

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**Національний технічний університет
"Харківський політехнічний інститут"**

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторної роботи за темою

КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ

для студентів спеціальностей „Технічна електрохімія” і
„Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі” денної
та заочної форм навчання

Затверджено
редакційно - видавничою радою
університету,
протокол № 1 від 30.03.2007р.

Харків НТУ "ХПІ" 2007

Методичні вказівки до лабораторної роботи за темою „КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ” для студентів спеціальностей „Технічна електрохімія” і „Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі” денної та заочної форм навчання / Уклад. В.М.Артеменко, М.Д. Сахненко, В.В. Штефан.– Харків: НТУ "ХПІ", 2007. – 32 с.

Укладачі

В.М.Артеменко
М.Д. Сахненко
В.В. Штефан

Рецензент

Т.П. Ярошок

Кафедра технічної електрохімії

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

- $A(\eta)$ – ефективна енергія активації реакції при фіксованій перенапрузі;
- a_i – активність потенціалвизначальних частинок ;
- a – стала рівняння Тафеля, В;
- B – стала в рівнянні Ареніуса;
- b – стала рівняння Тафеля, В;
- b_0 – $2,303 RT/F$, В;
- c – концентрація речовини, моль/дм³ ;
- $c_{\text{Над}}^p$ – рівноважна концентрація адсорбованих атомів гідрогену;
- $c_{\text{Над}}^j$ – концентрація адсорбованих атомів гідрогену в умовах катодної поляризації;
- E – електродний потенціал або потенціал електрода, В;
- E_j – потенціал електрода в умовах поляризації, В;
- E_p – рівноважний потенціал, В;
- E^0 – стандартний електродний потенціал, В;
- F – число Фарадея, А·с/моль;
- I – струм, А;
- j – густина струму, А/м²;
- j_k – густина струму катодної реакції, А/м²
- j_o – густина струму обміну, А/м²
- k – формальна константа швидкості реакції;
- R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К);
- R_p – поляризаційний опір, Ом
- V – швидкість хімічної реакції;
- T – термодинамічна температура, К;
- t – час від початку поляризації електрода, с;
- z – число електронів;
- α – коефіцієнт переносу катодної реакції;
- β – фактор неоднорідності поверхні в теорії сповільненої рекомбінації;
- ξ – потенціал дифузної частини ПЕШ;
- ν – стехіометричне число;
- ПЕШ – подвійний електричний шар.

Передмова

Метою лабораторної роботи „Кінетика електролітичного виділення водню” за програмою навчальних курсів „Теоретична електрохімія” для студентів спеціальності „Технічна електрохімія” та „Теоретичні основи хімії рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі” для студентів спеціальності „Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі” денної та заочної форм навчання є ознайомлення з закономірностями перебігу однієї з найважливіших електродних реакцій, природою перенапруги і механізмом катодного відновлення водню, а також вивчення впливу на неї головних чинників.

1. Основні теоретичні положення

1.1. Загальна характеристика процесу

При електролізі водних розчинів паралельно з основною катодною реакцією в багатьох випадках має місце побічна реакція виділення водню. Виділення водню може бути і основною реакцією, якщо електроліз здійснюється з метою отримання газоподібного водню.

Електролітичне виділення водню з кислих і лужних розчинів відбувається різними шляхами. Джерелом водню в кислих розчинах є гідроксонієві іони, розряд яких на катоді приводить до утворення газоподібного водню:



У слабкокислих, нейтральних та лужних розчинах відновлюються безпосередньо молекули води з наступним розпадом на водень і гідроксид-іони:



Реакції (1) і (2), надані у зворотному напрямку, відповідають анодному окисненню водню з утворенням води, гідроксонієвих іонів або молекул води. Водень на катоді виділяється при потенціалі E_j , більш негативному, ніж рівноважний потенціал E_p , що залежить від рН розчину за рівнянням:

$$E_p = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -b_0 \text{pH}, \quad (3)$$

в якому коефіцієнт пропорційності можна надати в формі

$$b_0 = 2,3 \frac{RT}{F}. \quad (4)$$

Різниця між потенціалом електрода під струмом при виділенні водню і рівноважним потенціалом водневого електрода носить назву **перенапруга виділення водню** або **перенапруга водню** (η_{H_2}):

$$\eta_{H_2} = E_j - E_p. \quad (5)$$

У більшості випадків при виділенні водню дифузійну складову перенапруги не беруть до уваги. Незначна роль дифузійних обмежень при виділенні водню з кислих розчинів стає зрозумілою, якщо враховувати, що рухливість іонів водню значно більша від рухливості всіх інших іонів. При виділенні водню з лужних розчинів дифузійна перенапруга низька внаслідок дуже високої концентрації частинок, що розряджаються, тобто молекул води.

Отже, перенапругу водню слід розглядати, як безпосередню міру необоротності власне електрохімічної стадії реакції утворення водню, тому перенапруга водню й характер її залежності від різних чинників повинні бути в тісному взаємозв'язку з природою його катодного виділення.

Дослідження водневої перенапруги дає змогу з'ясувати механізм цієї реакції, який являє значний теоретичний інтерес, оскільки встановлені закономірності можна частково поширити і на інші електрохімічні реакції. Вивчення водневої перенапруги має також велике практичне значення, тому що, по-перше, воно складає підґрунтя для розвитку такого перспективного напрямку забезпечення енергетичної безпеки держави, як **воднева енергетика**, та по-друге, сучасна промислова електрохімія є переважно електрохімією водних розчинів.

Воднева перенапруга складає значну частину напруги на ваннах електролізу води і розчинів хлоридів, тому розуміння передумов виникнення такого явища, як воднева перенапруга, та впливу на нього окремих чинників дає змогу не тільки зменшити її, а отже, знизити і витрати електроенергії, але й поліпшити економічні показники цих процесів. В інших випадках, таких як, наприклад електролітичне виділення металів, катодне відновлення неорганічних і органічних речовин, експлуатація хімічних джерел струму та ін. знання природи водневої перенапруги надає можливість успішно розв'язувати протилежне завдання – знаходити раціональні шляхи її підвищення. З огляду на вищезначене вивчення процесу катодного виділення водню й встановлення природи водневої перенапруги завжди було в центрі уваги фахівців не тільки з технічної електрохімії, а й інших галузей хімії та енергетики.

1.2. Вплив густини струму й матеріалу електроду на перенапругу водню

Величина водневої перенапруги найбільш суттєво залежить від густини – струму і природи металу, який служить катодом. При малих відхиленнях від рівноважного потенціалу зв'язок між перенапругою і густиною струму лінійний:

$$\eta = R_p j, \quad (6)$$

де R_p – поляризаційний опір, який визначається рівнянням

$$R_p = -\frac{RT}{zFj_0},$$

в якому R – універсальна газова стала, T – термодинамічна температура, z – зарядове число частинки, F – стала Фарадея, j – густина струму, j_0 – густина струму обміну.

Збільшення густини струму значно зсуває потенціал електроду від рівноважного і лінійний характер залежності між перенапругою та густиною струму змінюється на напівлогарифмічний відповідно до *рівняння Тафеля*:

$$\eta = a + b \lg j, \quad (7)$$

де a і b – константи рівняння Тафеля.

Для деяких металів, наприклад для ртуті, така напівлогарифмічна залежність зі сталими значеннями a і b зберігається аж до найбільших із застосовуваних густин струму (рис. 1). Для інших металів, наприклад для свинцю й платини, в певній області густин струму спостерігається перехід до нової напівлогарифмічної прямої зі зміненим значенням a і з тим самим (свинець) або іншим (платина) значенням коефіцієнта b . Це пояснюють зміною заряду поверхні металу від позитивного до негативного.

Коефіцієнти рівняння Тафеля a і b визначаються, головним чином, матеріалом електроду (табл. 1). Наведені в таблиці дані свідчать, що діапазон зміни коефіцієнту a дуже широкий: від 0,1 В для платини до 1,5 В для свинцю. Величина a зумовлюється природою матеріалу електроду, але на неї впливає також і стан його поверхні. Коефіцієнт a зменшується при розвиненні поверхні й при звільненні її від поверхневих оксидів. Величина b змінюється в значно вужчих межах – від 0,03 до 0,12 В. Низькі значення b спостерігаються для металів, на яких водень виділяється з найменшою перенапругою (з мінімальним значенням константи a), наприклад на платині, паладії. Для багатьох металів, у тому числі всіх металів з високою перенапругою виділення водню, b становить близько 0,12.

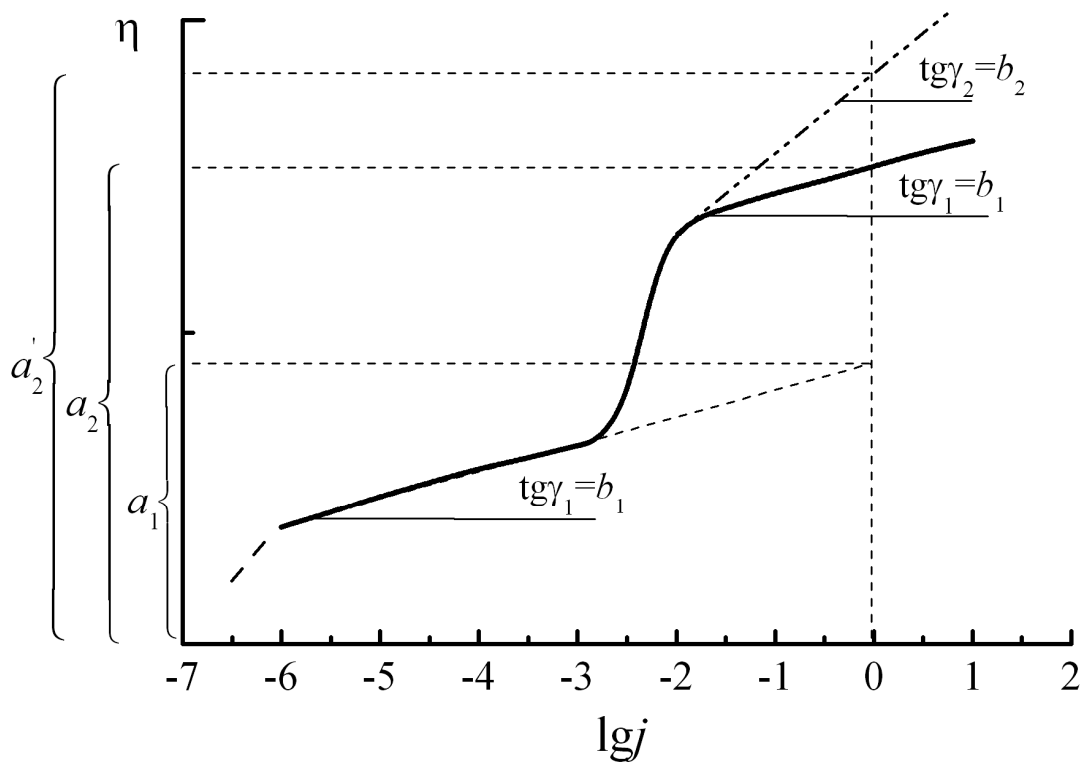


Рисунок 1 – Вплив густини струму поляризації (A/cm^2) на перенапругу виділення водню на деяких металах

Численні дослідження було спрямовано на встановлення зв'язку між перенапругою виділення водню на даному металі та іншими його фізичними властивостями: каталітичною активністю щодо реакції рекомбінації вільних атомів водню, теплотою плавлення металу або теплотою його випаровування, роботою виходу електрона, мінімальною міжатомною відстанню в кристалічній ґратці, коефіцієнтом стисливості тощо. Було встановлено, що наприклад, чим вища температура плавлення металу, тим нижча перенапруга виділення водню на такому електроді.

Проте це спостереження не можна розглядати навіть як наближене правило. Бонгоффер довів, що чим вища каталітична активність металу щодо реакції рекомбінації атомарного гідрогену, тим нижча на ньому перенапруга водню, тобто ці величини змінюються в ряду металів антибатно:

каталітична активність \rightarrow
Pb, Sn, Zn, Cu, Ag, Fe, Ni, W, Pd, Pt
 \leftarrow перенапруга водню

В роботах М.І. Кобозєва, а також Дж. Бокріса встановлено залежність між роботою виходу електрона і перенапругою водню.

Таблиця 1.1 – Значення констант a і b формули Тафеля для катодного виділення водню на різних металах при $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$

Метал	Кислі розчини		Лужні розчини	
	$-a$	$-b$	$-a$	$-b$
Ag	0,95	0,10	0,73	0,12
Al	1,00	0,10	0,64	0,14
Au*	0,40	0,12	–	–
Be*	1,08	0,12	–	–
Bi	0,84	0,12	–	–
Cd	1,40	0,12	1,05	0,16
Co	0,62	0,14	0,60	0,14
Cu	0,87	0,12	0,96	0,12
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11
Ge*	0,97	0,12	–	–
Hg	1,41	0,114	1,54	0,11
Mn	0,80	0,10	0,90	0,12
Mo*	0,66	0,08	0,67	0,14
Nb*	0,8	0,10	–	–
Ni	0,63	0,11	0,65	0,10
Pb	1,56	0,11	1,36	0,25
Pd*	0,24	0,03	0,53	0,13
Pt*	0,10	0,03	0,31	0,10
Sb	1,00	0,11	–	–
Sn	1,20	0,13	1,28	0,23
Ti*	0,82	0,14	0,83	0,14
Tl*	1,55	0,14	–	–
W*	0,43	0,10	–	–
Zn	1,24	0,12	1,20	0,12

Примітка: Символом * позначено рідкісні та розсіяні елементи.

1.3. Вплив складу розчину і температури на водневу перенапругу

Вплив рН розчину на перенапругу водню найбільш докладно вивчено для ртутного катоду. Було встановлено, що в розчинах кислот в області концентрацій до $0,1\text{ моль/дм}^3$ перенапруга водню не є функцією рН. Зі зростанням концентрації розчинів перенапруга стає залежною від рН – зменшується при збільшенні вмісту

кислоти, причому $d\eta / d \text{pH}$ становить приблизно $60 \cdot 10^{-2}$ В. Якщо в розчинах, крім кислоти міститься надлишок стороннього електроліту, то така зміна перенапруги з рН спостерігається й для концентрацій кислоти, менших від $0,1$ моль/дм³. У лужній області в розчинах органічних лугів типу NR_4OH , у яких катодний процес не ускладнений виділенням лужного металу, перенапряга водню знижується зі збільшенням концентрації лугу (при концентрації OH^- більших за $0,1$ моль/дм³). При наявності надлишку стороннього електроліту такий характер зміни перенапруги спостерігається і для розведених розчинів органічних лугів. Графік залежності перенапруги водню від рН (рис. 2) показує, що максимальна перенапряга водню відповідає нейтральним розчинам і лінійно зменшується з відхиленням рН у той чи інший бік від точки нейтральності. У концентрованих розчинах кислот і лугів співвідношення між перенапрягою водню і складом розчину стає складнішим.

Перенапряга водню дуже чутлива до наявності в електроліті сторонніх речовин. При додаванні солей до розведених розчинів кислот перенапряга водню на ртуті зростає, причому збільшення концентрації 1–1 електроліту в 10 разів (при сталому рН) підвищує η приблизно на $(55-58) \cdot 10^{-3}$ В. Сполуки з поверхнево-активними аніонами найбільше впливають на водневу перенапрягу на ртуті в області малих густин струму, знижуючи її на десятки частки вольт. Поверхнево-активні катіони, навпаки, підвищують перенапрягу водню на ртуті в широких межах густин струму. Поверхнево-активні молекулярні речовини залежно від їхньої природи або підвищують, або знижують величину η_{H_2} на ртуті. Дія цих добавок послаблюється із зростанням густини струму і при високих її значеннях повністю зникає.

На відміну від ртуті на інших металах перенапряга водню змінюється з рН, як правило, незначно і не підкоряється лінійній залежності.

Перенапряга водню зменшується із зростанням температури, причому температурний коефіцієнт залежить від природи металу й густини струму.

Характер зміни перенапруги з температурою при даній густині струму відбиває відповідні зміни констант a і b рівняння Тафеля (рис. 3, 4). Оскільки константа b збільшується, а константа a зменшується із зростанням температури, то температурний ефект є більшим в області низьких густин струму. В середньому температурний коефіцієнт перенапруги, тобто величина $(d\eta/dt)_j$, становить від $1 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ В K^{-1} , причому нижня межа стосується металів з малою перенапрягою, а верхня – металів з високою перенапрягою.

При будь-якому фіксованому значенні перенапруги залежність швидкості виділення водню від температури, оцінена відповідно до рівняння Арреніуса за логарифмом густини струму, описується співвідношенням:

$$\ln j = B - \frac{A(\eta)}{RT},$$

в якому $A(\eta)$ – ефективна енергія активації при сталому значенні $\eta = \text{const}$.

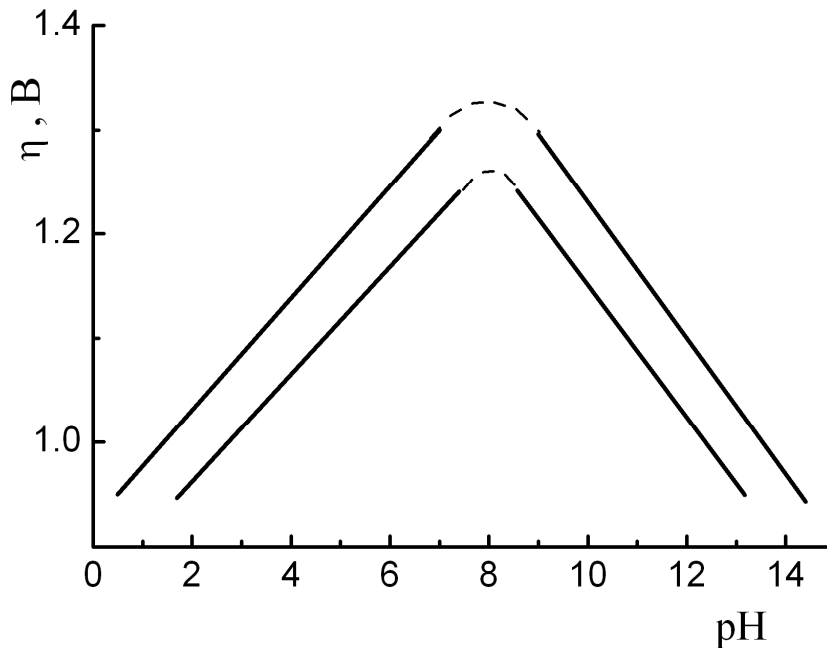


Рисунок 2 – Вплив рН розчину на перенапругу виділення водню при двох різних густинах струму в умовах, не ускладнених розрядженням іонів лужних металів

Таким чином, між $\lg j$ та $1/T$ широкому інтервалі температур існує лінійна залежність, з якої за кутовим коефіцієнтом $A(\eta)/2,3R$ визначають енергію активації електрохімічної реакції

$$A(\eta) = 2,3 R(\Delta \lg j / \Delta T^{-1}).$$

Енергія активації реакції виділення водню, розрахована за цим рівнянням, істотно залежить від перенапруги. Зі збільшенням останньої вона зменшується в першому наближенні за лінійним законом. Екстрапольовані до нульової перенапруги значення енергії активації виділення водню на ртуті становлять близько 92 кДж/моль, а на вольфрамі 67 кДж/моль.

1.4. Механізм катодного виділення водню та теорії водневої перенапруги

Для пояснення механізму виникнення водневої перенапруги слід розглянути можливі стадії виділення водню та причини гальмування окремих стадій. Рівняння (1) і (2) відбивають сумарний процес катодного виділення водню за різних умов електролізу. Цей процес складається з ряду послідовних стадій і може відбуватися різними шляхами залежно від конкретних умов. Перша стадія – доставка до

поверхні електрода частинок, які є джерелом одержуваного катодного водню, - відбувається без істотних гальмувань. Наступна стадія відповідає розрядженню іонів гідроксонію або молекул води (*стадія Фольмера*) з утворенням адсорбованих атомів водню:

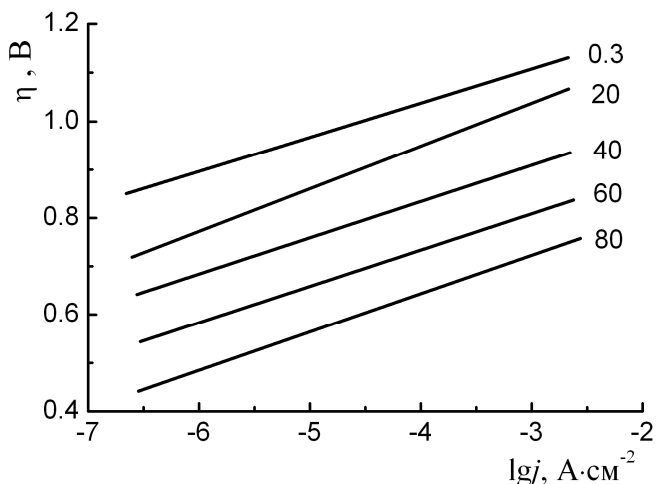


Рисунок 3 – Вплив температури на хід поляризаційних залежностей при виділенні водню на ртутному електроді

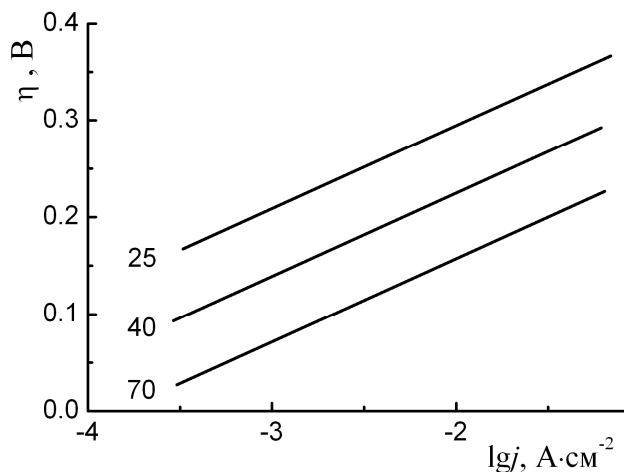


Рисунок 4 – Вплив температури на хід поляризаційних залежностей при виділенні водню на вольфрамі

Незалежно від того, в якому середовищі відбувається розрядження – у кислому чи лужному, його безпосереднім продуктом будуть адсорбовані електродом атоми водню. Для стаціонарного перебігу електролізу необхідно підтримувати сталою поверхневу концентрацію атомів водню, тобто забезпечувати їх безперервне відведення з поверхні катода. Атоми водню можуть видалятися трьома шляхами: каталітичною рекомбінацією, електрохімічною десорбцією та емісією.

За механізмом *каталітичної рекомбінації* атоми водню відводяться в результаті їх рекомбінації в молекули (*стадія Тафеля*) з одночасною десорбцією:



причому роль каталізатора виконує метал електрода.

При *електрохімічній десорбції* атоми водню з поверхні електрода відводяться внаслідок розрядження іонів водню на вже адсорбованих атомах (*стадія Гейровського*):



або молекул води за такою ж схемою



За *емісійним механізмом* адсорбовані атоми водню випаровуються з поверхні електрода у вигляді вільних атомів:



з їх наступною об'ємною рекомбінацією в молекули водню. Молекулярний водень, що утворюється з адсорбованого атомарного водню, повинен відводитися від межі поділу електрод – електроліт у газову фазу.

Будь-яка з чотирьох наведених стадій (транспортування протонвміщуючих частинок до поверхні електрода – розряд – утворення молекули водню – її відведення до газової фази) може визначати швидкість усього процесу електролітичного утворення водню й бути причиною появи водневої перенапруги. Винятком є лише стадія доставки, оскільки гальмування, пов'язане з транспортуванням учасників реакції, не відіграють істотної ролі.

Загальний маршрут реакції виділення водню може формуватись з означених стадій в залежності від умов її перебігу. Найбільш імовірні маршрути (I) ... (III) можна надати в табличному вигляді (табл. 2)

Таблиця 1.2 – Імовірні маршрути реакції катодного виділення водню

Стадія		Стехіометричне число окремого маршруту		
Назва	Кількість перенесених зарядів, z	v (I)	v (II)	v (III)
Фольмера	1	2	1	–
Тафеля	0	1	–	1
Гейровського	1	–	1	2

Примітка: $v(i)$ – стехіометричне число, яке відповідає кількості повторень окремої стадії під час перебігу одного елементарного акту реакції, тобто при переході від однієї частинки до іншої (вихідної частинки в продукт реакції).

Приклади маршрутів катодної реакції (сукупність стадії розрядження та молізації атомарного водню) на деяких поширених металах, використаних як електродні матеріали, наведені в табл. 1.3.

Найбільш ґрунтовне пояснення механізму катодного виділення водню дає *теорія сповільненого розряду*. Згідно цієї теорії поява перенапруги пояснюється високою енергією активації процесу розряду. Якщо розглядати акт розряду як перехід протона із стану гідратованого іону водню в стан атома водню, тобто як перехід із одного енергетичного стану в інший, то за допомогою потенціальних діаграм можна пояснити не тільки причини гальмування стадії розряду, але й вплив природи металу (зміна величини енергії адсорбції), вплив природи розчинника (зміна величини енергії сольватації), складу розчину (зміна величини потенціалу дифузної частини ПЕШ), рН розчину та інших чинників.

Таблиця 1.3 – Імовірні механізми виділення водню на деяких металах

Матеріал катода	Стадії реакції	
	Розрядження	Молізація
Вісмут	Фольмера (л)	Гейровського
Вольфрам	Фольмера	Тафеля (л)
Золото	Фольмера (л)	Гейровського
Індій	Фольмера (л)	Гейровського
Ірідій (активований)	Фольмера	Тафеля (л)
Кобальт	Фольмера (л)	Гейровського
Молібден	Фольмера	Гейровського (л)
Нікель	Фольмера (л)	Гейровського
Ніобій	Фольмера	Гейровського (л)
Олово	Фольмера (л)	Гейровського
Платина (активована)	Фольмера	Тафеля (л)
Платина (великі струми)	Фольмера	Гейровського (л)
Реній	Фольмера	Тафеля (л)
Ртуть	Фольмера (л)	Гейровського
Рутеній (активований)	Фольмера	Тафеля (л)
Свинець	Фольмера (л)	Гейровського
Срібло	Фольмера (л)	Гейровського
Тантал	Фольмера	Гейровського (л)
Титан	Фольмера	Гейровського (л)

Примітка: літерою л в дужках позначено лімітуючу стадію електродної реакції.

Виходячи з основних положень теорії сповільненого розряду, отримано наступні рівняння для перенапруги водню в кислому (14) та лужному (15) середовищах:

$$\eta_{\text{H}_2} = a + \frac{\alpha RT}{(1-\alpha)F} \ln [\text{H}^+] - \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \xi - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln j_{\text{H}_2}, \quad (14)$$

$$\eta_{\text{H}_2} = a + \frac{\alpha RT}{(1-\alpha)F} \ln [\text{OH}^-] + \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \xi - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln j_{\text{H}_2}, \quad (15)$$

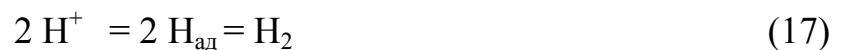
які встановлюють зв'язок перенапруги з густиною струму, концентрацією іонів водню, потенціалом дифузної частини ПЕШ (ξ), а також враховують вплив природи металу і розчинника (до складу константи a входить стандартна густина струму обміну).

Співставлення рівнянь (4), (6) і (14) та (15) вказує, що коефіцієнт b рівняння Тафеля може бути надано як

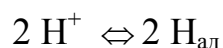
$$b = 2,3 \frac{RT}{(1-\alpha)F} \quad \text{або} \quad b = b_0/(1-\alpha). \quad (16)$$

Підставивши чисельні значення констант R (8,31 Дж/моль·град), F (96500 А·с), T (298 К) і прийнявши, що відповідно до теорії сповільненого розряду α має значення 0,5, отримуємо значення $b = 0,118$, яке практично співпадає з тим, що спостерігається для більшості металів. Відповідність між теоретичними значеннями, отриманими з теорії сповільненого розряду та практичними даними дає підставу зробити висновок, що для більшості металів величина перенапруги виділення водню визначається стадією розряду.

Разом з тим значення коефіцієнта b для металів платинової групи, яке становить 0,03, свідчить проти сповільненості суто електрохімічної стадії і краще узгоджується з **теорією сповільненої рекомбінації** адсорбованих атомів водню за реакцією (10). При рівноважному потенціалі водневого електрода між всіма стадіями електродної реакції встановлюється рівновага:



В цих умовах рівноважний потенціал реакції



можна надати рівнянням

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}_{\text{ад}}}^p}, \quad (18)$$

в якому $c_{\text{Над}}^{\text{p}}$ відповідає рівноважній концентрації адсорбованих атомів.

При перебіганні катодного процесу рівновага між іонами гідрогену і адсорбованими атомами зберігається, так як припускається, що стадія розряду здійснюється без утруднень. В той же час внаслідок сповільненої рекомбінації збільшується поверхнева концентрація атомарного гідрогену $c_{\text{Над}}^{\text{j}}$, що призводить до порушення рівноваги між адсорбованим і газоподібним воднем. Саме порушення рівноваги і призводить до зсуву потенціала електрода під струмом від рівноважного значення

$$E_j = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{c_{\text{Над}}^{\text{j}}} \quad (19)$$

Чим більшою стає концентрація адсорбованих частинок $c_{\text{Над}}^{\text{j}}$, тим суттєвіше зсувається потенціал електрода в негативний бік, тим більше і перенапряга реакції

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Над}}^{\text{p}}}{c_{\text{Над}}^{\text{j}}} \quad (20)$$

Швидкість хімічної реакції другого порядку визначається рівнянням

$$V = k c^2, \quad (21)$$

де k – константа швидкості, а електрохімічної реакції – відповідно

$$j_k = k [c_{\text{Над}}^{\text{j}}]^2, \quad (22)$$

звідки

$$c_{\text{Над}}^{\text{j}} = \sqrt{\left(\frac{j_k}{k} \right)}. \quad (23)$$

З рівнянь (19), (21) та (22) знаходимо

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Над}}^{\text{p}} \sqrt{k}}{\sqrt{j_k}}$$

або

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Над}}^{\text{p}} \sqrt{k} - \frac{RT}{2F} \ln j_k. \quad (24)$$

Якщо останнє рівняння співставити з рівнянням Тафеля (7), отримаємо

$$b = -2,3 \frac{RT}{2F} \text{ або } b = b_0/2. \quad (25)$$

Після підстановки чисельних значень R , F і $T = 298 \text{ K}$ у рівняння (25) розрахований коефіцієнт b становить 0,03. Таке значення коефіцієнт b має при виділенні водню на платині та металах платинової групи, яким притаманна висока адсорбційна здатність по відношенню до водню. З цього витікає, що для металів платинової групи більш імовірним є уповільнений перебіг стадії рекомбінації.

Для того щоб врахувати енергетичну неоднорідність поверхні металу і сили взаємодії між адсорбованими атомами гідрогену, необхідно внести до коефіцієнта b множник $1/\beta$. Фактор β можна розглядати як величину, яка характеризує природу адсорбції атомів гідрогену і відбиває тип ізотерми адсорбції. Для металів, здатних помітно адсорбувати водень, формула для коефіцієнта b має вигляд:

$$b = 2,3 \frac{RT}{2F\beta}. \quad (26)$$

Залежно від природи металу і величини β коефіцієнт b може, таким чином, приймати різні значення. За теорією сповільненої рекомбінації величина перенапруги не повинна залежати від рН розчину, присутності поверхнево-активних речовин та інших чинників. Проте такі припущення не підтверджуються для металів, які слабо адсорбують водень, наприклад для ртуті. На її поверхні не знайдені навіть сліди адсорбованого атомарного водню, тобто стадія його видалення з поверхні не може бути лімітивною. Окрім того, оскільки поверхня ртуті енергетично однорідна ($\beta=1$), то коефіцієнт b повинний на ртуті дорівнювати 0,03, що не узгоджується з дослідними даними (коефіцієнт b на ртуті дорівнює 0,12). Врешті решт встановленим фактом є вплив складу розчину і рН на перенапругу виділення водню на ртуті.

Таким чином, природа водневої перенапруги і механізм виділення водню на різних металах неоднакові. Залежно від конкретних умов найбільш уповільненою може стати будь-яка з розглянутих стадій, що приводить до перебігу катодного процесу за тим чи іншим механізмом.

Розвиток теорії водневої перенапруги обумовлений насамперед внеском робіт таких вчених, як І.Тафель, О.Н.Фрумкін, М.І.Кобозєв, М.І.Тьомкін, М.Фольмер, Д.Горіуті, Я.Гейровський, Т.Ердей-Груз та ін.

2. Практична частина

З метою закріплення знань за темою „Кінетика електролітичного виділення водню” в розділі 2.1 надано перелік питань, на які студент повинен дати ґрунтовні відповіді. В практичній частині роботи (розділ 2.2) наведено перелік поліваріантних завдань щодо розрахунків основних кінетичних параметрів процесу електрохімічного відновлення водню, а також передбачено виконання лабораторної роботи (розділ 2.3) з подальшою обробкою отриманих даних за допомогою ПК.

2.1. Питання та вправи для контролю рівня знань студентів

1. Що являє собою перенапруга водню? На підставі яких даних можна її розрахувати?
2. В яких електрохімічних процесах бажано підвищувати перенапругу водню, а в яких – навпаки знижувати?
3. За якими реакціями відбувається електрохімічне виділення водню з водних розчинів при $\text{pH}=1$, $\text{pH}=5$, $\text{pH}=12$?
4. Які чинники найбільше впливають на перенапругу водню?
5. В чому полягає вплив складу розчину і температури на водневу перенапругу?
6. Як впливають склад розчину і температура на коефіцієнти a і b рівняння Тафеля?
7. Наведіть приклади металів, на яких водень виділяється зі значною перенапругою.
8. Наведіть приклади металів, на яких водень виділяється з низькою перенапругою.
9. Які стадії реакції виділення водню можуть бути лімітивними? Яку назву вони мають?
10. В чому полягає сенс теорії сповільненого розряду?
11. Вплив яких чинників на перенапругу водню можна пояснити за допомогою рівнянь теорії сповільненого розряду?
12. Якими шляхами може здійснюватись видалення адсорбованих атомів гідрогену з поверхні електрода?
13. Які з шляхів видалення адсорбованих атомів гідрогену з поверхні електрода є найбільш імовірними?
14. В чому полягає сенс теорії сповільненого рекомбінації?
15. Вплив яких чинників на перенапругу водню можна пояснити за допомогою рівнянь теорії сповільненої рекомбінації?
16. Вплив яких чинників на перенапругу водню не можна пояснити за рівняннями теорії сповільненої рекомбінації?

17. Які числові значення тафелівський коефіцієнт b повинен мати згідно теоріям водневої перенапруги?
18. Наведіть приклади металів, для яких значення експериментально визначених коефіцієнтів b співпадають з розрахованими за рівняннями теорії сповільненого розряду.
19. Наведіть приклади металів, для яких значення експериментально визначених коефіцієнтів b співпадають з розрахованими за рівняннями теорії сповільненої рекомбінації.
20. За наведеними в табл. 2.1 політермами швидкості електрохімічного виділення водню з водних розчинів визначити енергію активації реакції та проаналізувати природу імовірної лімітвної стадії

Таблиця 2.1 – Температурна залежність густини струму (mA/cm^2) виділення водню при сталому значенні перенапруги реакції

№	η , В	Температура, $^{\circ}\text{C}$							
		10	20	30	40	50	60	70	80
1	0,080	0,12	0,15	0,22	0,33	0,45	0,70	0,85	1,20
2	0,100	0,08	0,13	0,42	0,95	1,95	4,95	8,00	14,00
3	0,200	0,15	0,20	0,29	0,40	0,55	0,80	0,95	1,55
4	0,250	0,20	0,55	1,35	2,50	5,00	10,00	19,00	33,50
5	0,130	1,00	2,00	3,50	5,00	6,00	10,00	13,00	19,00
6	0,300	0,22	0,33	0,55	0,88	0,99	1,33	2,22	4,66
7	0,270	0,11	0,20	0,28	0,40	0,50	0,80	0,95	1,55
8	0,350	0,05	0,10	0,30	0,70	1,20	2,60	4,00	9,00
9	0,110	0,33	0,75	1,50	2,70	4,70	8,50	14,00	19,30
10	0,250	1,50	1,70	2,40	3,80	6,55	13,00	30,00	65,00
11	0,180	0,15	0,33	0,85	1,55	3,00	6,00	9,00	16,00
12	0,140	1,00	2,00	4,00	8,00	10,00	16,00	33,00	49,00
13	0,222	0,15	0,45	1,65	2,90	6,00	13,00	29,00	53,50
14	0,190	0,25	0,40	0,60	1,20	2,55	4,80	9,95	21,55
15	0,225	0,10	0,22	0,39	0,45	0,75	0,90	1,20	2,55
16	0,115	0,05	0,15	0,35	0,80	2,00	3,20	5,00	11,00
17	0,090	0,10	0,28	0,70	1,20	2,10	4,80	7,50	12,10
18	0,350	0,22	0,45	1,20	1,90	4,00	9,00	15,00	21,50
19	0,425	0,10	0,20	0,32	0,43	0,65	0,95	1,45	3,00
20	0,260	0,20	0,35	0,55	0,90	1,95	3,80	6,45	14,55

21. За допомогою якої графічної залежності можна визначити коефіцієнти рівняння Тафеля?
22. Які кінетичні параметри електрохімічної реакції виділення водню можна визначити з аналізу поляризаційних залежностей у координатах Тафеля?
23. Чим різняться сукупності кінетичних параметрів виділення водню, отримані з поляризаційних залежностей у координатах Тафеля, якщо реакція перебігає за умов сповільненої рекомбінації та при гальмуванні стадії переносу заряду?
24. Яким чином можна визначити густину струму обміну і коефіцієнта переносу електрохімічної реакції виділення водню?
25. На яких з металів, що належать до рідкісних і розсіяних елементів, електрохімічна реакція виділення водню перебігає за механізмом сповільненої рекомбінації?
26. На яких з відомих вам металів, що належать до рідкісних і розсіяних елементів, реакція виділення водню перебігає за механізмом сповільненого розряду?
27. В чому полягає відміна механізму електрохімічного виділення водню за стадіями Фольмера, Тафеля та Гейровського?
28. Яка залежність спостерігається між енергією активації реакції виділення водню та перенапругою?
29. З якою метою до кінетичних рівнянь залучено фактор β ? Для яких металів імовірним є припущення про сповільнений перебіг стадії рекомбінації?
30. Користуючись наведеними у табл. 2.2 даними поляризаційних вимірювань при електрохімічному виділенні водню визначити кінетичні параметри та скласти рівняння електродних реакцій (їх механізм задає викладач для кожного варіанту окремо). Вказати орієнтовно, на електродах з яких металів перебігає реакція. Відповідь обґрунтувати.

Таблиця 2.2 — Завдання для розрахунку параметрів електродної реакції

№	Вихідні дані				Результати розрахунків					
	pH	E_p , В	j , мА/см ²	E_j , В	η , В	a , В	b , В	$\lg j_0$	α	β
1	5,0	-0,295	0,050	-1,219						
			0,150	-1,276						
			0,250	-1,303						
			0,350	-1,320						
			0,450	-1,333						

Продовження табл. 2.2

№	Вихідні дані				Результати розрахунків					
	pH	E_p , В	j , мА/см ²	E_j , В	η , В	a , В	b , В	$\lg j_0$	α	β
2	2,0	-0,118	0,050	-0,318						
			0,150	-0,366						
			0,250	-0,388						
			0,350	-0,402						
			0,450	-0,413						
3	2,45	-0,145	0,005	-0,838						
			0,015	-0,896						
			0,025	-0,922						
			0,035	-0,940						
			0,045	-0,953						
4	3,5	-0,206	0,001	-0,247						
			0,003	-0,304						
			0,005	-0,330						
			0,007	-0,348						
			0,009	-0,361						
5	1,0	-0,059	0,010	-1,219						
			0,030	-1,276						
			0,050	-1,303						
			0,070	-1,320						
			0,090	-1,334						
6	8,5	-0,502	0,020	-0,864						
			0,060	-0,930						
			0,100	-0,962						
			0,140	-0,982						
			0,180	-0,997						
7	2,3	-0,136	0,015	-0,877						
			0,045	-0,934						
			0,075	-0,961						
			0,120	-0,985						
			0,150	-0,997						

Продовження табл. 2.2

№	Вихідні дані				Результати розрахунків					
	pH	E_p , В	j , мА/см ²	E_j , В	η , В	a , В	b , В	$\lg j_0$	α	β
8	1,65	-0,097	0,005	-0,573						
			0,015	-0,611						
			0,025	-0,629						
			0,035	-0,641						
			0,045	-0,650						
			0,050	-0,573						
9	3,75	-0,221	0,015	-0,839						
			0,045	-0,887						
			0,075	-0,909						
			0,10	-0,923						
			0,135	-0,934						
			0,150	-0,939						
10	11,0	-0,649	0,010	-1,469						
			0,030	-1,579						
			0,050	-1,630						
			0,070	-1,663						
			0,090	-1,689						
11	3,75	-0,221	0,001	-0,231						
			0,003	-0,246						
			0,005	-0,252						
			0,007	-0,257						
			0,009	-0,260						
12	4,0	-0,236	0,007	-0,411						
			0,021	-0,426						
			0,035	-0,432						
			0,049	-0,437						
			0,063	-0,440						
13	5,5	-0,324	0,010	-1,507						
			0,030	-1,561						
			0,050	-1,586						
			0,070	-1,603						
			0,090	-1,615						

Продовження табл. 2.2

№	Вихідні дані				Результати розрахунків					
	pH	E_p , В	j , мА/см ²	E_j , В	η , В	a , В	b , В	$\lg j_0$	α	β
14	1,0	-0,059	0,010	-1,399						
			0,030	-1,452						
			0,050	-1,476						
			0,070	-1,492						
			0,090	-1,504						
15	10,5	-0,619	0,003	-1,047						
			0,009	-1,104						
			0,015	-1,131						
			0,021	-1,148						
			0,027	-1,161						
16	9,5	-0,561	0,020	-1,153						
			0,060	-1,219						
			0,100	-1,251						
			0,140	-1,271						
			0,180	-1,286						

2.2. Виконання лабораторної роботи

2.2.1. Згідно до варіанту завдання експериментально вивчити вплив густини струму на перенапругу виділення водню.

2.2.2. Згідно до варіанту завдання вивчити вплив природи металу електрода на перенапругу виділення водню.

2.2.3. Розрахувати перенапругу водню при заданих густинах струму з використанням експериментально отриманих значень ЕРС кола, складеного з водневого електрода та відповідного електрода порівняння (додаток 2) при відомих концентрації і коефіцієнтах активності іонів гідрогену (або виміряному значенні рН розчину), які заносять до табл. 2.3.

2.2.4. Надати залежність перенапруги від логарифму густини струму. Графічним методом та методом найменших квадратів (за допомогою ПК) визначити тафелівські константи для досліджуваного металу.

2.2.5. Порівняти отримані значення констант з табличними даними, проаналізувати природу перенапруги водню на даному металі.

2.2.6. За допомогою ПК розрахувати величини коефіцієнту переносу α і густини струму обміну j_0 , скориставшись заданими густинами струмів і відповідними величинами перенапруги водню. Побудувати поляризаційну залежність перенапруги водню від густини струму, скориставшись рівнянням електрохімічної кінетики з урахуванням отриманих значень α і j_0 . Порівняти розраховану залежність з експериментальною.

Таблиця 2.3 – Типова форма надання результатів експерименту

Густина струму, j , мА/см ²	Потенціал електрода порівняння, $E_{пр.}$, В	Полярність електрода порівняння +/-	Рівноважний потенціал, E_p , В	Потенціал робочого електрода, E_j , В	Перенапруга водню, η_{H_2} , В

2.3. Методика експерименту

Дослідження проводяться в розчинах, склад і молярну концентрацію яких обирають відповідно до варіанту завдання (табл.2.4). Матеріал робочого електрода з площею поверхні 1см² – вольфрам, мідь, нікель, олово, платина, свинець, сталь (залізо), цирконій – а при виконанні завдань за індивідуальним навчальним планом – сплави або експериментальні електроди та модифіковані матеріали також вказуються викладачем. Допоміжний електрод – в залежності від складу та рН розчину – пластина зі свинцю або корозійностійкої сталі Х17Н13М2Т площею 100 см². Як електрод порівняння застосовують ртутно – сульфатний (меркурсульфатний) або інший напівелемент у відповідності до складу розчину (див. додаток 2).

Вимірювання здійснюють в гальваностатичному режимі за допомогою потенціостату П 5848, діапазон густин струму поляризації наведено в таблиці варіантів завдань. Реєстрацію результатів вимірювань здійснюють двоохкоординатним приладом ЛКД- 004, реєстратором КСП-4 або іншим приладом відповідного призначення.

Таблиця 2.4 – Варіанти завдань до лабораторних робіт

Варіант	Матеріал електрода		Склад середовища, концентрація компонентів, моль/дм ³	Інтервал густин струму j_k , мА/см ²
	Робочого	Допоміжного		
1	Вольфрам	Pb	0,05 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁵ ...1 10 ⁻¹
2	Вольфрам	X18H10T	0,25 NaOH	1 10 ⁻² ...8 10 ⁻²

Продовження табл. 2.4

Варіант	Матеріал електрода		Склад середовища, концентрація компонентів, моль/дм ³	Інтервал густин струму j_k , мА/см ²
	Робочого	Допоміжного		
3	Вольфрам	Pb	0,10 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁴ ... 8 10 ⁻⁴
4	Мідь М0	Pb	0,05 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
5	Мідь М0	Pb	0,10 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁴ ... 8 10 ⁻⁴
6	Мідь М0	X18Н10Т	0,10 NaOH	1 10 ⁻² ... 8 10 ⁻²
7	Нікель	Pb	0,20 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
8	Нікель	Pb	0,10 Na ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
9	Нікель	Pb	0,20 Na ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁴ ... 8 10 ⁻⁴
10	Олово ОВЧ-000	Pb	0,20 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
11	Олово ОВЧ-000	Pb	0,10 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻² ... 8 10 ⁻²
12	Олово ОВЧ-000	X18Н10Т	0,10 NaOH	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
13	Платина	Pb	0,20 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
14	Платина	Pb	0,10 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁵ ... 8 10 ⁻⁴
15	Платина	X18Н10Т	0,20 NaOH	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
16	Свинець	Pb	0,20 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁴ ... 8 10 ⁻⁴
17	Свинець	Pb	0,10 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
18	Свинець	X18Н10Т	0,10 NaOH	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
19	Сталь Ст.3	Pb	0,05 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
20	Сталь Ст.3	X18Н10Т	0,25 NaOH	1 10 ⁻⁵ ... 8 10 ⁻¹
21	Сталь Ст.3	Pb	0,10 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁴ ... 8 10 ⁻⁴
22	Сталь X18Н10Т	X18Н10Т	0,20 NaOH	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
23	Сталь X18Н10Т	Pb	0,20 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
24	Сталь X18Н10Т	Pb	0,20 Na ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
25	Сталь X17Н13М2Т	X18Н10Т	0,10 NaOH	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
26	Сталь X17Н13М2Т	Pb	0,20 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻³
27	Сталь X17Н13М2Т	Pb	0,50 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁵ ... 8 10 ⁻²
28	Цирконій	Pb	0,20 NaOH	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
29	Цирконій	Pb	0,20 H ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹
30	Цирконій	X18Н10Т	0,20 Na ₂ SO ₄	1 10 ⁻⁵ ... 1 10 ⁻¹

2.4. Порядок оформлення лабораторної роботи

2.4.1. Назва роботи.

2.4.2. Мета роботи.

2.4.3. Основні теоретичні положення.

Після назви підрозділу необхідно коротко викласти сутність явища перенапруги водню, чинники, які впливають на її величину, теорії, які пояснюють причини виникнення водневої перенапруги. Навести реакції виділення водню в кислому та лужному середовищах, основні розрахункові формули.

2.4.4. Завдання на проведення експерименту (викласти суть завдання).

2.4.5. Методика експерименту.

Надати склад розчину, в якому проведено вимірювання, та концентрацією (моль/дм³) основних компонентів. Вказати матеріал робочого та допоміжного електродів і площу їх поверхні (см²), а також тип електрода порівняння і його рівноважний потенціал. Навести температуру розчину, при якій виконано вимірювання, та діапазон застосованих густин струму. Перед проведенням експерименту через електрохімічні комірки пропустити водень і занотувати проміжок часу (хв), протягом якого відбувається насичення розчину газоподібним воднем. Вимірювання потенціалів водневого електроду здійснювати при гальваностатичній поляризації за допомогою потенціостату П-5848.

2.4.6. Результати експерименту.

Провести аналіз вимірних значень ЕРС, інтервал заданих густин струму, значень рівноважного потенціалу та розрахованої перенапруги, занесені до табл.2.3. Навести розрахункові формули.

2.4.7. Завдання для виконання розрахунків на ЕОМ.

Викласти сутність завдання, навести алгоритм розрахунків та отримані результати.

2.4.8. Обговорення отриманих результатів.

Провести аналіз отриманих даних. Визначити тафелівські коефіцієнти для даного металу, порівняти їх з табличними значеннями. Розрахувати густину струму обміну і коефіцієнту переносу α . Побудувати експериментальну і теоретичну поляризаційні залежності для виділення водню на даному металі.

2.4.9. Висновки.

На підставі аналізу отриманих результатів сформулювати висновки щодо впливу густини струму і природи металу на величину водневої перенапруги. Провести зіставлення отриманих розрахованих значень з очікуваними теоретичним та вказати їх відповідність.

2.4.10. Навести дати виконання роботи та її захисту.

Роботу виконано	“ “	200 р.
Роботу зараховано	“ “	200 р.

Список літератури

1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. — Київ: Либідь, 1993. — 544 с.
2. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. — М.: Наука, 1988. — 240 с.
3. Вольтамперометрия органических и неорганических соединений /Под ред. Агасян П.К., Жданов С.И. — М.: Наука, 1985. — 248 с.
4. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. — М.: Мир, 2003. — 592 с.
5. Методы измерения в электрохимии: Пер. с англ. /Под ред. Э. Егер, А.Залкинд. — в 2Т. — М.: Мир, 1977. —Т1 — 287с., Т2 — 476с.
6. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа: Пер. с польск. — М.: Мир, 1974. — 552 с.
7. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа: Пер. с англ. — М: Мир, 1985. — 504 с.

Додаток 1

Попередня обробка поверхні твердих електродів

Для обробки поверхні твердих електродів з метою одержання відтворюваних результатів використовують різні способи. Найбільш простим і поширеним є спосіб, що включає змінну поляризацію електрода до потенціалів виділення кисню та водню.

Скляний електролізер і допоміжний електрод повинні бути промитими та не менш трьох разів ополоснутими бідистилятом. Для поляризації електрода використовують спеціально зібрану схему або потенціостат. Електролізер заповнюють 0,5 моль/л розчином сульфатної кислоти (H_2SO_4). Спочатку проводять анодну поляризацію електрода протягом 20-30 хвилин, а потім – катодну протягом такого ж проміжку часу. Густина струму поляризації становить 10-20 mA/cm^2 видимої поверхні, при цьому візуально спостерігають відрив з поверхні електроду бульбашок H_2 або O_2 .

При зміні напрямку струму необхідно замінити розчин електроліту, ретельно прополоснувши електролізер і електроди після заміни розчину бідистилятом.

Додаток 2

Електроди порівняння для водних середовищ

Назва	Потенціалвизначальна реакція	Напівелемент	E^0 , В	E_p , В
Водневий	$2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2$	$\text{Pt} \text{H}_2 \text{H}^+$	0	- 0,059pH
Меркуроксидний	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	$\text{Hg} \text{HgO} \text{OH}^-$	0,098	0,110
Аргентумхлоридний	$\text{AgCl} + e \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$\text{Ag} \text{AgCl} \text{Cl}^-$	0,222	0,201
Каломельний	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Cl}^-$	0,268	0,240
Меркурсульфатний	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e \leftrightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{SO}_4^{2-}$	0,614	0,670

Додаток 3

Середні коефіцієнти активності електролітів

Сполука	Концентрація розчину, моль/дм ³					
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2
AgNO ₃	–	0,920	0,900	0,790	0,720	0,640
BaCl ₂	0,880	0,770	0,720	0,560	0,490	0,440
CdSO ₄	0,730	0,500	0,400	0,20	0,170	0,110
CuSO ₄	0,740	0,530	0,410	0,210	0,160	0,110
FeCl ₂	0,890	0,800	0,750	0,620	0,580	0,550
HBr	0,966	0,929	0,906	0,838	0,805	0,782
HCl	0,966	0,928	0,904	0,830	0,796	0,767
HNO ₃	0,965	0,927	0,902	0,823	0,785	0,748
H ₂ SO ₄	0,830	0,639	0,544	0,340	0,265	0,209
KBr	0,965	0,927	0,903	0,822	0,777	0,728
KCl	0,965	0,927	0,901	0,815	0,769	0,719
K ₄ Fe(CN) ₆	–	–	–	0,190	0,140	0,099
KJ	0,965	0,927	0,905	0,840	0,800	0,760
KOH	–	0,920	0,900	0,820	0,800	–
MgSO ₄	–	–	0,400	0,220	0,180	0,130
NH ₄ Cl	0,961	0,911	0,880	0,790	0,740	0,690
NaBr	0,966	0,934	0,914	0,844	0,800	0,740
NaCl	0,966	0,929	0,904	0,823	0,780	0,730
NaJ	0,970	0,940	0,910	0,860	0,830	0,810
NaNO ₃	0,966	0,930	0,900	0,820	0,770	0,700
NaOH	–	–	0,900	0,820	0,770	0,730
Na ₂ SO ₄	0,887	0,778	0,714	0,530	0,450	0,360
Pb(NO ₃) ₂	0,880	0,760	0,690	0,460	0,370	0,270
ZnCl ₂	0,880	0,770	0,710	0,560	0,500	0,450
ZnSO ₄	0,700	0,480	0,390	–	0,150	0,110

Додаток 4

Наближені значення рН водних розчинів при кімнатній температурі

Кислота	Молярна концентрація еквіваленту, моль/дм ³	рН	Основа	Молярна концентрація еквіваленту, моль/дм ³	рН
Арсенатна (III)	нас	5,0	Амонію гідроксид	0,01	10,6
Бензойна	0,01	3,1		0,1	11,1
Боратна	0,1	5,2		1	11,6
Карбонатна	нас	3,7	Натрію тетраборат	0,1	9,2
Метанова	0,1	2,3	Калію гідроксид	0,01	12,0
Нітратна (III)	0,1	2,2		0,1	13,0
Сульфатна (VI)	0,01	2,1		1	14,0
	0,1	1,2	Калію ціанид	0,1	11,0
	1	0,3	Кальцію гідроксид	нас	12,4
Сульфатна (IV)	0,1	1,5	Кальцію карбонат	нас	9,4
Сульфідна	0,1	4,1	Магнію гідроксид	нас	10,5
Фосфатна (V)	0,1	1,5	Натрію гідрокарбонат	0,1	8,4
Хлоридна	0,001	3,0	Натрію гідроксид	0,001	11,0
	0,01	2,0		0,01	12,0
	0,1	1,0		0,1	13,0
	1	0,1		1	14,0
Ціанидна	0,1	5,1	Натрію карбонат	0,1	11,5
Етанова	0,001	3,9	Натрію силікат	0,1	12,6
	0,01	3,4	Натрію гідрофосфат	0,1	9,0
	0,1	2,9	Ферум (II) гідроксид	нас	9,5

Додаток 5

Ряд стандартних електродних потенціалів металів

Метал	E^0 , В	Метал	E^0 , В	Метал	E^0 , В	Метал	E^0 , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Al ³⁺ /Al	-1,663	Co ²⁺ /Co	-0,277	Tc ²⁺ /Tc	0,400
K ⁺ /K	-2,924	Zr ⁴⁺ /Zr	-1,529	Ni ²⁺ /Ni	-0,250	Co ³⁺ /Co	0,400
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Ti ²⁺ /Ti	-1,210	In ⁺ /In	-0,250	Ru ²⁺ /Ru	0,450
Cs ⁺ /Cs	-2,923	V ²⁺ /V	-1,186	Mo ³⁺ /Mo	-0,200	Cu ⁺ /Cu	0,521
Ba ²⁺ /Ba	-2,905	Mn ²⁺ /Mn	-1,179	W ³⁺ /W	-0,150	Rh ²⁺ /Rh	0,600
Sr ²⁺ /Sr	-2,888	Ta ³⁺ /Ta	-1,126	Sn ²⁺ /Sn	-0,139	Os ²⁺ /Os	0,700
Ca ²⁺ /Ca	-2,866	Nb ³⁺ /Nb	-1,100	Pb ²⁺ /Pb	-0,126	Tl ³⁺ /Tl	0,710
Na ⁺ /Na	-2,714	Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Fe ³⁺ /Fe	-0,037	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	0,789
Ac ³⁺ /Ac	-2,600	V ³⁺ /V	-0,835	2H⁺/H₂	0,000	Ag ⁺ /Ag	0,789
La ³⁺ /La	-2,522	Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Ge ²⁺ /Ge	0,000	Pb ⁴⁺ /Pb	0,800
Nd ³⁺ /Nd	-2,431	Cr ³⁺ /Cr	-0,744	Sn ⁴⁺ /Sn	0,009	Hg ²⁺ /Hg	0,854
Y ³⁺ /Y	-2,372	Ga ³⁺ /Ga	-0,529	Bi ³⁺ /Bi	0,215	Pd ²⁺ /Pd	0,987
Mg ²⁺ /Mg	-2,363	Fe ²⁺ /Fe	-0,440	Sb ³⁺ /Sb	0,240	Ir ²⁺ /Ir	1,100
Sc ³⁺ /Sc	-2,077	Cd ²⁺ /Cd	-0,403	As ³⁺ /As	0,300	Pt ²⁺ /Pt	1,188
Be ²⁺ /Be	-1,847	In ³⁺ /In	-0,343	Re ³⁺ /Re	0,300	Au ³⁺ /Au	1,498
Hf ⁴⁺ /Hf	-1,700	Tl ⁺ /Tl	-0,336	Cu ²⁺ /Cu	0,340	Au ⁺ /Au	1,692

Навчальне видання

Методичні вказівки до лабораторної роботи за темою

“ КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ”

для студентів спеціальностей „Технічна електрохімія”

і „Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі”

денної та заочної форм навчання

Укладачі

АРТЕМЕНКО Валентина Мефодіївна

САХНЕНКО Микола Дмитрович

ШТЕФАН Вікторія Володимирівна

Відповідальний за випуск

Б.І. Байрачний

Роботу до видання рекомендував

А.М. Бутенко

В авторській редакції

План 2007 р., п. 87/

Підписано до друку07. Формат 60 x 84 1/16. Папір друк. №2.

Друк – ризографія. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 1,5. Обл.-вид. арк. 1,7.

Наклад 100 прим. Зам.№

Ціна договірна

Видавничий центр НТУ "ХПІ", 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 116 від 10.07.2000 р.

Друкарня НТУ "ХПІ", 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21