***План:***

***Серебряно –цинковые источники тока.***

1. ***Введение***
2. ***История открытия***
3. ***Назначение и области применения***
4. ***Конструкция***
5. ***Электрохимическая схема***
6. ***Электрохимические процессы.***

***Цинк.***

1. ***Электронное строение***
2. ***Положение в периодической системе***

***Д.И. Менделеева***

1. ***Важнейшие физические свойства***
2. ***Взаимодействие с окислителями***

***1. Введение.***

# Первым источником тока после изобретения электрофорной машины, был элемент Вольта названный в честь своего создателя. Итальянский физик А. Вольта объяснил причину гальванического эффекта, открытого его соотечественником Л. Гальвани. В марте 1800 г. он сообщил о создании устройства, названного впоследствии «вольтов столб». Так началась эра электричества, подарившая миру свет, тепло и опасность поражения электрическим током.

Именно гальванические элементы позволили начать изучение электричества. В первой половине XIX века они являлись единственными источниками электрической энергии. До их появления были известны только законы электростатики, не существовало понятия электрического тока и его проявлений.

Химическими источниками тока называются устройства, в которых свободная энергия пространственно разделенного окислительно-восстановительного процесса, протекающего между активными веществами, превращается в электрическую энергию.

После создания принципиально нового источника 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 для средств связи.

Примечателен тот факт, что при одновременном включении всех ХИТ, находящихся в эксплуатации, можно получить мощность, соизмеримую с суммарной мощностью всех электростанций мира.

Утилизация отработавших срок службы ХИТ вызвала определенные экологические проблемы. В производстве ХИТ используются ртуть, кадмий, сурьма и другие токсичные химические элементы. Сбор и переработка большого количества источников тока затруднительна. Это послужило причиной для поиска новых материалов и разработки источников тока, свободных от токсичных элементов.

Аккумуляторами называются химические источники тока, предназначенные для многократного использования их активных веществ, регенерируемых путем заряда.

# Из разработанных за последние десятилетия новых химических источников тока наибольший интерес для самых различных отраслей науки и техники представляют серебряно-цинковые аккумуляторы.

Благодаря высокому разрядному напряжению, большой энергоемкости активных масс, а также достаточно хорошей электропроводности активной массы положительного электрода, возрастающей в процессе разряда, они обладают удельными характеристиками в 4 – 5 большими, чем кислотные или щелочные аккумуляторы. Рост электропроводности позволяет проводить разряды источника тока очень интенсивными режимами.

***2. История открытия.***

Гальванические элементы, имеющие в своей основе серебряно-цинковую электрохимическую систему, известны с 1800 г., когда Вольта собрал батарею, состоящую из серебряных и цинковых электродов. В более позднее время пытались использовать при конструировании элементов различные соединения серебра. Но практического значения эти работы не получили главным образом из-за большого саморазряда созданных гальванических элементов.

В период второй мировой войны, и особенно после неё, были исследованы свойства серебряно-цинковой электрохимической системы. Наиболее успешные результаты получались при разработке ампульных серебряно-цинковых элементов и батарей резервного типа, у которых электролит хранится отдельно в стеклянном сосуде-ампуле и заливается в элементы в момент их использования. Созданные серебряно-цинковые батареи такого типа по своим удельным характеристикам в 3 раза превосходят лучшие образцы свинцовых батарей.

В 1898 г. Юнгнер, изобретатель никель-кадмиевого аккумулятора, впервые высказал идею превращения серебряно-цинкового элемента в аккумулятор. Однако это было выполнено лишь в 1943 г. В результате двадцатилетнего труда французский профессор Анри Андре получил первые образцы аккумуляторов, которые имели растворимые цинковые электроды и были весьма несовершенны. Продолжая совершенствовать первоначальный вариант конструкции, Андре в 1952 г. предложил способ изготовления серебряно-цинкового аккумулятора с нерастворимыми цинковыми электродами. Все последующие разработки велись и ведутся исключительно с целью совершенствования серебряно-цинкового аккумулятора с нерастворимыми цинковыми электродами.

1. ***Назначение и области применения.***

В настоящее время серебряно-цинковые аккумуляторы находят довольно широкое применение в науке и технике, а также в военном деле.

Они применяются в управляемых снарядах и ракетах, в торпедах, для различной переносной аппаратуры и т. п.

В качестве примера экономии веса при использовании серебряно-цинковых аккумуляторов вместо кислотных в иностранной литературе приводятся данные о том, что на одном из проектировавшихся снарядов предполагалась установка серебряно-цинковой аккумуляторной батареи весом 33,1 кг. Вместо свинцово кислотной батареи весом 106,5 кг.

1. ***Конструкция.***

Конструкция серебряно-цинковых аккумуляторов существенно отличается от конструкции обычных щелочных или кислотных аккумуляторов. В серебряно-цинковых аккумуляторов положительные пластины изготавливаются из чистого тем или иным способом приготовленного серебра, а отрицательные – из окиси цинка в смеси с порошком металлического цинка. Положительные пластины отделены от отрицательных несколькими слоями гидратцелюлозной пленки, применение которой обусловлено тем, что через неё, с одной стороны хорошо диффундирует электролит, а с другой стороны она препятствует миграции коллоидных частиц окислов серебра от положительного электрода к отрицательному и произрастанию дендритов цинка в противоположном направлении.

Собранный пакет электродов помещается в пластмассовый сосуд и заливается химически чистой калиевой щелочью. Размеры электродов и сосудов подбираются таким образом, чтобы при заполнении аккумулятора электролитом электроды испытывали соответствующее боковое давление, обеспечивающее механическую устойчивость, предупреждающую осыпание активной массы электродов. Кроме того, при наличии бокового давления отпадает необходимость использования каких-либо жестких решёток и стоек, как это делается у обычных кислотных аккумуляторов.

1. ***Электрохимическая схема.***

Электрохимическая схема серебряно-цинкового аккумулятора имеет вид:

* Zn | KOH | AgO, Ag +

1. ***Электрохимические процессы.***

При зарядке аккумулятора (восстановление на электроде активных веществ) на аноде происходит окисление серебра до одновалентного иона:

2Ag + 2OH– =Ag2O + H2O + 2e–

с последующим окислением до иона двухвалентного серебра:

Ag + 2OH– = 2AgO + H2O + 2e–

На катоде происходит процесс восстановления:

+2Zn(OH)2 + 4e– = 2Zn + 4OH–

После того, как потенциал серебряного электрода достигнет величины потенциала выделения кислорода, главной реакцией становится реакция образования кислорода:

4OH– → 2H2O + O2 + 4e–

Напряжение аккумулятора при этом снова возрастает и за время менее одного часа достигает величины 2,1 В. Продолжение заряда аккумулятора не только бесполезно, но и вредно, т.к. во первых аккумулятор уже не воспринимает емкости, а во вторых выделяющийся на серебряных электродах кислород окисляет целлофановую сепарацию и тем самым уменьшает её прочность. Кроме того, в результате наступающего электролиза цинкатного электролита на цинковых электродах начнется выделение цинка в виде дендритов, которые могут легко прокалывать сеперацию. Поэтому систематический перезаряд серебряно-цинкового аккумулятора резко снижает срок его службы.

При отборе электрического тока, т.е. при работе аккумулятора в режиме разряда, протекают следующие электрохимические процессы:

На аноде внутренней цепи происходит реакция окисления металлического цинка:

2Zn + 4OH– = ZnO + HOH + Zn(OH)2 + 4e–

На катоде внутренней цепи протекает реакция:

2AgO + 2e– + HOH = Ag2O + 2OH–

т.е. происходит реакция восстановления иона двухвалентного серебра до одновалентного иона и далее до чистого серебра по схеме:

Ag2O + 2e– + HOH = 2Ag + 2OH–

Суммарное уравнение записывается в виде:

2AgO + HOH + 2Zn = 2Ag + ZnO + Zn(OH)2

При заряде эта реакция идет в прямом направлении, а при разряде – в обратном.

Ц и н к

1. ***Электронное строение.***

Zn 1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 4s2 3d10

1. ***Положение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.***

Элемент цинк (Zn) в таблице Менделеева имеет порядковый номер **30**. Он находится в четвертом периоде второй группы.

1. ***Важнейшие физические свойства.***

Цинк представляет собой синевато - белый металл, плавящийся при 419° С, а при 913° С превращающийся в пар; плотность его равна 7,14 г/см3. При обыкновенной температуре цинк довольно хрупок, но при 100-110° С он хорошо гнется и прокатывается в листы.

1. ***Взаимодействие с окислителями.***

На воздухе цинк покрывается тонким слоем окиси или основного карбоната, предохраняющим его от дальнейшего окисления. Вода почти не действует на цинк, хотя он и стоит в ряду напряжений значительно левее водорода. Это объясняется тем, что образующаяся на поверхности цинка при взаимодействии его с водой гидроокись практически нерастворима и препятствует дальнейшему течению реакции.

Цинк является довольно активным металлом.

1. Он легко взаимодействует со многими неметаллами: кислородом, галогенами:

**а) 2Zn + O2 = 2ZnO** (оксид цинка)

Zn0  – 2e– = 2Zn2+

O2 + 4e–=2O22–

**б) Zn + Cl2 = ZnCl2** (хлорид цинка)

Zn0  – 2e– = 2Zn2+

Cl2 + 2e–=2Cl–

2. При нагревании взаимодействует с водой:

**Zn + H2O = ZnO + H2↑**

Zn0  – 2e– = 2Zn2+

2H2O + 2e– = H20 + 2OH–

ϕ(Zn0/Zn2+) = -0,763 В

ϕ(2H2O/H2, OH–) = -0,414 В

ϕ(Zn0/Zn2+)<ϕ(2H2O/H2, OH–)⇒ реакция возможна

3. Взаимодействует с щелочами:

* при взаимодействии с водным раствором щелочи образуется комплексная соль цинковой кислоты ( гидроксоцинкат натрия ).

**Zn + 2NaOH + 2H2O = Na2[Zn(OH)4] + H2↑**

Zn0  – 2e– = 2Zn2+

2H2O + 2e– = H20 + 2OH–

ϕ(Zn0/Zn2+) = -0,763 В

ϕ(2H2O/H2, OH–) = -0,414 В

ϕ(Zn0/Zn2+)<ϕ(2H2O/H2, OH–)⇒ реакция возможна

1. Взаимодействует с кислотами:

* с соляной кислотой с образованием хлорида цинка:

**Zn + 2HCl = ZnCl2 + H2**

2H+ + 2e– = H2

Zn - 2e– = Zn2+

ϕ(Zn0/Zn2+) = -0,763 В

ϕ(H+/H2)=0

ϕ(H+/H2)> ϕ(Zn0/Zn2+)⇒ реакция возможна

– с серной кислотой с образование различных веществ в зависимости от концентрации кислоты:

**Zn + 2H2SO4 конц. = ZnSO4 + SO2↑ + 2H2O**

SO42- + 4H+ + 2e–→ SO2 + 2H2O

Zn0 - 2e– = Zn2+

ϕ(Zn0/Zn2+) = -0,763 В

ϕ(SO42-,H+/SO2) = 0,438 В

ϕОК < ϕВОССТ ⇒ реакция возможна

**3Zn + 4H2SO4 разб. = 3ZnSO4 + S + 4H2O**

HSO4- + 7H+ + 6e- = S + 4H2O

Zn0 – 2e- = Zn2+

ϕ(Zn0/Zn2+) = -0,763 В

ϕ(SO4-, H+/S) = 0,35 В

ϕОК < ϕВОССТ ⇒ реакция возможна

* с азотной кислотой с образованием различным веществ в зависимости от концентрации кислоты:

**Zn + 4HNO3 конц. = Zn(NO3)2 + 2NO2↑ + 2H2O**

Zn0 – 2e- = Zn2+

NO3- + 2H+ + e- = NO2 + H2O

ϕ(Zn0/Zn2+) = -0,763 В

ϕ(NO3-/NO2) = 0,80 В

ϕОК < ϕВОССТ ⇒ реакция возможна

**4Zn + 10HNO3 РАЗБ. = 4Zn(NO3)2 + N2O↑ + 5H2O**

ϕ(Zn0/Zn2+) = -0,763 В

ϕ(NO3-,H/NH4NO3) = 0,94 В

ϕОК < ϕВОССТ ⇒ реакция возможна