а в полуреакции восстановления ион никеля присоединяет тоже два электрона, для получения уравнения токообразующей реакции достаточно сложить правые и левые части уравнений полуреакций и привести подобные члены.

5) Составим схему данного гальванического элемента, начав ее запись от анода к катоду и обозначив границу раздела двумя вертикальными чертами:



6) Рассчитаем ЭДС. Для этого из потенциала катода вычтем потенциал анода:

$$\Delta E = E_K - E_A = E(Ni^{2+}/Ni) - E(Zn^{2+}/Zn) = -0.293 - (-0.772) = 0.479 \text{ В.}$$

## 5.2. Контрольные задачи и вопросы

1.1 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из свинцового электрода, погруженного в 0.1M раствор нитрата свинца (II) ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) и никелевого электрода, погруженного в 0.1M раствор хлорида никеля (II) ( $\text{NiCl}_2$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.2 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из кобальтового электрода, погруженного в 0.01M раствор хлорида кобальта (II) ( $\text{CoCl}_2$ ) и железного электрода, погруженного в 0.01M раствор сульфата железа (II) ( $\text{FeSO}_4$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.3 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из кадмиевого электрода, погруженного в 0.01M раствор сульфата кадмия ( $\text{CdSO}_4$ ) и магниевый электрода, погруженного в 0.1M раствор сульфата магния ( $\text{MgSO}_4$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.4 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из медного электрода, погруженного в 0.1M раствор нитрата меди (II) ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) и оловянного электрода, погруженного в 2M раствор хлорида олова (II) ( $\text{SnCl}_2$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.5 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из марганцевого электрода, погруженного в 0.1M раствор сульфата марганца (II) ( $\text{MnSO}_4$ ) и серебряного электрода, погруженного в 0.01M раствор нитрата серебра (I) ( $\text{AgNO}_3$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.6 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из кадмиевого электрода, погруженного в 0.1M раствор нитрата кадмия ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ) и марганцевого электрода, погруженного в 0.1M раствор хлорида марганца (II) ( $\text{MnCl}_2$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.7 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из никелевого электрода, погруженного в 0.01M раствор сульфата никеля (II) ( $\text{NiSO}_4$ ) и кобальтового электрода, погруженного в 0.5M раствор нитрата кобальта (II) ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.8 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из железного электрода, погруженного в 0.1M раствор сульфата железа (II) ( $\text{FeSO}_4$ ) и магниевый электрода, погруженного в 0.2M раствор бромид магния ( $\text{MgBr}_2$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.9 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из оловянного электрода, погруженного в 2M раствор хлорида олова (II) ( $\text{SnCl}_2$ ) и цинкового электрода, погруженного в 0.5M раствор бромид цинка ( $\text{ZnBr}_2$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.10 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из никелевого электрода, погруженного в 0.5M раствор сульфата никеля (II) ( $\text{NiSO}_4$ ) и скандиевого электрода, погруженного в 0.1M раствор хлорида скандия (III) ( $\text{ScCl}_3$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.11 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из железного электрода, погруженного в 0.1M раствор хлорида железа (II) ( $\text{FeCl}_2$ ) и бериллиевого электрода, погруженного в 0.1M раствор хлорида бериллия ( $\text{BeCl}_2$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

1.12 Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из кадмиевого электрода, погруженного в 0.5M раствор бромид кадмия ( $\text{CdBr}_2$ ) и

скандиевого электрода, погруженного в 0.2M раствор хлорида скандия (III) ( $\text{ScCl}_3$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

**1.13** Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из магниевого электрода, погруженного в 0.2M раствор сульфата магния ( $\text{MgSO}_4$ ) и серебряного электрода, погруженного в 0.1M раствор нитрата серебра (I) ( $\text{AgNO}_3$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

**1.14** Рассчитайте ЭДС и составьте схему гальванического элемента, состоящего из свинцового электрода, погруженного в 0.5M раствор нитрата свинца (II) ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) и кобальтового электрода, погруженного в 0.1M раствор хлорида кобальта (II) ( $\text{CoCl}_2$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

**2.1** Составьте схемы гальванических элементов, в одном из которых цинк служил бы катодом, а в другом - анодом. Напишите уравнения, протекающие при работе этих элементов и вычислите значения стандартных ЭДС.

**2.2** Составьте схемы гальванических элементов, в одном из которых кадмий служил бы катодом, а в другом - анодом. Напишите уравнения, протекающие при работе этих элементов и вычислите значения стандартных ЭДС.

**2.3** Составьте схемы гальванических элементов, в одном из которых кобальт служил бы катодом, а в другом - анодом. Напишите уравнения, протекающие при работе этих элементов и вычислите значения стандартных ЭДС.

**2.4** Составьте схемы гальванических элементов, в одном из которых никель служил бы катодом, а в другом - анодом. Напишите уравнения, протекающие при работе этих элементов и вычислите значения стандартных ЭДС.

**2.5** Составьте схемы гальванических элементов, в одном из которых свинец служил бы катодом, а в другом - анодом. Напишите уравнения, протекающие при работе этих элементов и вычислите значения стандартных ЭДС.

**3** ЭДС элемента, составленного из свинцового и медного электродов, погруженных в 1M растворы солей этих металлов равна 0.464В. Изменится ли ЭДС, если взять 0.001M растворы? Ответ обоснуйте.

**4** При каком условии будет работать гальванический элемент, в котором анод и катод выполнены из одного и того же металла? Составьте схему гальванического элемента, в котором электроды представляют собой цинковые пластины, погруженные соответственно в 1M и 0.001M растворы хлорида цинка ( $\text{ZnCl}_2$ ). Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

**5.1** Два железных электрода находятся в 1M растворах хлорида железа (II) ( $\text{FeCl}_2$ ) и хлорида железа (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) соответственно. Растворы соединены солевым мостиком. Рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции. Рассчитайте константу равновесия токообразующей реакции. ( $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})=-0.441\text{В}$ ,  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})=-0.037\text{В}$ )

**5.2** Два хромовых электрода находятся в 1M растворах хлорида хрома (II) ( $\text{CrCl}_2$ ) и хлорида хрома (III) ( $\text{CrCl}_3$ ) соответственно. Растворы соединены солевым мостиком. Рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента. Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции. Рассчитайте константу равновесия токообразующей реакции. ( $E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr})=-0.852\text{В}$ ,  $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})=-0.744\text{В}$ )

**6.1** Рассчитайте потенциал кадмиевого электрода, погруженного в 0.1M раствор сульфата кадмия ( $\text{CdSO}_4$ ) при температурах 5°C, 25°C, 50°C и 90°C.

**6.2** Рассчитайте потенциал цинкового электрода, погруженного в 0.1M раствор сульфата цинка ( $\text{ZnSO}_4$ ) при температурах 5°C, 25°C, 50°C и 90°C.

7 ЭДС гальванического элемента, собранного из стандартного цинкового электрода и хромового электрода, погруженного в раствор хлорида хрома (III) ( $\text{CrCl}_3$ ) с неизвестной концентрацией, оказалась равной нулю. Рассчитайте концентрацию хлорида хрома (III) в растворе. ( $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{В}$ ,  $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0.744\text{В}$ )

8 Рассчитайте потенциал водородного электрода, погруженного в дистиллированную воду, в раствор соляной кислоты с  $\text{pH}=2$ , в раствор гидроксида натрия с  $\text{pH}=12$ .

9 Нормальное значение водородного показателя артериальной крови человека находится в пределах 7.35 - 7.45. Рассчитайте, в каких пределах изменяется потенциал водородного электрода и концентрация ионов водорода в крови.

10 Водородный показатель воды, которая используется в технологии производства бетонов, должен находиться в пределах от 4 до 12.5. В каких пределах изменяется потенциал водородного электрода в такой воде.

11 Определите направление протекания следующих окислительно-восстановительных реакций (при ответе воспользуйтесь данными таблицы 1.1. на с.9 и таблицы 5.1. на с.37):

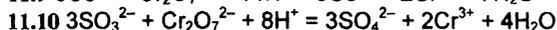
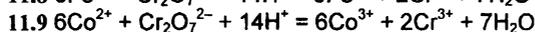
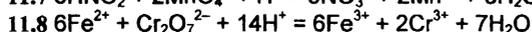
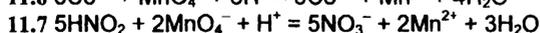
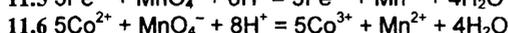
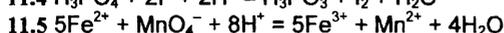
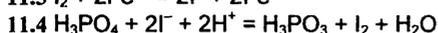
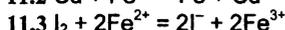
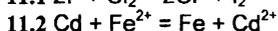
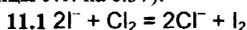


Таблица 5.1 Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем

Полуреакция	$E^\circ$ , В
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	1.84
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	1.60
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.94
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.28
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0.17

12.1 Составьте схему кислотного свинцового аккумулятора.

12.2 Составьте схему кадмий-никелевого аккумулятора.

12.3 Составьте схему железо-никелевого аккумулятора.

12.4 Составьте схему серебряно-цинкового аккумулятора.

## 6. ЛИТЕРАТУРА

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360с.
2. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. Л.: Химия, 1981. 280с.
3. Гурло А.Ч. Электрический ток и химические реакции. // Хімія: проблеми викладання. 1999. № 5. С.20-38
4. Деордиев С.С. Аккумуляторы и уход за ними. К.: Техника, 1985. 136с.
5. Зайцев О.С. Задачи, упражнения и вопросы по химии. М.: Химия, 1996. 432с.
6. Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. 416с.
7. Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока. М.: Высшая школа, 1980. 423с.
8. Коровин Н.В., Мингулина Э.И., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии. М.: Высшая школа, 1998. 256с.
9. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высшая школа, 1998. 559с.
10. Коровин Н.В. Топливные элементы. // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 10. С.55-59.
11. Кромптон Т. Первичные источники тока. М.: Мир, 1986. 326с.
12. Маренго А.К. Введение в электробезопасность. М.: Профиздат, 1991. 80с.
13. Намер Л. На смену Дюраселлу. // Химия и жизнь. 2002. № 4. С.21-23
14. Свиридов В.В., Попкович Г.А., Васильева Г.И. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии. Мн.: Университетское, 1991. 350с.
15. Соколов П.Н. Химические источники электрической энергии. Л.: ЛГУ, 1965. 22с.
16. Степин Б.Д. Техника лабораторного эксперимента в химии. М.: Химия, 1999. 600с.
17. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. СПб.: Химия, 1995. 624с.
18. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. В 2-х т. Т.2. М.: Мир, 2002. 528с.
19. Электротехнический справочник. В 3-х т. Т.2. Электротехнические изделия и устройства. - М.: Энергоатомиздат, 1986. 712с.
20. Arnaiz F.J., Pedrosa M.R. Microscale Transformations of Some Lead Compounds: A Cycle for Minimizing the Production of Wastes // Journal of Chemical Education. 1999. Vol. 76. No. 12. P.1687-1688.
21. Treptow R.S. The Lead-Acid Battery: Its Voltage in Theory and in Practice // Journal of Chemical Education. 2002. Vol. 79. No. 3. P.334-338.
22. Smih. M.J. Structure and Content of Some Primary Batteries // Journal of Chemical Education. 2001. Vol. 78. No. 4. P.519-521.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>1. Основные понятия электрохимии</b>	3
1.1. Двойной электрический слой. Электродный потенциал	3
1.2. Стандартный электродный потенциал и методы его измерения	5
1.3. Уравнение Нернста	5
1.4. Влияние различных факторов на электродный потенциал	7
1.5. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций в водных растворах	8
1.6. Электрохимический ряд напряжений металлов	8
<b>2. Химические источники тока</b>	9
2.1. Основные понятия и определения	10
2.2. Гальванические элементы	11
2.2.1. Принципы работы гальванического элемента Вольта. Поляризация	12
2.2.2. Принцип работы гальванического элемента Даниэля	14
2.2.3. Составление схемы гальванических элементов	16
2.2.4. Электродвижущая сила и напряжение гальванического элемента	17
2.2.5. Эксплуатационные характеристики гальванических элементов	18
2.2.6. Современные гальванические элементы	18
2.3. Аккумуляторы	22
2.4. Топливные элементы	25
<b>3. Химические источники тока и экологические проблемы</b>	28
<b>4. Лабораторная работа</b>	29
4.1. Техника безопасности	29
4.2. Лабораторные опыты	30
<b>5. Контрольные задания</b>	34
5.1. Решение типовых задач	34
5.2. Контрольные задачи и вопросы	35
<b>6. Литература</b>	38
Содержание	39

# УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Составители:

БАСОВ Сергей Владимирович  
ХАЛЕЦКИЙ Виталий Анатольевич  
СТРОКАЧ Петр Павлович  
ТУР Элина Аркадьевна

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным и практическим работам по курсам «Химия» и «Общая, неорганическая и физическая химия» по теме «Электрохимия. Химические источники тока» студентам специальностей:

- 36 01 01 "Технология машиностроения",
- 36 01 03 "Технология и оборудование машиностроительного производства",
- 37 01 06 "Техническая эксплуатация автомобилей",
- 40 02 01 "Вычислительные машины, системы и сети",
- 53 01 01 "Автоматизация технологических процессов и производств",
- 70 01 01 "Производство строительных изделий и конструкций",
- 70 02 01 "Промышленное и гражданское строительство",
- 70 03 01 "Автомобильные дороги",
- 70 04 03 "Водоотведение, водоснабжение и охрана водных ресурсов",
- 74 05 01 "Мелиорация и водное хозяйство"

Ответственный за выпуск: ХАЛЕЦКИЙ В.А.

Редактор: СТРОКАЧ Т. В.

Корректор: Никитчик Е.В.

---

Подписано к печати 18.10.2002 г. Формат 60×84 1/16

Гарнитура Times New Roman. Бумага "Снегурочка"

Усл. п. л. 2,6 Уч. изд. л. 2,75 Тираж 100 экз.

Заказ № 901

Отпечатано на ризографе Учреждения образования "Брестский государственный технический университет".

224017, Брест, ул. Московская, 267