

## ЗАДАЧИ

1. Вычислить электрохимический эквивалент серебра, т. е. количество серебра, выделяемое при электролизе одним кулоном электричества. Атомный вес серебра  $A = 108$ .

$$\text{О т в е т. } K = \frac{A}{F} = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ г/Кл.}$$

2. Зная электрохимический эквивалент серебра, вычислить электрохимический эквивалент меди. Атомный вес меди 63,5.

$$\text{О т в е т. } K_{\text{Cu}} = \frac{v_{\text{Ag}}}{v_{\text{Cu}}} \frac{A_{\text{Cu}}}{A_{\text{Ag}}} K_{\text{Ag}} = \frac{1}{2} \frac{A_{\text{Cu}}}{A_{\text{Ag}}} K_{\text{Ag}} = 0,328 \cdot 10^{-3} \text{ г/Кл.}$$

3. Пользуясь табл. 3 подвижностей ионов в электролитах, вычислить эквивалентную электропроводность  $\Lambda_{\infty}$  бесконечно разбавленного раствора поваренной соли NaCl при 18 °С.

$$\text{О т в е т. } \Lambda_{\infty} = F(b^+ + b^-) = 109 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв}).$$

4. Удельное сопротивление десятипроцентного раствора поваренной соли NaCl (0,1 г соли на 1 см<sup>3</sup> раствора) при комнатной температуре равно  $\rho = 8,35 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Вычислить эквивалентную концентрацию  $\eta$ , эквивалентную электропроводность  $\Lambda$  и степень диссоциации  $\alpha$  этого раствора. Атомные веса натрия и хлора равны соответственно  $A_{\text{Na}} = 23$ ,  $A_{\text{Cl}} = 35,5$ .

О т в е т.

$$\eta = \frac{m}{A_{\text{Na}} + A_{\text{Cl}}} = 1,71 \cdot 10^{-3} \text{ г}/(\text{г-экв} \cdot \text{см}^3),$$

$$\Lambda = \frac{1}{\rho \eta} = 70 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв}),$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = 0,64$$

( $m = 0,1 \text{ г}$  — масса растворенной соли в 1 см<sup>3</sup> раствора).

5. Самая чистая вода при температуре 18° С имеет удельную электропроводность  $\lambda = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Считая, что электропроводность воды связана с диссоциацией молекулы H<sub>2</sub>O на ионы H<sup>+</sup> и (OH)<sup>-</sup>, найти степень диссоциации воды при этой температуре.

Р е ш е н и е. Эквивалентная электропроводность воды при стопроцентной диссоциации  $\Lambda_{\infty} = F(b^+ + b^-) = 488 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$ . Эквивалентная концентрация  $\eta = m/M$ , где  $m = 1 \text{ г}$  — масса кубического сантиметра воды,  $M = 18$  — молекулярный вес воды. Эквивалентная электропроводность реальной воды  $\Lambda = \lambda/\eta = 6,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$ . Степень диссоциации  $\alpha = \Lambda/\Lambda_{\infty} = 1,4 \cdot 10^{-9}$ . Столь ничтожная степень диссоциации не позволяет осуществить разложение чистой воды путем электролиза. Для этого воду надо предварительно сделать проводящей, добавив к ней, например, серной кислоты (см. § 93).

## § 96. Гальванические элементы и аккумуляторы

1. В § 43 была изложена теория концентрационного элемента, в котором электрический ток возникает благодаря наличию градиента концентрации раствора. Было показано, что электродвижущая сила концентрационного элемента очень мала и практического значения не имеет. Тем не менее теория концентрационного элемента важна в принципиальном отношении. Благодаря простоте процессов, происходящих в концентрационном элементе,

на нем проще всего уяснить возникновение электрического тока в гальванических элементах, усвоить понятие сторонних сил и обобщить закон Ома на случай наличия таких сил. Обращаемся теперь к краткому рассмотрению процессов, происходящих в гальванических элементах, применяющихся на практике.

2. Если кусок какого-либо металла, например цинка, погрузить в воду, то в первый момент такая система не будет находиться в равновесии. Кристаллическая решетка цинка состоит из положительных ионов  $Zn^{++}$ . Под влиянием сильно полярных молекул воды ионы цинка, отрываясь от металла, начнут переходить в слой воды, примыкающий к поверхности погруженного куска. В результате этого цинк зарядится отрицательно, а вода — положительно. На границе металла и воды образуется тонкий поверхностный слой, называемый *двойным электрическим слоем*, в котором возникнет электрическое поле, направленное от воды к металлу. Это поле будет препятствовать переходу ионов металла в воду и способствовать возвращению их обратно в металл. Установится статистическое равновесие, в котором число ионов, переходящих из металла в воду, будет в среднем равно числу ионов, возвращающихся обратно из воды в металл. То же самое произойдет, если металл погрузить в водный раствор соли того же металла, например, цинк в раствор цинкового купороса  $ZnSO_4$ . Последний в растворе диссоциирует на ионы  $Zn^{++}$  и  $SO_4^{-}$ . Ионы цинка  $Zn^{++}$ , получившиеся в растворе в результате электролитической диссоциации, конечно, ничем не отличаются от таких же ионов, перешедших в раствор от куска цинка. Повышение концентрации ионов  $Zn^{++}$  в растворе, очевидно, облегчает переход этих ионов в металл и затрудняет обратный переход ионов  $Zn^{++}$  из металла в раствор. Поэтому в растворе цинкового купороса цинк хотя и зарядится отрицательно, но слабее, чем в чистой воде. Равновесная разность потенциалов, которая установится между металлом и раствором, будет зависеть от температуры, давления, а также от концентрации раствора. Однако при одной и той же концентрации ионов металла в растворе она не будет зависеть от наличия в растворе других ионов, если только последние не осаждаются на металле, т. е. не участвуют в процессе обмена ионами между раствором и металлом. Например, погрузив цинк сначала в раствор  $ZnSO_4$ , а затем в раствор  $ZnCl_2$ , мы получим в обоих случаях при одинаковой концентрации ионов  $Zn^{++}$  одну и ту же разность потенциалов между цинком и раствором.

При погружении металла в раствор соли того же металла металл не всегда заряжается отрицательно. Например, если кусок меди погрузить в раствор медного купороса  $CuSO_4$ , то ионы  $Cu^{++}$  начнут осаждаться на меди, заряжая ее положительно. Двойной электрический слой на границе меди с раствором будет теперь обращен положительными зарядами к меди, а отрицательными — к рас-

твору. Электрическое поле в таком слое будет направлено от меди к раствору. В установившемся состоянии медь окажется заряженной положительно, а раствор — отрицательно.

Итак, при погружении металла в воду или в водный раствор, содержащий ионы того же металла, на границе металл — раствор образуется двойной электрический слой и возникает разность потенциалов между металлом и раствором. Величина этой разности потенциалов для разных металлов разная. Она зависит от концентрации ионов рассматриваемого металла в растворе и сравнительно слабо зависит от температуры и давления.

3. При измерении разности потенциалов между металлическим электродом и электролитом, в который он погружен, встречается следующая трудность. Для включения вольтметра между электролитом и рассматриваемым электродом вольтметр надо присоединить к другому электроду, опущенному в тот же электролит. Однако между электролитом и вторым электродом возникает также разность потенциалов. Поэтому вольтметр укажет вовсе не разность потенциалов между интересующим нас металлом и электролитом, а разность потенциалов между двумя различными электродами, опущенными в один и тот же электролит. Однако при вычислении электродвижущей силы гальванического элемента достаточно знать разности потенциалов между его электродами. А эти разности не зависят от того, относительно какого тела измерены потенциалы самих электродов. Можно взять потенциал относительно любого тела, принимаемого за стандарт. Для этой цели чаще всего употребляется *нормальный водородный электрод*, состоящий из платинированной платины<sup>1)</sup>, опущенной в нормальный раствор, содержащий ионы водорода (например, в раствор серной кислоты), и омываемой током газообразного водорода при давлении 1 атм, причем водородный электрод и сочетаемый с ним другой электрод должны находиться при одинаковой температуре. (Нормальным раствором или раствором нормальной концентрации называют раствор, содержащий 1 грамм-эквивалент ионов металла или водорода в литре раствора.) Потенциал данного электрода относительно нормального водородного электрода называется *электродным потенциалом*. Если при этом раствор, в который опущен электролит, нормальный, то электродный потенциал называют также *нормальным* и обозначают через  $V_n$ . В табл. 4 приведены значения  $V_n$  для некоторых электродов. Перед электродом указаны также ионы, с которыми этот электрод обменивается при погружении в раствор. Такое указание необходимо, так как нормальный электродный потенциал зависит не только от вида металла, но и от величины заряда его ионов в растворе (например,  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{++}$ ).

<sup>1)</sup> Так называют гладкую Pt, покрытую с помощью электролиза мелкодисперсной Pt.

Пользуясь приведенными данными, можно приближенно вычислить электродный потенциал  $V_c$  и в том случае, когда концентрация электролита отлична от нормальной. Действительно,  $V_c = V_n + (V_c - V_n)$ . Разность потенциалов  $(V_c - V_n)$ , если концентрации не очень велики, можно вычислить с помощью теории концентрационного элемента. Надо только в формуле (44.13) положить равной нулю одну из подвижностей  $B^+$  или  $B^-$  (так как теперь в процессе установления равновесной разности потенциалов  $V_c - V_n$  участвуют только ионы одного знака). Таким путем получаем  $V_c - V_n = kT \ln c / (ve)$ , где через  $ve$  обозначен заряд иона ( $e$  — элементарный заряд, а  $v$  — целое число; для положительных ионов  $v > 0$ , для отрицательных  $v < 0$ ). За единицу концентрации  $c$  принята концентрация нормального раствора. Следовательно,

$$V_c = V_n + \frac{kT}{ve} \ln c = V_n + \frac{RT}{vF} \ln c. \quad (96.1)$$

4. Электрод, опущенный в раствор электролита, образует так называемый *полуэлемент*. Из двух таких полуэлементов образуется *гальванический элемент*. Примером может служить *элемент Даниэля*. Он состоит из цинкового электрода, погруженного в раствор  $ZnSO_4$ , и медного электрода, погруженного в раствор  $CuSO_4$ . Оба раствора отделены один от другого пористым цилиндром из необожженной глины. Стенки цилиндра не препятствуют движению ионов, но предохраняют растворы от быстрого перемешивания.

Таблица 4

Значения нормальных электродных потенциалов при 25 °С

Электрод	$V_n$ , В	Электрод	$V_n$ , В	Электрод	$V_n$ , В
$L^+/L$	—3,045	$Fe^{++}/Fe$	—0,440	$H^+/H_2$	0,0000
$K^+/K$	—2,925	$Cd^{++}/Cd$	—0,403	$Cu^{++}/Cu$	+0,337
$Na^+/Na$	—2,714	$Co^{++}/Co$	—0,277	$Cu^+/Cu$	+0,521
$Mg^{++}/Mg$	—2,37	$Ni^{++}/Ni$	—0,250	$Hg^+/Hg$	+0,798
$Al^{+++}/Al$	—1,66	$Sn^{++}/Sn$	—0,136	$Ag^+/Ag$	+0,799
$Zn^{++}/Zn$	—0,763	$Pb^{++}/Pb$	—0,126	$Au^{+++}/Au$	+1,50

Разность потенциалов между электродами незамкнутого элемента называется *электродвижущей силой* последнего (см. § 44). Она приближенно равна разности электродных потенциалов соответствующих электродов. Допустим, например, что оба раствора  $ZnSO_4$  и  $CuSO_4$  в элементе Даниэля имеют нормальные концентрации. Из таблицы нормальных электродных потенциалов находим, что электродный потенциал цинка равен —0,763 В, а меди +0,337 В.

Поэтому электродвижущая сила элемента Даниэля будет  $\mathcal{E} = 0,337 - (-0,763) = 1,10$  В. В этом расчете мы пренебрегли диффузионной разностью потенциалов, возникающей на границе двух растворов. Однако эта величина мала и обычно не превосходит 0,03 В (см. задачу 2 к § 44).

В элементе Вольты (1745—1827) оба электрода — цинковый и медный — погружены в один и тот же раствор серной кислоты  $H_2SO_4$ . Последний не содержит ни ионов цинка, ни ионов меди. Однако это имеет место только в первый момент после погружения. В дальнейшем же в раствор входят как ионы цинка, так и ионы меди, а потому этот случай принципиально не отличается от уже рассмотренного.

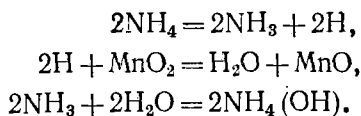
Если электроды элемента Даниэля соединить проводом, то электроны по этому проводу начнут переходить с отрицательного электрода (цинка) на положительный (медь). От этого заряды обоих электродов по абсолютной величине уменьшатся. Это нарушит равновесие между электродами и электролитами, в которые они погружены. Ионы  $Zn^{++}$  станут слабее удерживаться отрицательным (цинковым) электродом и начнут переходить в раствор, двигаясь при этом в направлении к положительному (медному) электроду. Со своей стороны положительный (медный) электрод станет слабее отталкивать ионы  $Cu^{++}$ . Последние начнут переходить из раствора и осаждаться на положительном электроде. Что касается ионов  $SO_4^{-}$ , то у отрицательного электрода образуется недостаток, а у положительного — избыток таких ионов. Короче, потечет электрический ток — во внешней цепи от меди к цинку, а во внутренней от цинка к меди. В результате этого цинк будет растворяться, а медь осаждаться на положительном электроде. Общее же число ионов  $SO_4^{-}$  в растворе не изменится, увеличится только их концентрация у цинкового электрода, а у медного уменьшится.

5. Прохождение электрического тока в гальванических элементах может осложняться побочными продуктами, выделяющимися на электродах, а также появлением градиентов концентрации в электролите. Это ведет к возникновению дополнительной электродвижущей силы, направленной против электродвижущей силы самого элемента и ослабляющей величину последней. Такое явление называется *электролитической поляризацией* или *поляризацией гальванических элементов*. Примером может служить элемент Вольты (цинковый и медный электроды в растворе серной кислоты). При замыкании элемента положительные ионы  $H^+$  движутся к меди и осаждаются на ней. После длительной работы элемента медный электрод как бы заменяется водородным. Последний обладает способностью посылать в раствор ионы  $H^+$  и создавать тем самым дополнительную электродвижущую силу, направленную противоположно электродвижущей силе самого элемента. Электродный

потенциал водорода на 0,337 В ниже электродного потенциала меди (см. табл. 4). По этой причине электродвижущая сила элемента уменьшается примерно на такую же величину. Кроме того, слой водорода, образующийся на медном электроде, увеличивает внутреннее сопротивление элемента. Все это ведет к уменьшению силы тока в цепи, т. е. к поляризации элемента.

Для устранения вредного влияния поляризации элементов можно было бы удалять водород и другие вредные продукты, выделяющиеся на электродах, путем механического перемешивания электролита. Но такой способ может быть эффективным только тогда, когда поляризация возникает из-за градиентов концентрации электролитов. В остальных случаях он мало эффективен. Более эффективны следующие два способа *деполяризации элементов*, которые и применяются на практике. Первый из них состоит в том, что в элементе применяются две жидкости, подобранные так, что во время работы элемента не происходит изменения состава электродов. Такой способ применяется, например, в *элементе Даниэля*. Здесь на медном электроде выделяется медь, и состав этого электрода во время работы элемента не меняется. На цинковом же электроде растворяется цинк, так что не меняется состав и этого электрода.

Второй способ деполяризации гальванических элементов — *химический*. Он состоит в том, что к электролиту добавляются вещества, активно взаимодействующие с веществами, вызывающими поляризацию. Так, для ослабления вредного влияния водорода, выделяющегося на катоде, *деполяризаторами* могут служить различные *окислители*, а в случае кислорода, выделяющегося на аноде, — *восстановители*. Химический способ применяется, например, в наиболее употребительном элементе — *элементе Лекланше*. Положительный электрод в этом элементе состоит из угольного стержня, окруженного спрессованной массой перекиси марганца  $MnO_2$  и графита (для увеличения электропроводности). Эта масса в свою очередь окружена цинковым листом, который служит отрицательным электродом элемента. Все это погружено в водный раствор хлористого аммония (нашатыря)  $NH_4Cl$ . Электродвижущая сила элемента несколько меньше 1,5 В. На цинковом электроде ионы  $Zn^{++}$  переходят в раствор, заряжая цинк отрицательно. Ионы  $NH_4^+$  переходят из раствора на второй электрод, заряжая его положительно. Затем происходят вторичные реакции:



Перекись марганца  $MnO_2$  является сильным окислителем и окисляет выделяющийся водород в воду, как указывает вторая из этих реакций. Практически элемент Лекланше выпускается в виде так назы-

ваемых *сухих элементов*, в которых к раствору электролита добавляются *загустители* (крахмал, мука). Во избежание испарения воды элемент сверху заливается слоем смолы.

6. Электролитическая поляризация может возникать не только в гальванических элементах, но и при электролизе. Так, если в раствор серной кислоты опустить два платиновых электрода, соединенных с источником тока, то при электролизе на катоде будет осаждаться водород, а на аноде — кислород (см. § 93). По мере накопления этих газов будут повышаться их парциальные давления. Когда они станут равными атмосферному давлению, начнется выделение на электродах пузырьков водорода и кислорода. Если теперь отключить источник тока, то один из платиновых электродов окажется покрытым водородом, а другой — кислородом. В результате электроды поляризуются: водородный будет заряжен положительно, а кислородный — отрицательно. При соединении электродов через электролит потечет электрический ток, противоположный току при электролизе, а водород и кислород в виде ионов будут переходить обратно в раствор. Когда запас обоих газов израсходуется, э. д. с. обратится в нуль и ток прекратится.

В частных случаях э. д. с. поляризации может и не возникать. Так будет, например, когда два медных электрода опущены в раствор  $\text{CuSO}_4$ . При электролизе один из электродов растворяется, а на другом осаждается металлическая медь. Состав электродов не меняется, а потому поляризация не возникает. Точнее, появится поляризация, обусловленная изменением концентраций электролита у электродов (см. § 95). Но электродвижущая сила, возникающая при такой поляризации, очень мала.

Посмотрим теперь, как э. д. с. поляризации сказывается на процессе электролиза. Допустим, например, что производится электролиз соляной кислоты  $\text{HCl}$  и при этом используются платиновые электроды. Пусть внешнее напряжение  $V$ , приложенное к электродам, невелико, например  $V = 0,5$  В. По мере накопления на электродах водорода и хлора возрастает э. д. с. поляризации. Когда она достигнет 0,5 В, ток прекратится. Допустим теперь, что напряжение  $V$  медленно возрастает. Тогда будет увеличиваться и количество газов на электродах. Когда парциальные давления газов сделаются равными атмосферному давлению, они начнут выделяться в виде пузырьков. Начиная с этого момента состав электродов меняться не будет, а электродвижущая сила поляризации достигнет предельного значения  $V_0$ , равного равновесной разности потенциалов между хлором и водородом. Она равна  $V_0 = 1,36$  В. Ток через электролит  $\mathcal{I}$  будет определяться эффективной разностью потенциалов  $V - V_0$ . Он равен

$$\mathcal{I} = \frac{V - V_0}{R},$$

где  $R$  — сопротивление электролита между электродами. Для того чтобы электролиз продолжался непрерывно, необходимо приложить внешнее напряжение  $V$ , превышающее «пороговое напряжение»  $V_0$ . Это пороговое напряжение называется *напряжением разложения электролита*.

В действительности в зависимости от характера протекающих электрохимических реакций у электродов напряжение разложения электролита обычно превышает э. д. с. поляризации. Это явление называется *перенапряжением при электролизе*. Например, электродный потенциал кислорода относительно водорода равен +1,23 В. Можно было бы ожидать, что напряжение разложения серной кислоты будет 1,23 В. На самом деле для этой величины опыт дает 1,64 В.

7. Разновидностью гальванических элементов являются *аккумуляторы*, или *вторичные элементы*. Вещества, расходуемые при возбуждении электрического тока, получаются внутри самих аккумуляторов путем электролиза. Наибольшее распространение получил *свинцовый*, или *кислотный*, *аккумулятор*. Он изготовляется из двух решетчатых свинцовых пластин, заполненных пастой из  $PbO$  и воды и опущенных в 30-процентную серную кислоту (с плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup>). В результате реакции  $PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$  на пластинах образуется слой труднорастворимого сернокислого свинца  $PbSO_4$ . Для того чтобы аккумулятор стал источником тока, его необходимо зарядить. С этой целью через аккумулятор пропускают электрический ток. Ионы  $H^+$ , двигаясь к катоду, нейтрализуются на нем и вступают в реакцию  $PbSO_4 + 2H = Pb + H_2SO_4$ . Отрицательные ионы  $SO_4^-$ , достигая анода, также нейтрализуются и сначала вступают в реакцию  $PbSO_4 + SO_4 = Pb(SO_4)_2$ , затем происходит обратимая реакция  $Pb(SO_4)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2PbO_2 + 2H_2SO_4$ . Таким образом, после зарядки катод аккумулятора превращается в губчатую массу металлического свинца, а анод — в перекись свинца  $PbO_2$ . Концентрация серной кислоты в аккумуляторе при зарядке повышается. Если выключить внешний источник тока, то получится гальванический элемент с анодом из  $PbO_2$  и катодом из  $Pb$ . Если такой элемент не замкнут, то он может сохраняться в заряженном состоянии весьма долго. При соединении полюсов заряженного аккумулятора проводником через цепь потечет электрический ток, направление которого противоположно зарядному току. Аккумулятор начинает разряжаться. Отрицательные ионы  $SO_4^-$  переходят из раствора на свинцовый катод, нейтрализуются и вступают в реакцию  $Pb + SO_4 = PbSO_4$ . Около анода происходит обратимая реакция  $PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons Pb(SO_4)_2 + 2H_2O$ . Положительные ионы  $H^+$  переходят из раствора на анод ( $PbO_2$ ), нейтрализуются там и вступают в реакцию  $Pb(SO_4)_2 + 2H = PbSO_4 + H_2SO_4$ . Концентрация серной кислоты понижается. В конце концов аккумулятор вернется в исходное состоя-



ние: обе пластины его будут состоять из  $PbSO_4$ , а концентрация  $H_2SO_4$  примет свое начальное значение. Для того чтобы аккумулятор давал ток, его необходимо снова зарядить.

Э. д. с. свинцового аккумулятора в самом конце зарядки может достигать 2,7 В. При разрядке она уменьшается: сначала быстро примерно до 2,2 В, затем очень медленно приблизительно до 1,85 В. Дальнейшую разрядку производить нельзя, так как при этом пластины аккумулятора покрываются труднорастворимым слоем  $PbSO_4$ , отчего аккумулятор портится.

Максимальный заряд, который может отдать аккумулятор при разрядке, называется его *емкостью*. Емкость принято измерять в *ампер-часах*. Она тем больше, чем больше поверхность электродов. Поэтому для увеличения емкости аккумулятор изготовляют не из сплошных свинцовых пластин, а из пластин, имеющих форму решетки, как описано выше.

Широкое распространение в настоящее время получили также *железо-никелевые*, или *щелочные, аккумуляторы*. Они имеют один электрод из железа, а другой — из никеля. Электролитом служит 20-процентный раствор едкого кали  $K(OH)$ . В заряженном состоянии анодом в таких аккумуляторах является гидрат окиси никеля  $Ni(OH)_2$ , а катодом — железо. Э. д. с. щелочных аккумуляторов  $\sim 1,3$  В. Их емкость при равном весе больше, чем у свинцовых аккумуляторов.