

Тема: ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ. ЕЛЕКТРОРУШІЙНА СИЛА

1. Електрохімічні процеси

При проходженні електричного струму через розчин на поверхні електродів відбуваються *електрохімічні реакції*, які супроводжуються надходженням до електрода або відходом від нього електронів. У зворотних процесах електрохімічні реакції, які перебігають на поверхнях розділу провідників першого і другого роду, призводять до виникнення електричного струму.

Електрохімічні процеси відрізняються від звичайних хімічних реакцій рядом особливостей.

Хімічна реакція відбувається лише при зіткненні реагуючих частинок. Коли вони вступають у контакт стає можливим перехід електронів від однієї частинки до іншої. Чи відбувається такий перехід насправді, залежить від енергії частинок, їх взаємної орієнтації. Енергія активації залежить від природи хімічної реакції, і для йонних реакцій вона звичайно невелика. Шлях переходу електрона дуже маленький, що також є особливістю хімічної реакції. Зіткнення частинок можуть відбуватися у будь-яких точках реакційного простору при різних взаємних положеннях, тому електронні переходи можуть здійснюватися у довільних напрямках, тобто особливостями хімічного процесу є хаотичність зіткнень і відсутність спрямованості електронних переходів. У результаті енергетичні ефекти хімічних реакцій виявляються в основному у формі теплоти.

Для того, щоб енергетичні зміни, відповідні хімічному перетворенню, виявлялися у вигляді електричної енергії, тобто щоб проходив електрохімічний процес, необхідно змінити умови проведення реакції.

Електрична енергія завжди пов'язана з проходженням електричного струму, тобто потоком електронів у певному напрямі. Тому реакцію треба провести так, щоб електронні переходи були не безладними, а здійснювалися в одному напрямі. Тому в електрохімічних процесах перехід електронів від одного учасника до іншого повинен відбуватися на значній відстані, для чого обов'язково необхідно просторове розділення учасників реакції.

Для проведення електрохімічного процесу необхідні додаткові умови: електрони повинні відриватися від одних частинок і одним спільним шляхом переходити до інших. Цього можна досягти, замінивши безпосередній контакт між учасникам реакції їх контактом з двома металами, з'єднаними між собою металевим провідником. Щоб потік електронів був безперервним, необхідно забезпечити також проходження електричного струму і через реакційний простір, який звичайно забезпечується самим учасниками електрохімічної реакції або спеціальними сполуками з високою йонною провідністю.

2. Електрохімічний потенціал

Енергетичний стан будь-якої зарядженої частинки i всередині деякої фази α характеризується у загальному випадку сумою хімічного потенціалу частинки та її електричною енергією у даній фазі:

$$\tilde{\mu}_\alpha^i = \mu_\alpha^i \pm z_i F \varphi_\alpha$$

Величина $\tilde{\mu}_\alpha^i$ називається *електрохімічним потенціалом* частинки, а φ_α - внутрішнім потенціалом, якому відповідає різниця потенціалів між точкою всередині фази та нескінченно віддаленою точкою у вакуумі.

Величину внутрішнього потенціалу можна уявити у вигляді суми двох потенціалів – *зовнішнього і поверхневого*. Зовнішній потенціал відповідає роботі переносу елементарного негативного заряду з нескінченності у вакуумі у точку, що знаходиться в безпосередній близькості до поверхні даної фази. Поверхневий потенціал визначається роботою переносу елементарного позитивного заряду з глибини фази в точку у вакуумі в безпосередній близькості до поверхні даної фази.

Наявність поверхневого потенціалу пов'язана з існуванням подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі фаз. На цій межі можливий перерозподіл електричних зарядів, і виникає між фазний, або суміжний шар. Це відбувається тому, що електрично заряджені частинки можуть перейти з однієї фази в іншу – електрони з металу в іншу фазу; йони кристалічних ґраток металу або солі у розчин або у зворотному напрямку. Внаслідок цього кожна фаза набуває електричних зарядів різного знаку, що і призводить до виникнення ПЕШ. Розрізняють чотири причини перерозподілу зарядів на межі контактуючих фаз:

- 1) перенос зарядів через межу фаз;
- 2) нееквівалентна адсорбція катіонів і аніонів;
- 3) адсорбція і орієнтація дипольних молекул;
- 4) деформація і поляризація атомів і молекул у неоднорідному силовому полі суміжного шару.

У реальних системах у суміжному шарі одночасно можуть спостерігатися декілька з перерахованих явищ у залежності від природи фаз.

Якщо одна фаза α межує з іншою фазою β , виникає необхідність врахування різниці внутрішніх потенціалів фаз на їх межі поділу:

$$\varphi_{\alpha,\beta} = \Phi_{\alpha} - \Phi_{\beta}$$

Ця різниця внутрішніх потенціалів двох фаз називається *гальвані-потенціалом*.

В електрохімічній системі виникає декілька стрибків потенціалів, механізм утворення яких залежить від природи фаз. Такими фазами є:

- 1) тверді металеві фази – обидва електроди і зовнішнє коло;
- 2) рідкі фази – один або два розчини, прилеглі до електродів;
- 3) газова фаза, що межує з розчинами та електродами.

Якщо обидві точки, між якими переноситься заряд, знаходяться в одній і тій же фазі, то здійснюється тільки електрична робота, і можна визначити або розрахувати різницю потенціалів між цими точками – *контактний потенціал (вольта-потенціал)*. При переносі заряду з однією фази в іншу одночасно здійснюються хімічна та електрична роботи, оскільки електричний заряд неможливо відділити від його носія – електрона чи йона. У такому випадку можна визначити лише загальний енергетичний ефект, який відповідає його електрохімічному потенціалу, а не його окремим складовим.

3. Подвійний електричний шар

Перша найпростіша модель будови ПЕШ була запропонована Гельмгольцем. ПЕШ розглядається як плоский конденсатор, обкладинки якого виникають внаслідок переходу йонів із металу в розчин або у зворотному напрямку в залежності від хімічного потенціалу йонів у двох фазах. Розглянемо наприклад мідну пластинку у розчині сульфату міді. Якщо при деякій концентрації хімічний потенціал йонів міді в розчині більший, ніж у металі, то частина йонів Cu^{2+} перейде у метал, на якому виникне надлишковий позитивний заряд. Внаслідок електростатичного притягання у розчині, поблизу поверхні поділу, виникне негативно заряджений шар із сульфат-йонів. Якщо ж хімічний потенціал йонів міді у розчині менший, ніж у металі, то йони міді будуть переходити у розчин, утворюючи позитивно заряджену обкладинку конденсатора, а метал зарядиться негативно.

Така структура порушується тепловим рухом йонів, тому така модель буде справедливою тільки при низьких температурах або при великих концентраціях електроліту. В реальних умовах тепловий рух призводить до того, що частина йонів йде від поверхні й утворює дифузну частину подвійного шару. Таким чином можна уявити, що подвійний електричний шар складається із *щільної частини (шар Гельмгольца)* і *дифузної частини*. Товщини щільної частини приблизно дорівнює радіусу сольватованого йона, а товщина дифузної частини може коливатися в межах від нанометрів до сотень нанометрів.

Сумарний потенціал φ_0 можна представити у вигляді суми потенціалів щільної частини φ_d , який змінюється з відстанню лінійно та дифузної частини ПЕШ – φ_δ . Згідно з *теорією Гуї-Чепмена*, у дифузній області потенціал змінюється за експоненціальним законом.

Рис. 1. Розподіл йонів у подвійному електричному шарі:
а – розподіл йонів; б – схематичне зображення надлишкових йонів;
в – зміна концентрації йонів із відстанню від поверхні; г – розподіл потенціалу.

4. Електродні потенціали

Електродом називають електрохімічну систему, яка складається щонайменше з двох фаз, одна з яких є провідником першого роду, а інша – другого, причому в ній може проходити електричний струм; таку систему називають іноді також *півелементом*. *Електродний процес* – це реакція між компонентами двох фаз, внаслідок якої електричний заряд переходить з однієї фази в іншу.

Електродний потенціал розраховують за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A \dots}^v}{a_{L \dots}^v}$$

φ_0 - стандартний електродний потенціал, тобто електродний потенціал за умови, що активність всіх учасників реакції дорівнює одиниці.

Насправді неможливо визначити або розрахувати потенціал окремо взятого електрода, оскільки він визначається різницею потенціалів між металом електрода і розчином (гальвані-потенціал).

Електродний потенціал визначають як ЕРС елемента, одним із електродів якого є той, що досліджується, а другим – відповідний електрод порівняння. Як електрод порівняння звичайно використовують стандартний водневий електрод при даній температурі. **Стандартний водневий електрод** – це електрод під тиском водню $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) і активності йонів водню у розчині, рівній одиниці. Згідно з міжнародною угодою про знаки, електродний потенціал дорівнює ЕРС кола, складеного з електрода, що досліджується, і стандартного водневого електрода, записаного зліва. Якщо активність йонів у розчині з електродом, що досліджується, дорівнює одиниці, то ЕРС такого кола дорівнює стандартному потенціалу цього електрода. Стандартний потенціал

водневого електрода умовно прийнятий рівним нулю у всіх розчинах і при всіх температурах.

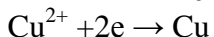
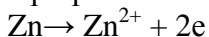
5. Гальванічні елементи. ЕРС гальванічного елемента

Пристрій для отримання електричної енергії за рахунок електрохімічних реакцій називається електрохімічним (або гальванічним) елементом. Найпростіший гальванічний елемент складається з двох металевих електродів (провідники першого роду), занурених у розчин електроліту (провідник другого роду).

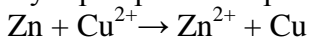
Якщо при проходженні електричного струму в різних напрямках на поверхні електрода відбувається одна і та ж реакція, але у протилежних напрямках, то такі електроди, а також складені з них гальванічні елементи, називаються оборотними. Прикладом оборотного елемента може служити елемент Даніеля-Якобі

(-) Zn| ZnSO₄, розчин|| CuSO₄, розчин| Cu (+).

При роботі такого елемента на електродах перебігають електрохімічні реакції:



Сумарне рівняння реакції в елементі можна представити у вигляді

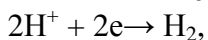
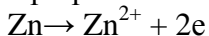


При пропусканні через елемент струму нескінченно малої сили від зовнішнього джерела ці реакції перебігають у протилежному напрямі.

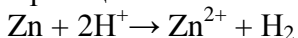
Прикладом є елемент Вольта

(-) Zn| H₂SO₄| Cu (+).

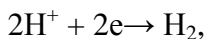
При роботі такого елемента на електродах відбуваються реакції:



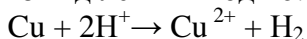
а реакція в елементі представляється рівнянням



При пропусканні струму від зовнішнього джерела на електродах перебігають інші реакції:



Тобто в електрохімічному елементі відбувається розчинення міді у сульфатній кислоті з виділенням водню:

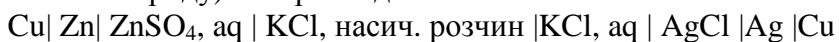


Найважливішою характеристикою електрохімічного елемента є його електрорушійна сила (ЕРС) E – різниця потенціалів правильно розімкненого елемента, тобто різниця потенціалів між кінцями провідників першого роду з одного і того ж матеріалу, приєднаних до електродів гальванічного елемента. Іншими словами ЕРС – це різниця потенціалів в умовах рівноваги, коли в елементі не проходить електричний струм. Якщо замкнути електроди, то у колі буде проходити електричний струм, і різниця потенціалів являє собою напругу електрохімічного елемента, відмінну від ЕРС на величину падіння напруги на внутрішньому опорі елемента.

Електрорушійна сила окремого електрохімічного елемента за фізичним змістом є величиною позитивною, оскільки вона відповідає певному довільному процесу, що дає позитивну роботу. Однак при зміні умов роботи елемента (зміна концентрації, розчинника, температури тощо) напрям довільного процесу може змінитися, що повинно бути відзначено зміною знаку ЕРС. Можна також скласти коло із декількох елементів так, щоб в одному з них відбувався несамочинний процес за рахунок роботи іншого кола, в якому проходить самочинний процес. Сумарна ЕРС такого кола дорівнює алгебраїчній сумі позитивних і негативних величин. Саме поняття початкових і кінцевих речовин не є чітко встановленим, а залежить від вигляду запису рівняння реакції. Тому для однієї і тієї ж електрохімічної системи, у залежності від форми запису рівняння реакції, значення ЕРС

можуть відрізнятися за знаком, збігаючись за абсолютною величиною. Звичайно знаки «плюс» і «мінус» є чисто формальною характеристикою і вказують лише на напрям струму в колі, а «негативна» ЕРС нічим якісно не відрізняється від «позитивної». Але ці відмінності в знаках дуже важливі при зіставленні ЕРС різних елементів, комбінуванні ЕРС тощо.

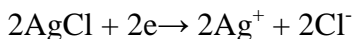
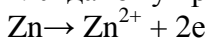
Введення системи знаків пов'язане з виконанням певних правил запису складових електрохімічної системи, окремих електродних реакцій і сумарної електрохімічної реакції. Будь-який електрохімічний елемент записується таким чином: спочатку вказується матеріал одного з електродів, потім розчин, в якому він знаходиться; далі розчин, що контактує з другим електродом (якщо він відрізняється від першого розчину) і, нарешті, матеріал другого електрода. При такому записі всі фази електрохімічного елемента відділяються одна від одної вертикальною рисою; речовини, що входять у фази, означаються відповідними хімічними символами і відділяються комами. Розчини відділяються вертикальною рисою у разі їх безпосереднього контакту або подвійною вертикальною рисою, якщо вони з'єднуються електролітичним містком (насичений розчин Калій хлориду). Наприклад запис



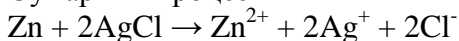
означає електрохімічний елемент, складений з цинкового електрода, зануреного у водний розчин Цинк сульфату, і хлор срібного електрода у водному розчині Калій хлориду. Розчини з'єднані електролітичним містком з насиченого розчину Калій хлориду. Запис можна скоротити, не вказуючи в схемі кола матеріал з'єднувальних дротів (у наведеному прикладі мідь), електролітичного містка, а замість повної вказівки сполук у розчинах визначити лише йони, від яких залежить потенціал:



Електрорушійна сила електрохімічного елемента вважається позитивною, якщо при роботі елемента катіони у розчині проходять від електрода, записаного зліва, до електрода, записаного справа, а електрони у зовнішньому колі рухаються у цьому ж напрямі. У даному прикладі на електродах відбуваються реакції:



Сумарний процес



тобто відбувається розчинення цинкового електрода і йони цинку поступають у розчин (зліва направо), а на електроді створюється надлишок електронів. У другому розчині йони Ag^+ , що утворюються при розчиненні Аргентум (I) хлориду, розряджаються на срібному електроді (йдуть зліва направо), створюючи дефіцит електронів. При замиканні кола електрони будуть переходити від цинкового електрода до хлорсрібного, тобто зліва направо. Таким чином, за прийнятими умовами про знаки ЕРС цього кола позитивна.

6. Типи електродів

В залежності від пристрою і характеру електродного процесу розрізняють декілька типів оборотних електродів. Найбільш поширеними типами електродів є:

1. Електроди першого роду. До них відносяться катіонні електроди, потенціал яких залежить від активності катіонів. На таких електродах встановлюється рівновага між електронейтральними частинками (наприклад, атомами металів) і відповідними катіонами у розчинів – металеві (цинковий, мідний, срібний тощо), амальгамні (амальгами лужних і лужноземельних металів) електроди, газові (водневий електрод). На аніонних електродах першого роду встановлюється рівновага між електронейтральними частинками та аніонами – хлорний, бромний, йодний електроди.

2. Електроди другого роду. Ці електроди складаються з трьох фаз – металу, його малорозчинної солі та розчину, що містить аніони цієї солі. На цих електродах

встановлюється рівновага між атомами металу та аніонами у розчині як результат дох окремих рівноваг: між металом і катіоном малорозчинної солі та між аніоном у твердій фазі цієї солі й аніоном у розчині.

3. Окислювально-відновні (редокс-) електроди. Вони складені з індиферентного металу (звичайно платини, іноді золота чи паладію), зануреного в розчин, який містить окиснену та відновлену форму однієї і тієї ж речовини.

4. Йоноселективні електроди, на яких виникають мембранні потенціали.

а) Електроди першого роду

Потенціал металевого катіонного електрода $Me^{2+} | Me$ залежить від активності йонів металу у розчині:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

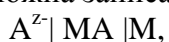
де n – заряд йона у розчині.

Якщо складовою частиною електрода є газ, сорбований поверхнею металу, то такий електрод називають газовим, а його потенціал залежить також від тиску газу. Найбільш важливим для теорії електродом першого роду є газовий *водневий електрод*, який є стандартним електродом порівняння. Він являє собою платинову пластинку, покриту платиновою черню (високодисперсною платиною). Електрод насичують ретельно очищеним і осушеним воднем. Платинова чернь відіграє двояку роль: з одного боку, вона каталізує рівноважну реакцію на електроді $H_2 \rightarrow 2H^+$, з іншого забезпечує завдяки своїй великій питомій поверхні присутність значні кількості водню. На платині встановлюється рівновага між воднем та його йонами у розчині. Оскільки стандартний потенціал водневого електрода дорівнює нулю, то його потенціал

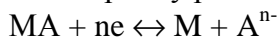
$$\varphi_{H^+ / H} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}$$

б) Електроди другого роду

Електрод другого роду – напівелемент, що складається з металу, його малорозчинної сполуки (солі, оксиду, гідроксиду) і занурених у розчин, що містить той же аніон, що і малорозчинна сполука електродного металу. Схематично електрод другого роду можна записати так:



а електродну реакцію, яка на ньому відбувається



Рівняння для електродного потенціалу електрода другого роду

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{n-}}$$

Таким чином, електродний потенціал електрода другого роду залежить від активності аніонів малорозчинної сполуки, тобто ці електроди оборотні по відношенню до аніонів.

Найбільш важливими у практичному відношенні електродами другого роду є хлорсрібний електрод, каломельний електрод, ртуть-сульфатний електрод, ртуть-оксидний електрод. Потенціали таких електродів добре відтворюються та сталі в часі, тому ці електроди часто використовують як стандартні на півелементи або електроди порівняння.

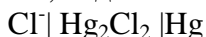
Хлорсрібний електрод являє собою срібний дріт (або платиновий дріт, на який електролітично наносять шар срібла), покритий шаром хлориду срібла, у розчині, що містить йони хлору (HCl, KCl), тобто систему



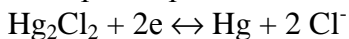
Потенціал хлорсрібного електрода

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Каломельний електрод складається з ртуті, покритої шаром псти з суміші ртуті з каломелю, над яким знаходиться розчин Калій хлориду:



Електричний контакт здійснюється за допомогою платинового дроту, зануреного у ртуть. Електродна реакція, що проходить у півелементі, виражається рівнянням:



а потенціал каломельного електрода, як і хлор срібного визначається активністю йонів хлору:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

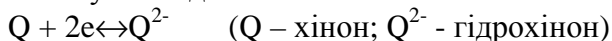
Найчастіше використовують каломельні на півелементи з насиченими розчинами Калій хлориду (насичений каломельний електрод) або розчинами Калій хлориду з концентраціями 1,0 моль/л (нормальний каломельний електрод) або 0,1 моль/л (децимолярний каломельний електрод).

в) Окиснювально-відновні електроди

В окиснювальні-відновних електродах розчин містить окиснену і відновну форму якої-небудь речовини ($\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$, $\text{Sn}^{4+} - \text{Sn}^{2+}$, $\text{MnO}_2 - \text{Mn}^{2+}$, $\text{H}_3\text{AsO}_4 - \text{H}_3\text{AsO}_3$ тощо).

Метал електрода служить тільки посередником в обміні електронами між двома формами.

Хінгідронний електрод. Редокс-систему цього електрода утворює хінгідрон – еквімолярна суміш хінону та гідрохінону, які мало розчинні у воді і вже при невеликих добавках у розчин утворюють насичений розчин. Рівняння реакції у півелементі можна представити у вигляді:



Рівняння для потенціалу хінгідронного електрода має вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Q}]}{[\text{Q}^{2-}]}$$

г) Мембранні електроди

Йонселективні мембранні електроди відрізняються тим, що у них обидві межуючі фази – мембрана і розчин – мають йонну провідність, і тому на їх межі не відбувається власне електрохімічна реакція з переносом електронів. Процес зводиться в цьому випадку до обміну йонами між мембраною та розчином. Міжфазну межу перетинають тільки йони, заряд яких при цьому не змінюється, хоча він і може бути перерозподілений між йоном і його новим оточенням. При відповідному підборі складу і структури мембрани потенціал на між фазній межі буде залежати тільки від якого-небудь одного виду йонів. Таким електродам властива *селективність*.

Скляний електрод. Це скляна кулька із спеціального сорту скла, яка припаяна до скляно трубки з іншого скла всередині електрода знаходиться розчин з певним значенням рН, в який занурений допоміжний електрод, наприклад, хлор срібний, потенціал якого не змінюється.

У склі певну рухливість мають лише низько зарядні невеликі катіони, передусім йони лужних металів, а силікатні, алюмосилікатні або інші оксиди утворюють практично нерухому сітку. Коли виникає контакт між скляною мембраною та розчином, починається обмін йонами між співіснуючими фазами.

7. Типи електрохімічних елементів

Класифікацію електрохімічних елементів можна провести за двома основними ознаками:

1. За характером сумарного процесу, що відбувається в електрохімічному елементі, внаслідок якого виробляється електрична енергія. Таким процесом може бути хімічна реакція або ж процес вирівнювання активностей (концентрацій) одних і тих же учасників електродних реакцій. За цієї ознакою електрохімічні кола розділяються на *хімічні* і *концентраційні*.

2. За наявністю або відсутністю потенціалу рідинного з'єднання (зокрема дифузійного потенціалу). Якщо обидва електроди знаходяться в одному і тому ж розчині (розплаві) електроліту, то дифузійний потенціал відсутній, і такі електрохімічні елементи називаються *колами без переносу*. Якщо ж два електроди знаходяться у різних розчинах, які відрізняються один від одного за якими-небудь властивостями (хімічним складом, концентраціями, розчинниками), то такі кола називаються *колами з переносом*.

8. Потенціометрія

Потенціометрія – це методи, які дозволяють визначати різні фізико-хімічні величини і проводити кількісний аналіз на основі вимірювань ЕРС різних електрохімічних елементів. Потенціометрично можна визначити коефіцієнти активності, константи рівноваги різних хімічних реакцій (у тому числі константи дисоціації слабких електролітів, константи комплексоутворення), добутки розчинності, рН, числа переносу йонів тощо. В аналітичній хімії потенціометрію застосовують для визначення концентрації йонів як прямим шляхом, так і за допомогою потенціометричного титрування.

Потенціометричне титрування використовують для визначення концентрації електролітів, констант дисоціації. Його можна використовувати у випадку забарвлених або каламутних розчинів, де неможливо титрування за допомогою індикаторів. Для титрування використовують кола з переносом. Один з електродів – індикаторний – оборотний до катіонів або аніонів речовини, що титрується, або титранту, інший – допоміжний, або електрод порівняння, має постійний потенціал, який не змінюється у процесі титрування.

Індикаторний електрод | розчин || Електрод порівняння

У ході титрування до певного об'єму розчину, що досліджується, додають невеликими порціями титрант і кожного разу вимірюють ЕРС кола. Точку еквівалентності визначають за різкою зміною (стрибком) ЕРС поблизу цієї точки.

9. Хімічні джерела струму

Будь-який електрохімічний елемент у принципі є джерелом струму. Однак для практичного використання як джерела струму придатна лише незначна частина цих елементів. Це пов'язано з тим, що елемент повинен мати досить велику електричну ємність, високу швидкість і оборотність електрохімічних процесів, стабільність при експлуатації, технологічність і економічність виробництва.

Всі хімічні джерела струму (ХДС) поділяються на три групи: джерела струму *одноразової дії* (*первинні джерела, гальванічні елементи*), *багаторазової дії* (*вторинні джерела, або акумулятори*) та *паливні елементи*.

У первинних ХДС електродні матеріали (активна маса) завантажуються в елемент при виготовленні, і елемент експлуатується, поки його напруга не впаде до деякого критичного значення. Електродні матеріали, що відпрацювали, йдуть у відходи або частково переробляються до регенерації компонентів.

В акумуляторах електроактивні речовини утворюються в ході попереднього електролізу (заряд акумулятора). У процесі експлуатації вони витрачаються (розряд акумулятора), а напруга акумулятора знижується до деякої гранично допустимої

величини, після чого знову проводять заряд. Процеси заряду і розряду утворюють цикл роботи акумулятора. Максимальне число циклів залежить від типу акумулятора і умов його експлуатації.

Робота ХДС характеризується рядом параметрів, від яких залежить можливість використання ХДС для тих чи інших цілей:

ЕРС хімічного джерела струму визначається різницею потенціалів електродів (анода і катода) при розімкненому зовнішньому колі.

Повним внутрішнім опором ХДС називається опір, що чиниться ним при проходженні всередині нього постійного струму.

Розрядною ємністю (ємністю за струмом) називається та кількість електрики, яка може бути отримана від ХДС при даних умовах роботи, тобто при заданих температурі, величині розрядного струму і кінцевому значенні розрядної напруги.

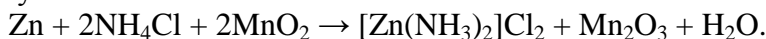
Первинні хімічні джерела струму

Одними з найбільш поширених первинних ХДС є мангано-цинкові елементи. Це сольові елементи (система Лекланше):



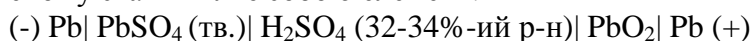
Негативним електродом елемента Лекланше є цинковий стакан, електроліт – розчин амоній хлориду із загусником (борошном або крохмалем). Позитивний електрод являє собою вугільний стержень, оточений піролюзитом MnO_2 . До розчину амоній хлориду додається невелика кількість Цинк хлориду, Кальцій хлориду та Меркурій хлориду. Хлориди цинку і кальцію гігроскопічні і перешкоджають висиханню елемента та збільшують в'язкість розчину. Хлорид ртуті виконує подвійну функцію: з одного боку, ртуть із хлориду частково осідає на цинку, поверхня якого внаслідок цього амальгамується і стає більш однорідною, що зменшує саморозряд. З іншого боку хлорид ртуті знищує мікроорганізми та запобігає бродінню крохмалю. Останнім часом виготовляють елементи без домішок сполук ртуті, які замінюють органічними інгібіторами.

Хімічним процесом, що перебігає в елементі є окиснення цинку діоксидом Мангану:

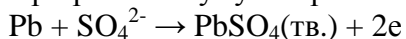


Акумулятори

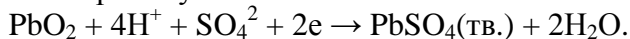
Із кислотних найбільшого поширення отримав свинцевий акумулятор, який у зарядженому стані являє собою елемент:



При роботі акумулятора на лівому електроді відбувається реакція:



А на правому:



Сумарні процеси генерування струму та заряду акумулятора виражаються рівнянням:

