

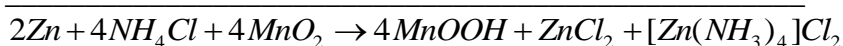
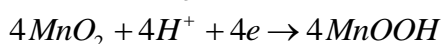
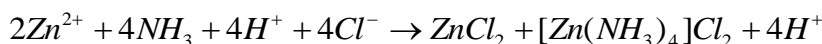
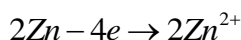
4. SAUSASIS Mn-Zn GALVANINIS ELEMENTAS

Ivadas

Galvaniniai elementai - tai cheminiai elektros energijos šaltiniai, kurie tiesiogiai paverčia cheminės reakcijos energiją į elektros energiją. Būtina sąlyga - procesai, susiję su krūvių kitimais prie elektrodų (oksidacijos ir redukcijos procesai), turi būti erdvėje atskirti, o elektronai turi tekėti išorine grandine.

Galvaniniai elementai dažnai skirstomi į grupes pagal tai, kokia aktyvi medžiaga (depolarizatorius) naudojama teigiamo elektrodo gamyboje. Be to, galvaniniai elementai skirstomi į grupes pagal naudojamo elektrolito pobūdį: a) vienas skystas tirpalas; b) du skysti tirpalai, atskirti diafragma ar koku nors kitu būdu; c) "sausas" - sutirštintas, netakus elektrolitas. Dabar plačiai naudojami galvaniniai elementai ir su kietu elektrolitu. Apie galvaninius elementus yra labai daug literatūros, du rekomenduojami šaltiniai pateikti aprašymo pabaigoje (pirmasis - apie procesus, vykstančius įvairiuose galvaniniuose elementuose, antrasis - apie galvaninių elementų konstrukcijas bei šių elementų eksploatacinių savybių įvertinimą).

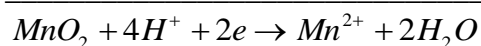
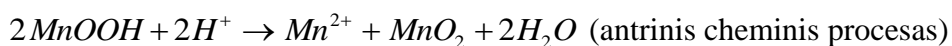
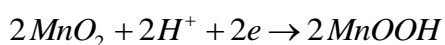
Mn-Zn sausojo galvaninio elemento aktyvi medžiaga prie teigiamo netirpaus anglinio elektrodo yra mangano dioksidas. Šio elemento schema: $Zn|NH_4Cl|(MnO_2)C$. Anglinis elektrodas yra tik krūvio perdavimo (srovės) tarpininkas. MnO_2 specifinė varža didelė, todėl į jį įmaišoma grafito miltelių. Šis elementas vadinamas "sausuoju", kadangi elektrolitas sutirštinamas naudojant miltus arba krakmolą. Elektrolitas pasidaro nebetakus. Šiame darbe vietoj minėtų sutirštintųjų naudojamas amonio chlorido tirpale išmirkytas asbesto sluoksnis, o mangano dioksido laidumas padidinamas pridendant keletą lašų praskiestos sieros rūgšties arba grafito miltelių. Neigiamo elektrodo $Zn|NH_4Cl$ (1 M tirpalas) potencialas apytikriai lygus - 0,8 V, o teigiamo elektrodo potencialas tame pačiame tirpale, $C(MnO_2)|NH_4Cl$ (1 M tirpalas), gali būti nuo 0,7 V iki 1,1 V priklausomai nuo naudojamo mangano dioksido struktūros, grynumo ir pan. Elektrodinės reakcijos, reakcijos elektrolito gilumoje bei suminė cheminė reakcija, vykstanti elemente, yra



Elektrovaros jėga, apskaičiuota pagal termodinaminius duomenis, yra mažesnė nei išmatuota. Tikrumoje atskiri procesai, vykstantys elemente, yra žymiai sudėtingesni. Vykstant mangano dioksido redukcijai iki mangano oksihidroksido, nėra aiškiai išreikštos ribos faziniame virsme $MnO_2 - MnOOH$, faktiškai proceso eigoje formuojasi $MnOOH$ kietas tirpalas mangano dioksido. Kuo didesnis O^{2-} aktingumas mangano dioksido kristalinėje gardelėje (apytikriai, aktingumą galima tapatinti su koncentracija), tuo teigiamesnis elektrodo $C(MnO_2)|NH_4Cl$ (anodo) potencialas, taigi didesnė ir galvaninio elemento EVJ. Naudojant galvaninį elementą, t.y., vykstant aukščiau užrašytoms reakcijoms, laipsniškai mažėja aktyvaus deguonies kiekis (mangano oksihidroksido deguonis, susijungęs su vandeniliu, OH^- , yra galvaniniu požiūriu neaktyvus). Be to, deguonies aktingumas mangano dioksido priklauso nuo pastarojo gamybos būdo. Jei mangano oksidas, naudojamas galvaniniame elemente, yra sintezuotas, tai anodo potencialas yra teigiamesnis nei naudojant mangano dioksidą, išskirtą iš gamtinės žaliavos - pirolizito.

Mangano dioksido redukcijos greitį, kuris proporcingas išorine grandine tekančios srovės stiprumui, riboja aktyvaus deguonies (O^{2-}) difuzija iš MnO_2 grūdelių gilumos į jų paviršių (protonų judrumas didesnis, jie spėja difunduoti į gilumą). Tekant didelėms srovėms, deguonis nespėja difunduoti iš grūdelių gilumos. Deguonies aktingumas paviršiniame sluoksnyje sumažėja, elektrodo potencialas pasidaro mažiau teigiamas. Be to, mangano oksihidroksido laidumas mažesnis nei mangano dioksido, išauga galvaninio elemento vidinė varža, pablogėja anglinio elektrodo kontaktas su aktyviąja medžiaga. Visa tai apriboja naudojamos srovės dydį iki $0,1 \text{ A/dm}^2$ (pagal teigiamo elektrodo plotą), bet ir šiuo atveju galvaninio elemento įtampa sumažėja iki $1,2-1,3 \text{ V}$. Todėl, norint padidinti srovės tankį, į mangano dioksidą įmaišoma grafito miltelių. Tinkamiausia šio galvaninio elemento eksploatacija - neilgai besitęsiančią nedidelės srovės apkrovą keičia žymiai ilgesnis "poilsio" periodas, kurio metu deguonis difunduoja iš mangano dioksido grūdelių gilumos į jų paviršių. Aktyvaus deguonies kiekis paviršiuje padidėja, bet jau nebepasiekia prieš tai buvusio aktingumo.

Elektrodo, pagaminto iš MnO_2 , potencialas priklauso nuo tirpalo pH. Jei elektrolitas yra rūgštus ($pH < 4-5$), tai procesai, vykstantys prie teigiamo elektrodo, aprašomi lygtimis:

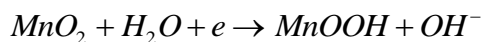


Kai vyksta šis procesas, elektrodo potencialas pagal Nernsto lygtį yra

$$E_{MnO_2} = E_{Mn^{4+}/Mn^{2+}}^0 + 0,118 \lg a_{H^+} - 0,029 \lg a_{Mn^{2+}}$$

Kaip iš Nernsto lygties gauta ši išraiška ?

Dirbant elektrodai, naudojasi protonai - elektrolito pH auga. Redukcijos procese prie teigiamo elektrodo pradeda dalyvauti vandens molekulės:



ir, esant $pH > 5$, elektrodo potencialas išreiškiamas lygtimi:

$$E_{MnO_2} = E_{Mn^{4+}/Mn^{3+}}^0 - 0,059 pH$$

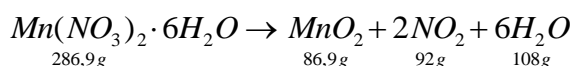
Kaip iš Nernsto lygties gauta ši išraiška ?

Didėjant tirpalo pH, elektrolite atsiranda laisvo amoniako, kurio nedidelę dalį adsorbuoja aglomeratas (mangano dioksidas, oksihidroksidas, užpildai, sutirštintojai). Didesnioji amoniako dalis sureaguoja su atsiradusiu cinko chloridu - susidaro mažai tirpios kompleksinės druskos su dviem, keturiomis ir daugiau amoniako molekulėmis: $[Zn(NH_3)_2]Cl_2$, $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ ir kt.

Šio darbo tikslas yra pagaminti du sausus Mn-Zn galvaninius elementus: vieną su grynu MnO_2 , kitą - laidumo pagerinimui į MnO_2 pridėjus 10-20% grafito (kiek konkrečiai klausti dėstytojo), ir ištirti iškrovos sąlygų įtaką jų elektrinėms savybėms.

Darbo aprašymas

1. Mangano dioksido sintezė.



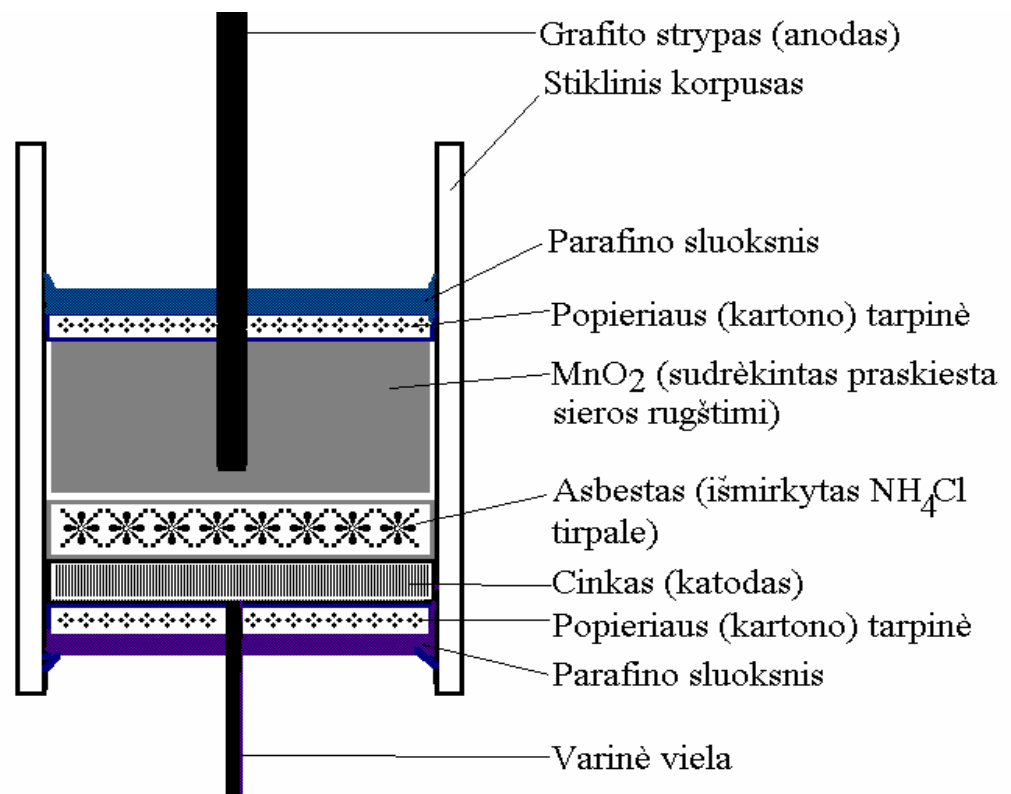
5 g $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kaitinama ($\sim 190^\circ C$, traukos spintoje!) virš dujų degiklio liepsnos porcelianinėje lėkštėje, kol produktas visiškai suskyla (nustoja skirtis NO_2). Likutis sutrinamas grūstuvėlyje ir 15 min virinamas traukos spintoje su 50 ml praskiestos azoto rūgšties (1:6). Nuosėdos nufiltruojamos, išdžiovinamos ir 30 min kaitinamos $450-500^\circ C$ temperatūroje vamzdinėje krosnyje, pro kurią mikrokompresoriumi pučiamas oras. Gautas MnO_2 pasveriamas ir apskaičiuojama produkto išeiga.

2. Galvaninio elemento gamyba.

Bendra elemento konstrukcija pateikta 1 paveiksle. Elemento korpusas - 1-1,2 cm vidinio diametro ir 2 cm ilgio stiklinis vamzdelis. Disko formos cinko elektrodas gaminamas

iš cinko granulių. Tigliuke ant dujinio degiklio liepsnos arba įdėjus tigliuką į tą pačią krosnį, kurioje kaitinamas MnO_2 , išlydoma apie 4 g cinko. Išlydytas cinkas sumaišomas geležine lazdele, nustumiant į šoną išplaukusią ZnO plėvelę ir į išlydytą metalą panardinamas tokio paties vidinio diametro kaip ir elemento korpuso pireksinio stiklo vamzdelis. Atšalęs ir sukietėjęs cinko cilindriukas išstumiamas iš vamzdelio ir apdildomas, kad lengvai tilptų į galvaninio elemento korpusą.

Vienoje disko pusėje, centre, prilituojama varinė viela. Cinko diskas įstatomas į elemento korpusą maždaug 3 mm nuo korpuso galo, varinė viela išorėje. Iš kartono iškerpamas diskas tokio pačio diametro kaip ir cinko diskas, centre praduriama skylė. Kartoninis diskas užmaunamas ant varinės vielos ir įspaudžiamas į stiklinį elemento korpusą kol priglunda prie cinko elektrodo išorinio paviršiaus. Iš išorės kartono diskas užliejamas išlydytu parafinu. Į korpuso vidų ant cinko elektrodo dedamas 0,2-0,4 cm storio 5 M amonio



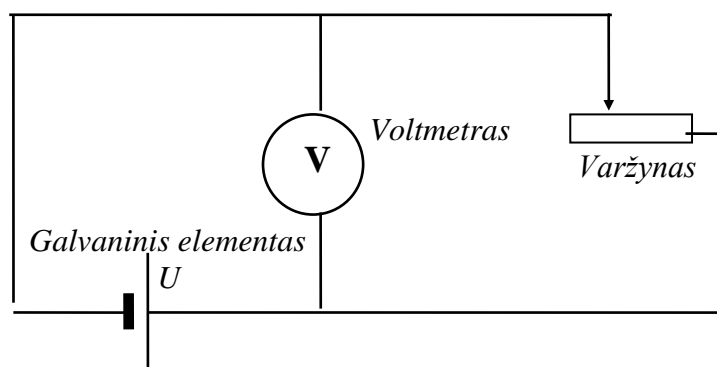
1 pav. Sausojo Mn-Zn galvaninio elemento konstrukcija.

chlorido tirpale sumirkytas asbesto sluoksnis ir kruopščiai apspaudžiamas stikline lazdele, kad neliktų jokių tarpelių per kuriuos galėtų užsitrumpinti elementas. Ant šio sluoksnio dedamas mangano dioksidas arba mangano dioksido ir grafito mišinys (10-20 % grafito), sudrėkintas keliais lašais praskiestos sieros rūgšties (1:5), apspaudžiant stikline lazdele ir

įmontuojant grafito strypelį. Ant viršaus dedama iškirpta kartoninė tarpinė su skylė grafito strypeliui ir korpusas užliejamas išlydytu parafinu.

3. Galvaninio elemento iškrovos voltamperinė charakteristika. Vidinės varžos nustatymas.

Galvaninio elemento iškrova tiriama nustatant šio elemento voltamperinę charakteristiką (įtampos priklausomybę nuo tekančios srovės). Voltamperinė charakteristika gali būti nustatoma, galvaninį elementą įjungus į 2 paveiksle pavaizduotą grandinę. Šioje grandinėje varžynu mažinant apkrovos varžą, didinama galvaninio elemento iškrovos srovė. Tuo pačiu metu fiksuojama voltmetro rodoma galvaninio elemento įtampa. Išmatuota priklausomybė pavaizduojama grafiškai: įtampa atidedama ordinačių ašyje (y-ašis), o abscisių ašyje (x-ašis) atidedama grandine tekėjusi srovė, kuri paskaičiuojama pagal omo dėsnį $I = \frac{U}{R}$, čia U- galvaninio elemento įtampa, R- varžyno varža.



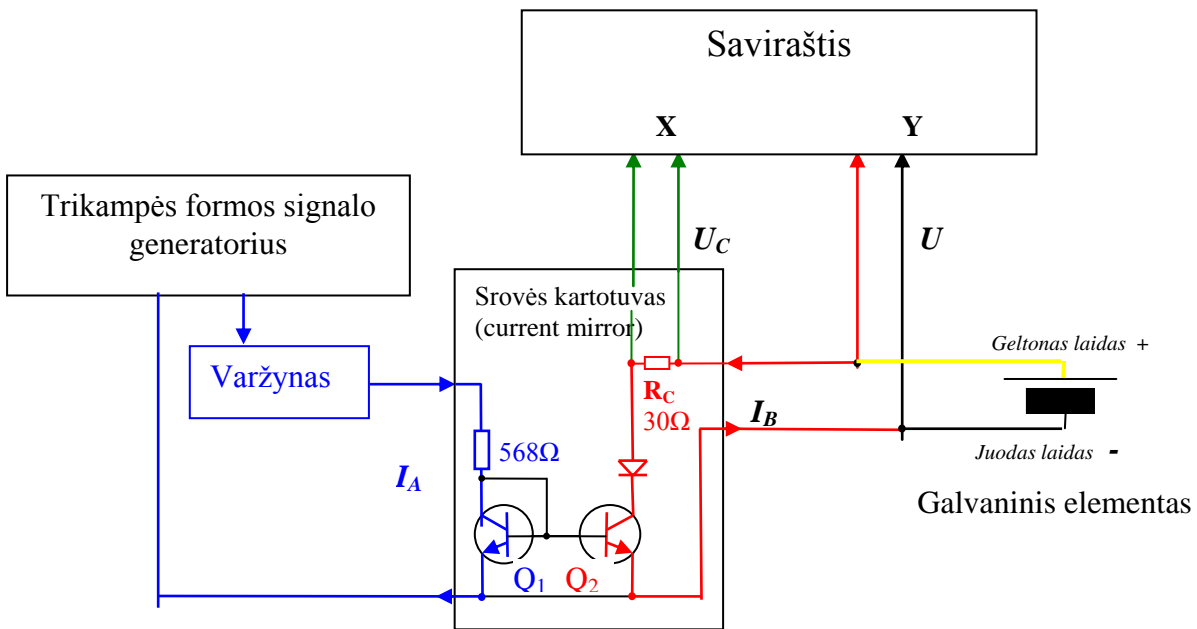
2 pav. Galvaninio elemento voltamperinės charakteristikos nustatymo schema.

Šis metodas yra paprastas, tačiau turi trūkumų. Matavimo metu yra sudėtinga tolygiai pastoviu greičiu mažinti varžyno varžą, t.y. tolygiai didinti grandine tekančią srovę, be to, kintant voltmetro parodymams sunku tiksliais laiko intervalais registruoti įtampą.

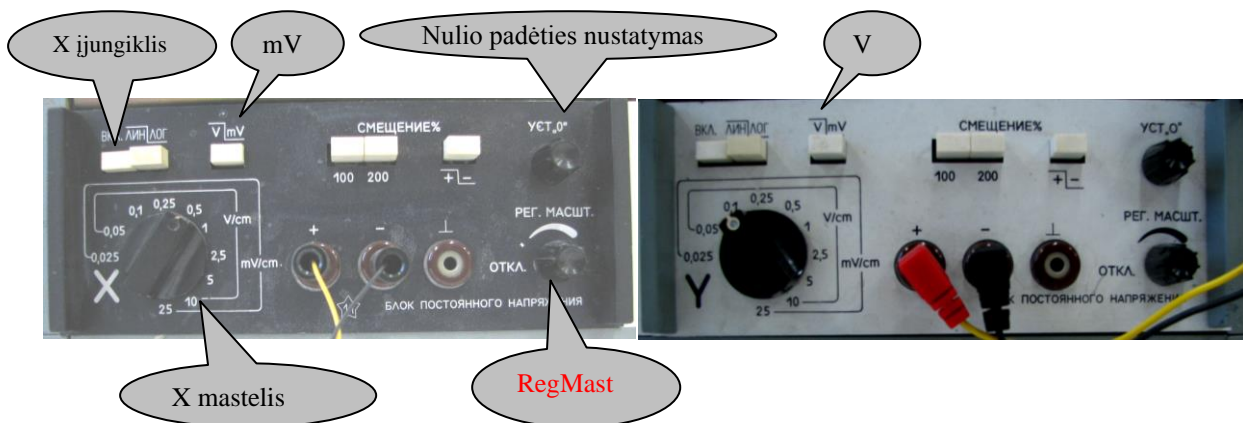
Šiame darbe voltamperinių charakteristikų matavimui naudosime sudėtingesnę sistemą, kurios schema pavaizduota 3 paveiksle. Tolygiam galvaninio elemento iškrovos srovės didinimui panaudotas lėtai (dažnis $0,8 \times 10^{-3} \text{ Hz}$) išėjimo įtampą didinantis trikampės formos signalo generatorius (4 pav.). Maksimali signalo amplitudė yra 10V. Proporcinga šiai įtampai, grandine A tekanti srovė I_A taip pat palaipsniui didėja, o jos maksimali reikšmė gali būti reguliuojama nustatant varžyno varžą. Ji gali būti paskaičiuota pagal formulę:

$$I_A = \frac{U_G - 0,3V}{R_x + 568\Omega}$$
. Čia U_G -generatoriaus įtampa, R_x - varžyno varža. 0,3V – germanio tranzistoriaus n-p sandūros perėjimo įtampa.

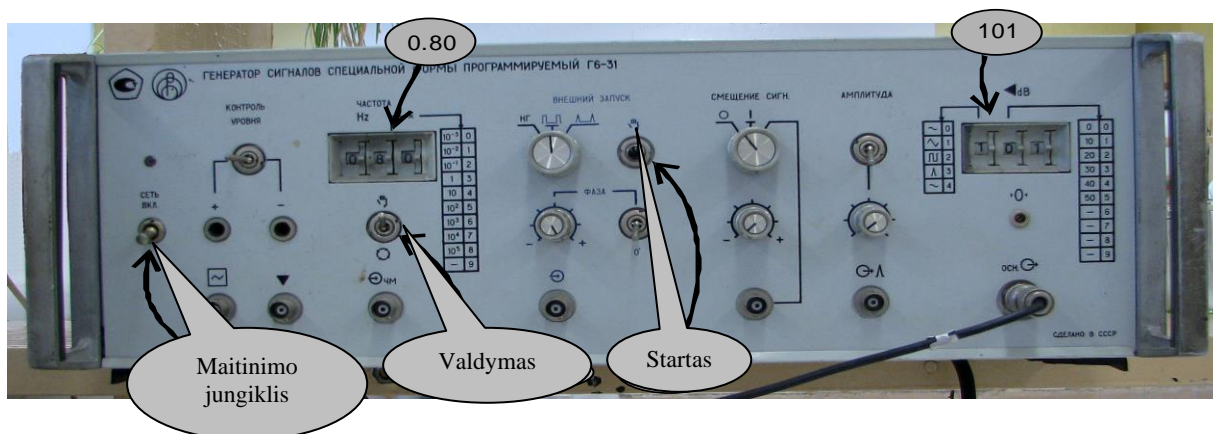
Srovės kartotuvus atlieka valdomos apkrovimo varžos vaidmenį. Didėjant srovei I_A kairėje pusėje, dešinės pusės, prie kurios prijungtas galvaninis elementas, varža proporcingai mažėja. Parinkus vienodų charakteristikų tranzistorius, tekančios srovės kairėje (I_A) ir dešinėje (I_B) dalyse turėtų būti vienodos. Šiame darbe jos yra kažkiek skirtingos ir tai nėra svarbu, nes elemento iškrovos srovei I_B proporcinga įtampa $U_C = I_B R_C$, kur $R_C = 30\Omega$, yra išvedama (srovės kartotuvo išėjimas C) į saviraščio X bloką ir registruojama x ašyje. Atitinkamai, į saviraščio Y bloką yra paduodama galvaninio elemento įtampa U ir y ašyje registruojamas jos kitimas.



3 pav. Galvaninio elemento iškrovos voltamperinės charakteristikos matavimo schema.



4 pav. Saviraščio X ir Y blokeliai



5 pav. Trikampės formos signalo generatorius

Prieš sujungiant grandinę pagal 3 pav. pavaizduotą schemą, voltmetru išmatuojama pagaminto elemento EVJ. Sujungiama grandinė. Varžyne surenkama 15000 Ω varža, parenkamas saviraščio (4 pav.) X mastelis 0,25 mV/cm, o Y mastelis – 0,05 V/cm (dažniausiai vartojamos varžyno ir x mastelio reikšmės yra pateiktos 1 lentelėje). **Neužmirškite patikrinti, kad saviraščio mastelio išplėtimo rankenėlės „RegMast“ abiejuose blokuose yra išjungtos (kraštutinė kairė pozicija) (5 pav.)** Įjungiamas saviraštis. Saviraščio X ir Y blokų rankenėlėmis „nulio padėties nustatymas“ parenkame pradinę plunksnos padėtis (elektrinio nulio padėtis). Tada įspaudžiame X ir Y blokelių įjungiklius. Plunksna y ašyje ateina į padėtį, atitinkančią galvaninio elemento įtampai be apkrovos. Įjungiamas generatorius. Generatorius jungiklis „valdymas“ perjungiamas į viršutinę padėtį. Po 2-3 sek. generatorius paleidžiamas, nuspaudžiant generatoriaus mygtuką „startas“. Saviraščiui baigus brėžti grafiką (plunksna grįžta į pradinę nulinę padėtį x ašyje), išjungiamas generatoriaus jungiklis „valdymas“. Jei elemento vidinė varža pakankamai maža (įtampa didinant apkrovą beveik nekrenta), skleidimas kartojamas, padidinus maksimalią iškrovos srovę (varžyne surenkame mažesnę varžą, pvz., 7000 Ω , o saviraščio X mastelį padarome 0,5mV/cm) . **(Svarbu: nepamirškite užsirašyti X ir Y ašių mastelius).**

1 lentelė. Dažniausiai vartojamos varžyno ir saviraščio X bloko mastelio reikšmės.

Varžyno varža, Ω	Maksimali iškrovos srovė, mA	X mastelis, mV/cm
70 000	~ 0,05	0,05
35 000	~ 0,1	0,1
15 000	~ 0,25	0,25
7 000	~ 0,5	0,5
1 000	~ 2,5	2,5

Gauto grafiko ašyse užrašomos X ir Y reikšmės, kur X – iškrovos srovė I_B , Y- galvaninio elemento įtampa U . X ašyje srovė mA/cm apskaičiuojamas iš matuotos įtampos reikšmių pagal formulę: $I_B = \frac{U_c}{30\Omega}$, čia U_c – X bloko išmatuota įtampa. Galvaninio elemento vidinė varža: $\left(R_v = \frac{\Delta U_c}{I_B} \right)$ paskaičiuojama esant nedidelėms ir esant maksimalioms galvaninio elemento apkrovimo srovėms (ΔU_c yra skirtumas tarp galvaninio elemento duodamos įtampos be apkrovos ir su apkrovos srove). Matavimai atliekami abiem pagamintiems elementams, palyginamos jų charakteristikos.

4. Klausimai gynimui:

Galvaniniai elementai, veikimo principai, tipai.

Darbe naudojama matavimo įranga, matavimo principai.

Paaiškinti elemento įtampos kitimą, keičiant jo apkrovos srovę.

Kodėl nesutampa įtampų reikšmės skirtingose matavimų serijose (apkrovos srovės mažinimo ir didinimo metu) esant vienodoms srovės reikšmėms ?

5. Literatūra

1. P. Atkins, Physical Chemistry, 7th edition, Oxford University Press, 2002.
2. Практикум по прикладной электрохимии (ред. Н.Т. Кудрявцев и П.М. Вячеславов), “Химия”, Ленинград, 1980, стр. 235-241.
3. Прикладная электрохимия (ред. Н.П. Федотьев), “Химия”, Ленинград, 1962, стр. 481-494, 577-587.

Galima naudotis ir kitais leidiniais apie taikomąją elektrochemiją.

Priedas. Srovės kartotuvo veikimas

Prasidėjus įtampos skleidimui ir įtampai padidėjus iki tranzistoriaus Q_1 bazė-emiteris n-p sandūros atsidarymo įtampos, per n-p sandūrą pradeda tekėti srovė. Ši srovė eksponentiškai priklauso nuo bazės-emiterio įtampos. Net nežymiai padidėjus bazės-emiterio įtampai, bazės-emiterio srovė labai padidėja. Todėl net plačiame srovių intervale, bazė-emiteris perėjimo įtampa lieka mažai nukrypusi nuo n-p sandūros perėjimo įtampos. Ši įtampa priklauso nuo perėjimo prigimties. Pavyzdžiui, germanio tranzistorių ji yra apie 0,3V.

Srovės kartotuve per tranzistoriaus bazės-emiterio sandūrą Q_1 tekanti srovė atidaro tranzistoriaus kolektorius-emiteris perėjimą. Kolektoriaus-emiterio perėjimu tekanti srovė: $I_K = I_B \beta$, čia I_B - srovė per tranzistoriaus bazė-emiteris sandūrą, β -tranzistoriaus srovės stiprinimo koeficientas (apie 100-200).

Tranzistorių srovės stiprinimo koeficientas yra gana didelis, todėl tik labai maža tekančios srovės dalis atsišakoja ir teka per Q_1 ir Q_2 bazės-emiterio sandūras. Praktiškai jų galima nepaisyti ir priimti, kad srovė teka tik kolektoriaus-emiterio perėjimu. Q_1 ir Q_2 tranzistoriai yra parinkti taip, kad jų charakteristikos būtų labai artimos. Vadinasi, antro tranzistoriaus Q_2 , kurio bazės-emiterio įtampa yra tokia pat, kaip ir Q_1 , kolektoriaus srovė bus tokia pat, kaip ir pirmo tranzistoriaus Q_1 .

Didinant srovę, tekančią per tranzistorių Q_1 , analogiškai didės ir srovė tekanti ir per tranzistorių Q_2 . Tai galioja plačiame tranzistoriaus Q_2 kolektorius-emiteris įtampos reikšmių diapazone, iki ribos, kol tranzistorius Q_2 pasieks „įsisotinimą“, t.y., kol jo kolektoriaus-emiterio perėjimo varža praktiškai nukris iki nulio.