

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

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

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**

до організації лабораторних, практичних занять  
та самостійної роботи  
за темою

**КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ВИДІЛЕННЯ КИСНЮ**

для студентів спеціальності  
„Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі”  
денної та заочної форм навчання

Затверджено  
редакційно-видавничою радою  
університету,  
протокол № 3 від 03.12. 2008р.

Харків НТУ "ХПІ" 2010

Методичні вказівки до організації лабораторних, практичних занять та самостійної роботи за темою «Кінетика електролітичного виділення кисню» для студентів спеціальності «Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання / уклад. Штефан В.В., Сахненко М.Д., Волобуєв М.М., Ведь М.В. – Х.: НТУ "ХПІ", 2010. – 32 с.

Укладачі

В.В. Штефан  
М.Д. Сахненко  
М.М. Волобуєв  
М.В. Ведь

Рецензент

Т.П. Ярошок

Кафедра технічної електрохімії

## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

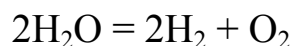
$c$	–	концентрація речовини, моль/дм <sup>3</sup> ;
$a$	–	активність речовини, моль/дм <sup>3</sup> ;
$a$	–	стала Тафеля, В;
$b$	–	стала Тафеля, В;
$E$	–	електродний потенціал або потенціал електрода, В;
$e$	–	електрон;
$E_j$	–	електродний потенціал під струмом, В;
$E_p$	–	рівноважний потенціал, В;
$E^\circ$	–	стандартний електродний потенціал, В;
$F$	–	число Фарадея, А·с/моль;
$j$	–	густина струму, А/м <sup>2</sup> ;
$j_0$	–	густина струму обміну, А/м <sup>2</sup> ;
$M$	–	метал;
$P$	–	парціальний тиск, Па;
$R$	–	універсальна газова стала, Дж/(моль·К);
$T$	–	термодинамічна температура, К;
$z$	–	число електронів;
$\alpha$	–	коефіцієнт переносу в реакції відновлення;
$\eta$	–	перенапруга, В;
$\theta$	–	ступінь заповнення поверхні електрода адсорбованою речовиною;
$K_{ст}$	–	константа стійкості комплексу

Метою лабораторної роботи „Кінетика електролітичного виділення кисню” за програмою навчального курсу „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 механізмом електрохімічного виділення кисню на різних металах, сплавах та металоксидних системах і встановлення кінетичних характеристик електродних реакцій.

## 1. ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ

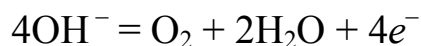
### 1.1. Загальна характеристика

Анодне утворення кисню має майже таке ж велике теоретичне і практичне значення, як і катодне утворення водню. Ці реакції відображають дві сторони процесу електролітичного розкладання води:

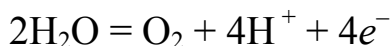


Киснева перенапряга складає значну частку загальної напруги на ванні електролізу води та впливає на витрати електроенергії при промисловому електролітичному одержанні водню та кисню. Реакція утворення кисню має велике значення практично в усіх анодних процесах при електролізі водних розчинів та в першу чергу у реакціях електроокиснення неорганічних та органічних речовин.

Залежно від складу розчину, що піддають електролізу, процес електролітичного виділення кисню може перебігати різними шляхами. При електролізі розчинів лугу найбільш вірогідним джерелом анодного кисню є іони гідроксиду. Сумарну реакцію утворення кисню за рахунок розряду цих іонів можна представити як



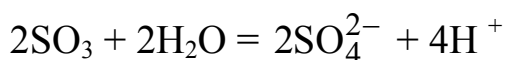
У кислих розчинах, де вміст  $\text{OH}^-$ -іонів малий і не забезпечує необхідної швидкості анодного утворення кисню, в анодній реакції беруть участь молекули води:



Із нейтральних сольових розчинів кисень може виділятися за рахунок розряду гідроксильних іонів і молекул води. Переважати буде процес, який в даних умовах пов'язаний із меншими витратами енергії. В концентрованих розчинах оксигенвмісних кислот у реакціях виділення кисню, зокрема при високій густині струму, безпосередню участь можуть брати аніони кислот. У випадку сульфатної кислоти кисень імовірно виділяється внаслідок розряду сульфат-іонів, наприклад за реакцією



з наступною регенерацією іонів  $\text{SO}_4^{2-}$



Кисень виділяється завжди при потенціалах, більш позитивних, ніж потенціал зворотного кисневого електрода в даних умовах. Різницю між потенціалом під струмом  $E_j$  і рівноважним потенціалом  $E_p$  кисневого електрода пов'язують з активаційною поляризацією і називають **перенапругою кисню**:

$$\eta = E_j - E_p . \quad (1)$$

Відсутність належних даних щодо перенапруги кисню пояснюється складністю процесу анодного утворення кисню та майже неминучим накладанням на нього побічних реакцій. Насамперед необхідно пам'ятати, що оборотний кисневий електрод експериментально реалізувати дуже складно, і отже, величина  $E_p$ , що входить до рівняння (1), не визначається експериментальним шляхом. Її зазвичай розраховують теоретично.

Для виділення газоподібного кисню з розчинів кислот необхідно, щоб потенціал анода був більш позитивний, ніж рівноважний потенціал кисневого електрода

$$E_{p\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{H}^+}^4 + \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_2}$$

(+ 1,23 В при  $a(\text{H}^+) = 1$  моль/дм<sup>3</sup> і 25 °С), на величину кисневої перенапруги, що відповідає даній густині струму. Однак ще до досягнення такого високого позитивного потенціалу більшість металів стає термодинамічно нестійкими, і замість реакції виділення кисню перебігає процес їх анодного розчинення чи окиснення. Для вивчення кінетики виділення кисню з кислих розчинів можна використовувати метали платинової групи і золото (стандартні потенціали яких позитивніше потенціалу кисневого електрода), а також деякі інші метали, що захищені від розчинення в кислих розчинах стійкими поверхневими оксидами.

У лужних розчинах, де рівноважний потенціал кисню менш позитивний

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^p = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}$$

(при  $a(\text{OH}^-) = 1$  моль/дм<sup>3</sup> і 25 °С він становить + 0,401 В), як аноди використовують також метали групи феруму, кадмій та деякі інші. Встановлено, що в умовах виділення кисню поверхня всіх металів, із платиною та золотом включно, виявляється в більшій чи меншій мірі окисненою, і тому кисень виділяється зазвичай не на самому металі, а на його оксидах.

## 1.2. Вплив факторів на перенапругу

Встановлено, що при заданій густині струму величина кисневої перенапруги з часом змінюється, як правило, з часом зростає, причому для одних металів повільно і поступово (ферум, платина), для інших стрибкоподібно (плюмбум, купрум). За величину перенапруги приймають зазвичай її усталене значення, яке відповідає, напевно, виділенню кисню на поверхні оксиду, стійкого в даній області потенціалів.

На кривих  $\eta - \lg j$  або  $E - \lg j$ , які отримують при одержанні кисню, можна виділити одну чи декілька ділянок (рис. 1), де перенапруга лінійно залежить від логарифму густини струму і підпорядковується **рівнянню Тафеля**:

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln j_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln j \quad (2)$$

При введенні позначень

$$a = -\frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \lg j_0 \quad (3)$$

$$b = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \quad (4)$$

рівняння переходить у формулу Тафеля для анодного процесу:

$$\eta = a + b \lg j.$$

Аналіз кінетичних рівнянь, які описують явища електрохімічної перенапруги (2), свідчить, що найбільш важливими його характеристиками слід вважати *струм обміну*  $j_0$  та *коефіцієнт переносу*  $(1-\alpha)$ . При одному і тому ж відхиленні потенціалу електрода від рівноважного значення швидкість реакції (результативна густина струму) буде тим більше, чим вище струм обміну. Останній, в свою чергу, залежить від природи електрохімічної реакції, матеріалу електрода та складу розчину. Коефіцієнт переносу характеризує ступінь впливу електричного поля електрода на енергію активації електрохімічної стадії та визначає також симетрію катодного й анодного процесів. Нахил прямої  $\eta - \lg j$  (рис. 2) дає нам значення  $b$ , яке в свою чергу коефіцієнт переносу заряду  $(1-\alpha)$  (4). Струм обміну  $j_0$  можна визначити за величиною перенапруги  $\eta = a$  при  $\lg j = 0$  (3), тобто при одиничній густині струму (рис. 2).

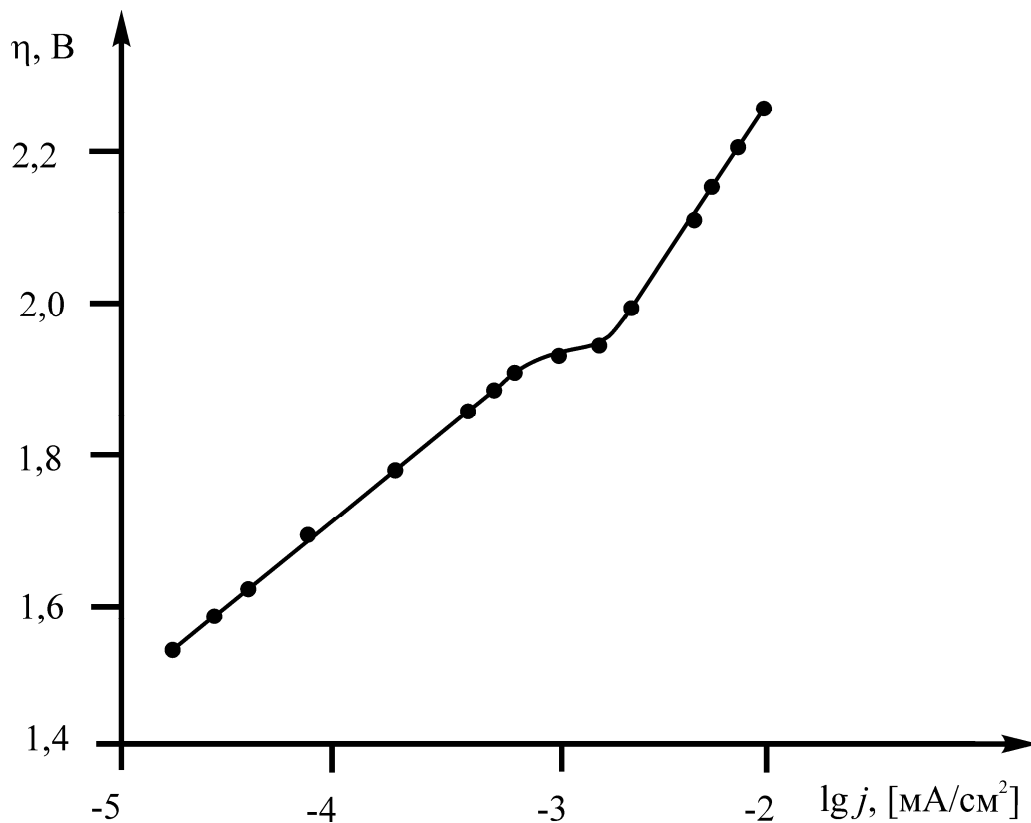


Рисунок 1 – Вплив густини струму поляризації на перенапругу виділення кисню на нікелі

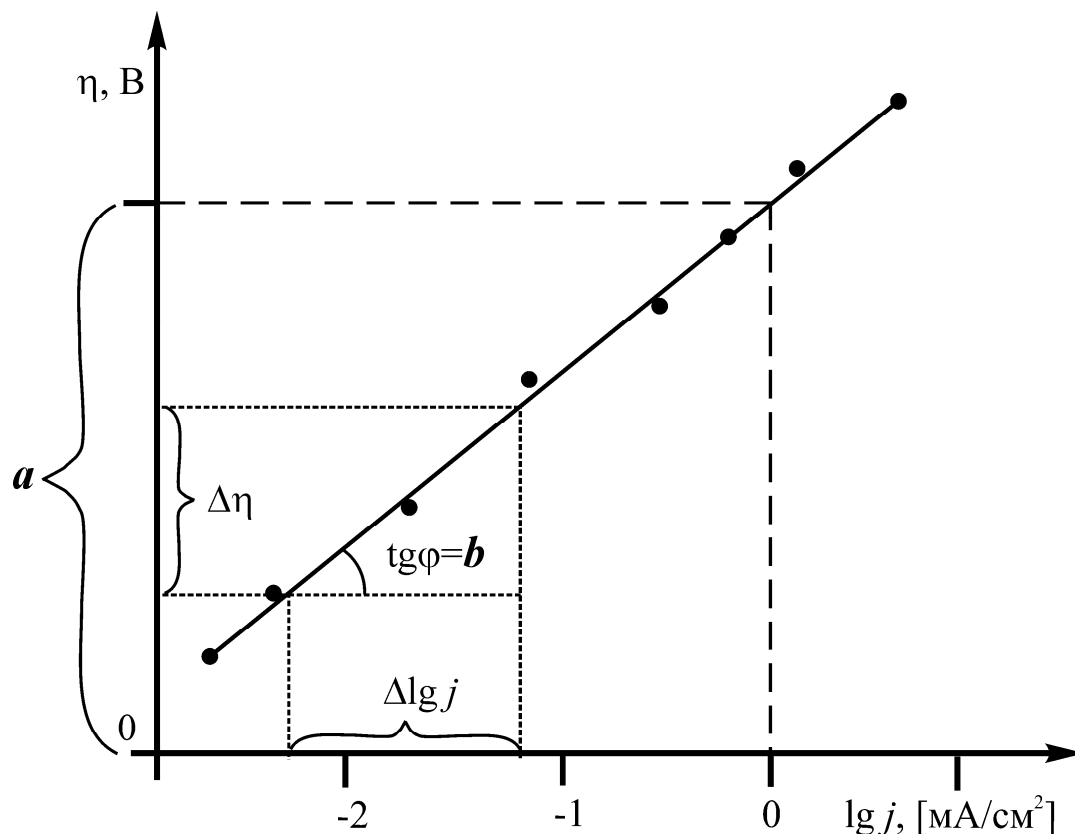


Рисунок 2 – Вплив густини струму поляризації на перенапругу виділення кисню на деяких металах

Значення сталих  $a$  та  $b$  залежать від матеріалу електрода, температури, складу розчину і густини струму. Це ускладнює порівняння металів за величиною кисневої перенапруги. Встановлено, що в області середніх густин струму (порядку  $10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>) перенапряга кисню при його виділенні з лужних розчинів зростає приблизно в такому ряду:



Вплив матеріалу електрода виявляється тут цілком виразно. Так, при сталій густині струму  $1 \cdot 10^{-3}$  мА/см<sup>2</sup> перенапряга кисню зростає більш ніж на 0,7 В при заміні кобальтових анодів на платинові. Деякі дані, що вказують на залежність кисневої перенапруги від природи металу, наведені у табл. 1.1.

Зростання температури приводить до зниження кисневої перенапруги на платині за рахунок зменшення величини  $a$ : нахил у напівлогарифмічних координатах збільшується. При заданій температурі величина нахилу є функцією концентрації кислоти та зростає паралельно з нею. В концентрованих розчинах сульфатної кислоти нахил досягає 0,36 В.



Таблиця 1.1 – Вплив матеріалу електрода і складу розчину на кисневу перенапругу при 25 °С

Метал	Розчин	Область густин струму, А/см <sup>2</sup>	$b/2,303$	$a$
Pt	0,05 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$10^{-7} \dots 10^{-2}$	$2RT/F$	1,08
Pt	0,1 М NaOH	—	$RT/F$	—
Au	0,05...0,50 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^{-5} \dots 10^2$	$3RT/4F$	0,99
Au	0,1 М NaOH	—	$RT/F$	—
Ni	7,5 М KOH	$5 \cdot 10^{-6} \dots 10^{-3}$	$RT/2F$	0,35
Ni	7,5 М KOH	$10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-2}$	$3RT/F$	1,30
Ni	7,5 М KOH	$5 \cdot 10^{-2} \dots 3 \cdot 10^{-1}$	$2RT/F$	1,08

На величину кисневої перенапруги впливає також присутність в розчині сторонніх катіонів і фторидів. Введення домішок збільшує кисневу перенапругу. Однак на аурумі величина кисневої перенапруги не залежить ні від рН розчину, ні від домішок сторонніх солей.

З'ясування механізму анодного виділення кисню є складною задачею, що пов'язано не тільки зі значними експериментальними труднощами, але й великою кількістю теоретично вірогідних варіантів протікання цього процесу.

### 1.3. Механізм анодного процесу

У реакції електролітичного утворення кисню незалежно від того, здійснюється вона в кислому, нейтральному або лужному розчині, беруть участь не два, як у реакції виділення водню, а чотири електрони. Це приводить до появи декількох електрохімічних стадій, кожна з яких може визначати швидкість всього анодного процесу. Поряд із цим при виділенні кисню необхідно враховувати імовірність сповільненого перебігу рекомбінації, електрохімічної десорбції та ін. Таким чином, поява кисневої перенапруги є наслідком багатьох причин і може бути зумовлена і сповільненим перебігом однієї з таких стадій: розряду іонів гідроксилу або молекул води, рекомбінації атомів кисню, електрохімічної десорбції гідроксильних радикалів OH, утворення та розпаду нестійких проміжних оксидів металу електрода.

Були запропоновані різні кінетичні схеми анодного виділення кисню, які пов'язані з тими або іншими припущеннями про імовірну природу найбільш уповільненої стадії сумарного процесу, наприклад:

## I варіант

1.  $2\text{OH}^- = 2\text{OH} + 2e^-$
2.  $2\text{OH} + 2\text{OH}^- = 2\text{O}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
3.  $2\text{O}^- = 2\text{O} + 2e^-$
4.  $2\text{O} = \text{O}_2$

## II варіант

1.  $2\text{OH}^- = 2\text{OH} + 2e^-$
2.  $2\text{OH} + 2\text{OH}^- = 2\text{O}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
3.  $2\text{O}^- + 2\text{MO}_x = 2\text{MO}_{x+1} + 2e^-$
4.  $2\text{MO}_{x+1} = 2\text{MO}_x + \text{O}_2$

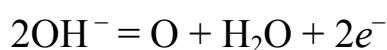
## III варіант

1.  $4\text{OH}^- + 4\text{M} = 4\text{MOH} + 4e^-$
2.  $4\text{MOH} = 2\text{MO} + 2\text{M} + 2\text{H}_2\text{O}$
3.  $2\text{MO} = 2\text{M} + \text{O}_2$

## IV варіант

1.  $2\text{OH}^- = 2\text{OH} + 2e^-$
2.  $2\text{OH} + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}_2^-$
3.  $2\text{H}_2\text{O}_2^- = \text{O}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{O}_2^{2-} = \text{O}_2 + 2e^-$

Усі вони відносяться до випадку виділення кисню з лужних розчинів, і тому першою стадією кожного варіанта є розряд гідроксид іонів. Внаслідок їх розряду утворюються або гідроксильні радикали (варіанти I, II і IV), або поверхневий гідратований оксид металу анода (варіант III). Наведені схеми не вичерпують усіх вірогідних варіантів перебігу реакцій анодного утворення кисню. Вже першу стадію процесу можна уявити собі в іншому вигляді. Можна уявити, що розряд гідроксид іонів приводить до утворення не гідроксильних радикалів або гідратованих оксидів, а атомарного кисню або нестійкого поверхневого оксиду відповідно до рівняння



або



Однак, незважаючи на свою неповноту, наведені схеми віддзеркалюють основні стадії електрохімічного виділення кисню. За I варіантом молекулярний кисень утворюється за рахунок рекомбінації його атомів, одержаних після розряду однозарядних іонів  $\text{O}^-$ , а за варіантом II – внаслідок розпаду вищого нестійкого оксиду  $\text{MO}_{x+1}$ , що утворюється з нижчого нестійкого оксиду  $\text{MO}_x$  після розряду на ньому іонів  $\text{O}^-$ . Варіант III виключає участь в електродному процесі будь-яких заряджених частинок іонів гідроксилу. Виділення кисню здійснюється тут через проміжні стадії утворення й розкладу гідратів оксидів і оксидів металу. В IV варіанті безпосереднім джерелом кисню є його

молекулярні іони  $O_2^-$ , що утворюються з гідратованих іонів  $O_2^{2-} \cdot 2H_2O$  після відділення від них води. Ці гідратовані іони можна розглядати як негативно заряджені молекули пероксиду гідрогену  $H_2O_2^-$ , які виступають проміжною ланкою при анодному виділенні кисню.

Кожна стадія з чотирьох варіантів може бути сповільненою і визначати швидкість всієї реакції. Щоб зробити вибір між цими теоретично імовірними випадками і встановити дійсні причини кисневої перенапруги, слід користуватися критеріями, що впливають із загальної теорії кінетики електродних процесів. Одним із таких критеріїв може служити величина нахилу напівлогарифмічних прямих. Як витікає з табл. 1.1, величина  $b$  при виділенні кисню змінюється в дуже широких межах в залежності від матеріалу анода та складу розчину і може становити:

$$1/2 b, 3/4 b, b, 3/2 b, 2 b, 3 b$$

Якщо за аналогією з виділенням водню припустити, що величина коефіцієнта переносу  $\alpha$  близька до 0,5, то сповільнений перебіг розряду гідроксильних іонів (стадії I,1; II,1; III,1; IV,1) повинен приводити до нахилу  $b$ , рівному  $2b$ . Сповільненість будь-якої іншої стадії буде давати нахил меншої величини. Так, якщо процес лімітується стадією IV,2, то нахил повинен складати  $b$ , а якщо стадіями III,2 або III,3, то відповідно  $1/2 b$  і  $1/4 b$ .

Однак необхідно мати на увазі, що всі ці висновки мають приблизний характер. Величину нахилу  $b$  не слід вважати достатнім критерієм для остаточного вибору механізму. Крім того, у випадку такого складного процесу, яким є електрохімічне виділення кисню, майже завжди є вірогідність для паралельного перебігу декількох стадій із близькими значеннями констант швидкостей. Так, дослідні дані щодо виділення кисню на свинці краще за все узгоджуються з теорією сповільненого розряду, однак не виключена вірогідність сповільненого перебігу стадії рекомбінації кисневих атомів. На це вказують, по-перше, зміна з густиною струму вмісту атомарного кисню на поверхні свинцевого електрода та, по-друге, зміна швидкості дифузії атомів кисню через  $PbO_2$ . Другою стадією, паралельно з розрядом гідроксид іонів і виділенням кисню, є утворення оксидів, склад яких залежить від густини струму і потенціалу електрода. Таким чином, створення теорії кисневої перенапруги неможливе без урахування реакції окиснення поверхні анода. Утворення оксидів на аноді різко змінює кінетику виділення кисню та величину кисневої перенапруги. Остання не тільки змінюється в широких межах при переході від чистої поверхні металу до окисненої, але й визначається природою самих оксидів. Таким чином, величина перенапруги кисню і кінетика його виділення можуть бути різними, залежно від складу

поверхневого оксиду, а при одному і тому ж його хімічному складі можуть змінюватися від співвідношення в ньому різних кристалохімічних модифікацій. Це відображається і на характері поляризаційних залежностей.

Поява оксиду на поверхні металу змінює будову подвійного електричного шару. В цьому випадку його вже неможливо представити простою моделлю Штерна, яка використовувалась при створенні теорії водневої перенапруги. В цьому випадку, за Геру і Ланге, до падіння потенціалу в гельмгольцівській та дифузній частинах подвійного шару, врахованих у моделі Штерна, слід додати падіння потенціалу в шарі оксиду. Часто останньою складовою нехтують, оскільки поверхневі оксиди металів, на яких вивчається виділення кисню, мають високу електронну провідність. Важливіше те, що гельмгольцівська обкладка подвійного шару в цьому випадку починається не від поверхні металу, а від поверхні його оксиду, що має інші властивості, ніж метал. Зокрема, окиснення металу зсуває потенціал незарядженої поверхні електрода в позитивний бік.

Утворення оксидів платини і викликана цим зміна потенціалу її незарядженої поверхні, отже і заряду поверхні, також можна розглядати як одну з причин появи перегинів на поляризаційних залежностях, що відповідають виділенню кисню на платині. Можливість перезарядки поверхні анода під час утворення оксидів (або зміна їх складу) слід враховувати при аналізі даних про вплив рН розчину, а також добавок сторонніх електролітів і поверхнево-активних сполук на кінетику виділення кисню; її слід врахувати і при вивченні процесів анодного окиснення неорганічних та органічних сполук. Зміна складу розчину може позначитися на кінетиці виділення кисню і на складі та властивостях оксидів, що утворюються. Це, в свою чергу, може істотно змінити і величину кисневої перенапруги, і її природу.

У ряді електрохімічних синтезів потрібні аноди з високою перенапругою виділення кисню (виробництво пероксодисірчаної кислоти та її солей, перхлоратів та ін.). Ідеальним робочим електродом для таких процесів є платина. З метою економії платини були розроблені комбіновані платино-титанові та оксидно-металеві аноди. Останні складаються зі струмопідвідної металевої основи, що пасивується при анодній поляризації (титан, тантал, ніобій), та робочого шару з оксидів або суміші оксидів металів:  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та ін.

Оксиднорутенієві титанові аноди (ОРТА) є унікальними для електролізу водних розчинів хлоридів лужних металів. Вони мають найменшу перенапругу виділення хлору та велику перенапругу кисню, що є необхідним для збільшення селективності анодного процесу.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Порядок виконання лабораторної роботи

2.1.1. Перед проведенням поляризаційних вимірювань ознайомитися з інструкцією до експлуатації потенціостата, зокрема, з розділами «Підготовка потенціостата до роботи» та «Робота з потенціостатом в режимі «Потенціал».

Дослідження проводяться відповідно до варіанта завдання (табл. 2.1). Виміряти площу поверхні робочого електрода та занотувати її. Збирають електрохімічну комірку, яка складається з робочого електрода, допоміжного електрода та електрода порівняння, скляної ємкості та розчину електроліту. Робочий електрод перед випробуваннями необхідно обробити відповідно до додатка 1. Електроди розташувати паралельно один одному та жорстко закріпити у кришці комірки затисками. Як електрод порівняння застосовують аргентумхлоридний або інший напівелемент відповідно до складу розчину (див. додаток 2). Занотувати температуру розчину.

Таблиця 2.1 – Варіанти завдань до лабораторних робіт

Варіант	Матеріал електрода		Склад середовища, концентрація компонентів, моль/дм <sup>3</sup>	Інтервал густин струму $j$ , мА/см <sup>2</sup>
	робочого	допоміжного		
1	Платина	Платина	0,1 NaOH	0,02...0,08
2	Кобальт	Платина	0,1 NaOH	0,08...0,12
3	Титан	Платина	0,1 NaOH	0,01...0,05
4	Цирконій	Платина	0,1 NaOH	0,01...0,06
5	Гафній	Платина	0,1 NaOH	0,01...0,04
6	Золото	Платина	0,1 NaOH	0,01...0,05
7	Срібло	Платина	0,1 NaOH	0,02...0,06
8	ОРТА	Платина	0,1 NaOH	0,04...0,09
9	Платина	Платина	0,1 NaNO <sub>3</sub>	0,01...0,05
10	Кобальт	Платина	0,1 NaNO <sub>3</sub>	0,01...0,05
11	Титан	Нержавіюча сталь	0,1 NaNO <sub>3</sub>	0,02...0,08
12	Цирконій	Нержавіюча сталь	0,1 NaNO <sub>3</sub>	0,01...0,05
13	Гафній	Нержавіюча сталь	0,1 NaNO <sub>3</sub>	0,02...0,06
14	Золото	Нержавіюча сталь	0,1 NaNO <sub>3</sub>	0,01...0,05

Продовження табл. 2.1

Варіант	Матеріал електрода		Склад середовища, концентрація компонентів, моль/дм <sup>3</sup>	Інтервал густин струму $j$ , мА/см <sup>2</sup>
	робочого	допоміжного		
15	Срібло	Нержавіюча сталь	0,1 NaNO <sub>3</sub>	0,02...0,08
16	ОРТА	Нержавіюча сталь	0,1 NaNO <sub>3</sub>	0,01...0,05
17	Платина	Свинець	0,1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,01...0,05
19	Кобальт	Свинець	0,1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,02...0,06
20	Титан	Свинець	0,1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,01...0,04

2.1.2. Вимірювання здійснюють в потенціодинамічному режимі за допомогою потенціостату П 5848, діапазон густини струму поляризації наведено в таблиці варіантів завдань (див. табл. 2.1). Реєстрацію результатів вимірювань здійснюють реєстратором КСП-4 або іншим приладом відповідного призначення.

Електрохімічну комірку спочатку ополоснути досліджуваним розчином, а потім заповнити її. Підключити електроди до потенціостата. Виміряти потенціал робочого електрода без поляризації  $E_p$ .

Реєстрацію поляризаційної залежності проводять при заданих викладачем величинах таких параметрів: швидкості розгортання потенціалу, діапазону струму та швидкості руху стрічки.

2.1.3. Одержану поляризаційну залежність розшифрувати за її координатами густини струму ( $j$ , [мА/см<sup>2</sup>]) – потенціал ( $E$ , В), використовуючи для осі ординат – величину діапазону струму, площу електрода та ширину стрічки, для осі абсцис – швидкість розгортання потенціалу, швидкість руху стрічки та значення потенціалу робочого електрода  $E_p$ .

2.1.4. Розрахувати перенапругу кисню на робочому електроді (1) при отриманих у викладача значеннях густини струму з використанням експериментально одержаних значень  $E_j$  (рис. 3). Одержані дані записати в табл. 2.2. Згідно з варіантом завдання проаналізувати вплив природи металу електрода на перенапругу виділення кисню.

2.1.5. На поляризаційній залежності в інтервалах густини струму, вказаних до варіанта завдання (див. табл. 2.1), відмітити точки та визначити їх координати (див. рис. 3).

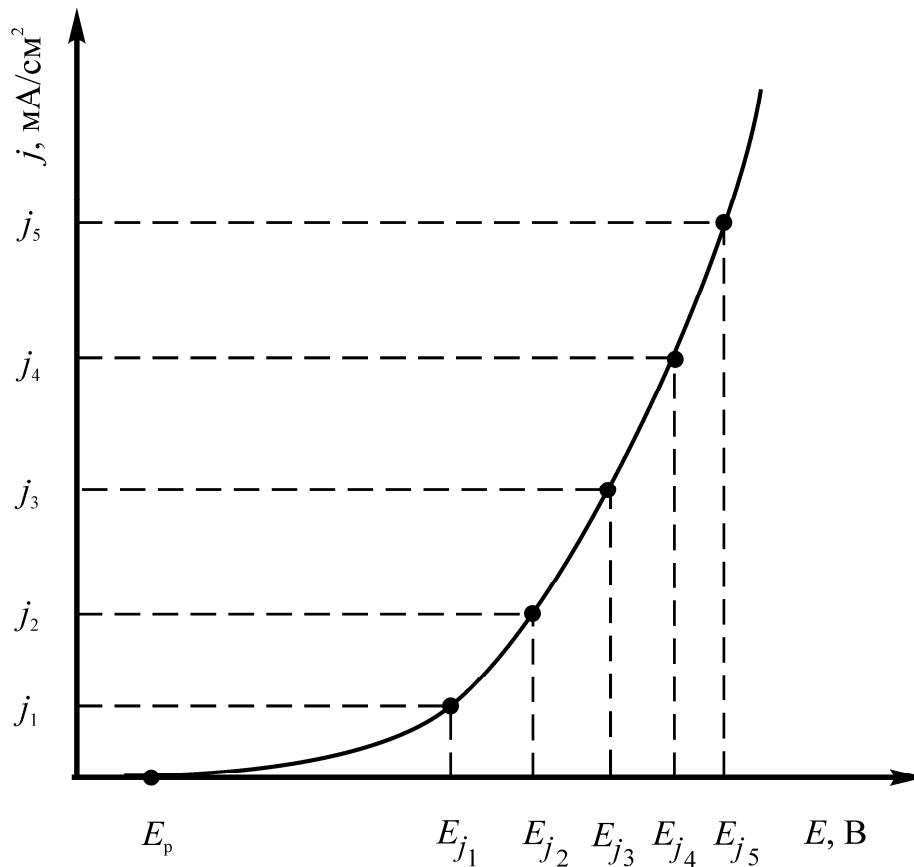


Рис. 3. Анодна поляризаційна залежність виділення кисню

На підставі розрахунків перенапруги (1) та логарифму густини струму побудувати залежність  $\eta - \lg j$  (рис. 4). Графічним методом визначити тафелівські сталі для досліджуваного металу або металоксидної системи. Одержані дані занотувати в табл. 2.3. Графічний матеріал представити на міліметровому папері з підписом до кожного рисунку.

Таблиця 2.2 – Типова форма надання результатів експерименту

Матеріал	Склад розчину	Густина струму $j$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	Потенціал електрода порівняння, $E_{\text{пр.}}, \text{V}$	Потенціал робочого електрода		Перенапруга кисню $\eta_{\text{O}_2}, \text{V}$
				$E_p, \text{V}$	$E_j, \text{V}$	

2.1.6. Порівняти отримані значення сталих  $a$  та  $b$  з табличними даними, проаналізувати природу перенапруги кисню на даному металі або металоксидній системі.

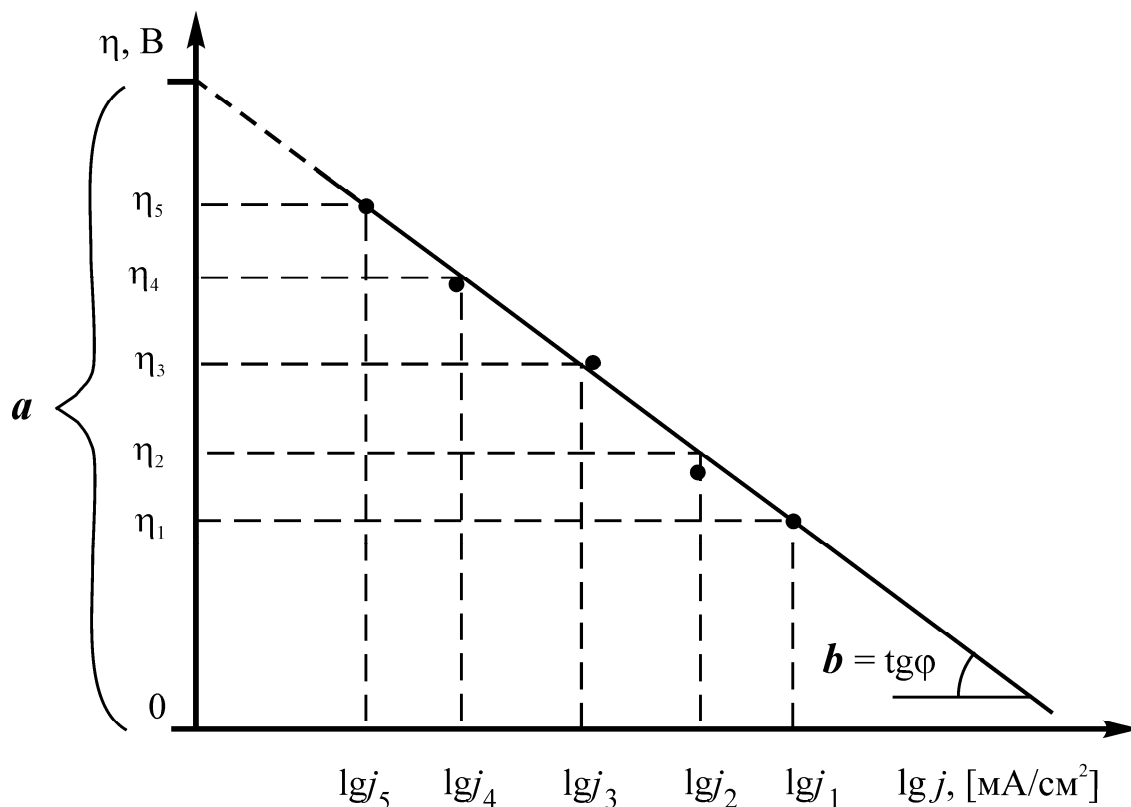


Рис. 4. Анодна поляризаційна залежність в напівлогарифмічних координатах виділення кисню

2.1.7. Розрахувати величини коефіцієнта переносу  $(1-\alpha)$  і густини струму обміну  $j_0$  (рівняння (3), (4)), скориставшись отриманими значеннями тафелівських сталей. Побудувати поляризаційну залежність перенапруги кисню від густини струму, скориставшись рівнянням електрохімічної кінетики з урахуванням отриманих значень  $(1-\alpha)$  і  $j_0$ . Порівняти розраховану залежність з експериментальною.

Таблиця 2.3 – Кінетичні параметри реакції виділення кисню

Потенціал робочого електрода $E_j, \text{В}$	Густина струму $j, \text{мА/см}^2$	Перенапруга кисню $\eta_{\text{O}_2}, \text{В}$	$\lg j, [\text{мА/см}^2]$	Стала Тафеля $b, \text{В}$	Коефіцієнт переносу $1-\alpha$	Стала Тафеля $a, \text{В}$	Густина струму обміну $j_0, \text{мА/см}^2$



## 2.2. Порядок оформлення лабораторної роботи

Лабораторна робота повинна містити такі складові.

2.2.1. Назва роботи.

2.2.2. Мета роботи.

2.2.3. Основні теоретичні положення.

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

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

2.2.5. Методика експерименту.

Надати склад розчину, в якому проведено вимірювання, та концентрацію (моль/дм<sup>3</sup>) основних компонентів (табл. 2.1). Вказати матеріал робочого та допоміжного електродів і площу їх поверхні (см<sup>2</sup>), а також тип електрода порівняння і його рівноважний потенціал. Навести температуру розчину, при якій виконано вимірювання, та діапазон застосованої густини струму.

2.2.6. Результати експерименту.

Провести аналіз вимірних значень  $E_j$ , інтервал заданої густини струму, значень рівноважного потенціалу та розрахованої перенапруги (рівняння (1)), занесені до табл. 2.2. Навести розрахункові формули.

2.2.7. Обговорення отриманих результатів.

Провести аналіз отриманих даних. Визначити тафелівські сталі для даного металу, порівняти їх з табличними значеннями. Розрахувати густину струму обміну і коефіцієнта переносу ( $1 - \alpha$ ). Навести табл. 2.3. Представити експериментальну і теоретичну поляризаційні залежності для виділення кисню на даному металі або металоксидній системі.

2.2.8. Висновки.

На підставі аналізу отриманих результатів сформулювати висновки щодо впливу густини струму і природи металу на величину кисневої перенапруги.

Провести співставлення отриманих значень з очікуваними теоретичним та вказати їх відповідність.

2.2.9. .Вказати дати виконання роботи та її захисту.

Роботу виконано	“ “	20	р.
Роботу зараховано	“ “	20	р.

Звіт виконують на аркушах формату А4 або на зошитових аркушах у клітинку. Оформлення тексту звіту повинно відповідати вимогам СТБУЗ-ХП-2.05-2003.

Захист відбувається в аудиторний або позааудиторний час та передбачає наявність звіту, оформленого відповідно до вимог СТБУЗ-ХП-2.05-2003, виконаних розрахункових завдань (розділ 2.1) та відповідей на запитання стосовно окремих розділів виконаної роботи і висновків.

### 3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

3.1. Користуючись наведеними у табл. 3.1 даними поляризаційних вимірювань при електрохімічному виділенні кисню, визначити кінетичні параметри та скласти рівняння електродних реакцій.

Таблиця 3.1 – Завдання для розрахунку параметрів електродної реакції

№	Вихідні дані				Результати розрахунків					
	pH	$E_p$ , В	$j$ , мА/см <sup>2</sup>	$E_j$ , В	$\eta$ , В	lg $j$	$a$ , В	$b$ , В	lg $j_0$	(1- $\alpha$ )
1	5,0	-1,678	0,050	-1,219						
			0,150	-1,162						
			0,250	-1,135						
			0,350	-1,118						
			0,450	-1,105						
2	9,0	-0,531	0,050	-0,318						
			0,150	-0,270						
			0,250	-0,248						
			0,350	-0,234						
			0,450	-0,223						
3	2,45	-1,531	0,050	-0,838						
			0,150	-0,780						
			0,250	-0,754						
			0,350	-0,736						
			0,450	-0,723						
4	3,5	-0,406	0,050	-0,247						
			0,150	-0,190						
			0,250	-0,164						
			0,350	-0,146						
			0,450	-0,133						
5	1,0	-2,283	0,010	-1,219						
			0,030	-1,162						
			0,050	-1,135						
			0,070	-1,118						
			0,090	-1,104						

Продовження табл. 3.1

№	Вихідні дані				Результати розрахунків					
	pH	$E_p$ , В	$j$ , мА/см <sup>2</sup>	$E_j$ , В	$\eta$ , В	$\lg j$	$a$ , В	$b$ , В	$\lg j_0$	$(1-\alpha)$
6	8,5	-1,226	0,020	-0,864						
			0,060	-0,798						
			0,100	-0,766						
			0,140	-0,746						
			0,180	-0,731						
7	2,3	-1,618	0,015	-0,877						
			0,045	-0,820						
			0,075	-0,793						
			0,120	-0,769						
			0,150	-0,757						
8	1,65	-1,049	0,005	-0,573						
			0,015	-0,535						
			0,025	-0,517						
			0,035	-0,505						
			0,045	-0,496						
9	3,75	-1,457	0,015	-0,839						
			0,045	-0,791						
			0,075	-0,769						
			0,100	-0,755						
			0,135	-0,744						
10	11,0	-2,289	0,010	-1,469						
			0,030	-1,359						
			0,050	-1,308						
			0,070	-1,275						
			0,090	-1,249						
11	3,75	-0,286	0,001	-0,231						
			0,003	-0,216						
			0,005	-0,210						
			0,007	-0,205						
			0,009	-0,202						

Продовження табл. 3.1

№	Вихідні дані				Результати розрахунків					
	pH	$E_p$ , В	$j$ , мА/см <sup>2</sup>	$E_j$ , В	$\eta$ , В	$\lg j$	$a$ , В	$b$ , В	$\lg j_0$	$(1-\alpha)$
12	4,0	-0,586	0,007	-0,411						
			0,021	-0,396						
			0,035	-0,390						
			0,049	-0,385						
			0,063	-0,382						
13	5,5	-2,690	0,010	-1,507						
			0,030	-1,457						
			0,050	-1,428						
			0,070	-1,411						
			0,090	-1,399						
14	1,0	-2,470	0,010	-1,399						
			0,030	-1,346						
			0,050	-1,322						
			0,070	-1,306						
			0,090	-1,294						
15	10,5	-1,475	0,003	-1,047						
			0,009	-0,990						
			0,015	-0,963						
			0,021	-0,946						
			0,027	-0,933						
16	9,5	-1,745	0,020	-1,153						
			0,060	-1,087						
			0,100	-1,049						
			0,140	-1,035						
			0,180	-1,020						
17	5,0	-2,143	0,050	-1,219						
			0,150	-1,162						
			0,250	-1,135						
			0,350	-1,118						
			0,450	-1,105						

Продовження табл. 3.1

№	Вихідні дані				Результати розрахунків					
	pH	$E_p$ , В	$j$ , мА/см <sup>2</sup>	$E_j$ , В	$\eta$ , В	$\lg j$	$a$ , В	$b$ , В	$\lg j_0$	$(1-\alpha)$
18	2,0	-0,518	0,050	-0,318						
			0,150	-0,270						
			0,250	-0,248						
			0,350	-0,234						
			0,450	-0,223						
19	2,3	-1,618	0,015	-0,877						
			0,045	-0,820						
			0,075	-0,793						
			0,120	-0,769						
			0,150	-0,757						
20	4,0	-0,586	0,007	-0,411						
			0,021	-0,396						
			0,035	-0,390						
			0,049	-0,385						
			0,063	-0,382						

3.2. За вказаним викладачем варіантом розв'яжіть такі задачі:

3.2.1. Провели електроліз розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при силі струму 5 А. Отриманий кисень використали для окиснення 250 мл розчину  $\text{H}_3[\text{OsCl}_6]$  0,1 моль/л, причому рівноважний потенціал системи  $[\text{OsCl}_6]^{2-}/[\text{OsCl}_6]^{3-}$ , виміряний відносно каломельного електрода, склав +0,400 В. Яким був час електролізу розчину натрій сульфату, якщо  $E^\circ([\text{OsCl}_6]^{2-}/[\text{OsCl}_6]^{3-}) = +0,450$  В?

3.2.2. При прожарюванні на повітрі  $\text{TlOH}$  при 180 °С утворилась суміш оксидів масою 2,5 г. Вкажіть склад суміші та вміст кожного з її компонентів, якщо при подальшому прожарюванні цієї суміші при 750 °С виділилося стільки ж газу, скільки його утворилося б на аноді при електролізі розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  протягом 14 хв і 10 с при силі струму 2 А. Об'єми газів виміряні при н.у.

3.2.3. Розчин  $\text{LiOH}$  піддали електролізу протягом 1 год 12 хв 42 с. Отриманий на аноді газ зібрали та перетворили в озонаторі на 1,5 %-й розчин озону. Якою була сила струму під час електролізу, якщо при дії розчину озону на порошок срібла маса останнього зросла на 0,0268 г?

3.2.4. При аналізі кристалогідрату сполуки урану з киснем було встановлено, що наважка масою 1,0000 г містить 0,1080 г води. Розчинення цієї наважки у концентрованому розчині  $\text{HNO}_3$  приводить до виділення такого ж об'єму (н.у.) кисню, який отримують при електролізі розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  протягом 4 хв 50 с при силі струму 2 А. Визначте склад невідомої сполуки та вкажіть, до якого класу сполук вона належить.

3.2.5. При електролізі 300 мл 0,1 моль/л розчину  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  у присутності  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на аноді виділилося 319,2 мл кисню (н.у.). Визначте вихід за струмом реакції відновлення  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  до  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ , якщо рівноважний потенціал  $E_p([\text{Ti}^{4+}]/[\text{Ti}^{3+}])$  складає 0,127 В відносно стандартного водневого електрода, а  $E^\circ([\text{Ti}^{4+}]/[\text{Ti}^{3+}]) = 0,092$  В.

3.2.6. Кисень, що отримали шляхом електролізу розчину  $\text{NaNO}_3$ , зменшує масу золотої пластини, зануреної у концентрований розчин  $\text{KCN}$ , на 2,364 г. Якою була сила струму на аноді, якщо електроліз проводили протягом 80 хв?

3.2.7. Зібраний під час електролізу розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  протягом 50 хв при силі струму 20 А кисень повністю прореагував з сумішшю оксидів рубідію і цезію масою 65,6 г. Визначте масову частку кожного з оксидів у суміші.

3.2.8. У 500 мл 0,1 моль/л розчину  $\text{TiCl}_3$  в  $\text{HCl}_{(\text{конц})}$  пропустили весь кисень, що був отриманий при електролізі розчину  $\text{KOH}$  протягом 10 хв при силі струму 2 А. Яким буде рівноважний потенціал системи  $[\text{Ti}^{4+}]/[\text{Ti}^{3+}]$  відносно стандартного водневого електрода, якщо  $E^\circ([\text{Ti}^{4+}]/[\text{Ti}^{3+}]) = 0,092$  В.

3.2.9. Суміш церію і його оксиду масою 7,96 г повністю окиснили киснем, що отримали внаслідок електролізу силою струму 2 А протягом 1 год 4 хв 36 с. Яким буде склад суміші? Чому дорівнюють масові частки кожного її компонента?

3.2.10. Після реакції озонованого кисню з рубідій гідроксидом маса твердої фази збільшилася на 0,155 г. Визначте масову частку озону і його суміші з киснем, якщо в озонатор надійшов увесь кисень, отриманий під час електролізу протягом 1 год 8 хв при силі струму 5 А.

3.2.11. Кисень, що одержали під час електролізу протягом 10 год 47 хв, ввели у вакуумований реактор, що містить суміш селеніду та телуриду аргентуму масою 353,9 г. Після тривалого нагрівання реагентів при  $700^\circ\text{C}$  у замкненому реакторі, тиск впав на 18 %. Визначте масові частки компонентів суміші.

3.2.12. Електролізом водного розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  протягом 1 год 5 хв одержали кисень. Після прожарювання металевого паладію масою 9,01 г з киснем при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  маса твердої фази зросла до 9,97 г. Визначте ступінь перетворення металу в його оксид. Чому, на ваш погляд, при підвищенні температури понад  $820\text{ }^\circ\text{C}$  маса твердої фази починає зменшуватися, а при подальшому прожарюванні при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  – збільшується?

3.2.13. Кисень, одержаний електролізом протягом 56 хв при силі струму 0,5 А, пропустили через 1 моль/л розчин  $\text{HCl}$  об'ємом 300 мл, у який занурено платиновий дріт. Після цього був виміряний потенціал платинового дроту, що склав 0,502 В відносно стандартного водневого електрода. Визначте вихід продукту реакції за киснем, якщо  $E^\circ([\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}) = 0,590\text{ В}$ .

3.2.14. Кисень, одержаний електролізом продовж 15 год при силі струму 50 А, ввели у реактор об'ємом  $0,05\text{ м}^3$ , де знаходився кристалічний  $\text{NbCl}_5$ . Після цього реактор герметично закрили і нагріли вище  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Визначте константу рівноваги процесу, якщо на момент встановлення рівноваги прореагували 71,4 % кисню. Які висновки можна зробити з отриманого значення константи? Чи може у системі відбуватися альтернативна реакція?

3.2.15. При електролізі лужного розчину  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  на аноді, окрім виділення  $\text{O}_2$ , спостерігається утворення сполуки талію з киснем із виходом за струмом 30 %. Визначте склад цієї сполуки, якщо при електролізі виділилося 26,21 л кисню (н.у.), а при розчиненні одержаної сполуки в  $\text{HCl}$  (конц) утворилося 20, 16 л хлору (н.у.).

3.2.16. Для розчинення  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  можна використовувати розчин  $\text{KCN}$ . У випадку  $\text{Ag}$  та  $\text{Au}$  необхідно через розчин продути повітря. У випадку  $\text{Cu}$  – не обов'язково. В чому причина розчинення цих металів і спостережуваних при цьому відмінностей. Відповідь обґрунтуйте розрахунками. ( $K_{\text{ст}}(\text{M}(\text{CN})_2^-) = 1 \cdot 10^{24}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ),  $1 \cdot 10^{21}$  ( $\text{Ag}$ ),  $2 \cdot 10^{38}$  ( $\text{Au}$ ),  $E^\circ(\text{M}^+/\text{M}) = 0,520\text{ В}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ),  $0,799\text{ В}$  ( $\text{Ag}$ ),  $1,692\text{ В}$  ( $\text{Au}$ ),  $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,401\text{ В}$ ).

3.2.17. Провели електроліз розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при силі струму 3 А. Отриманий на аноді газ використали для окиснення 250 мл розчину  $\text{H}_3[\text{OsCl}_6]$  0,1 моль/л, причому рівноважний потенціал системи  $[\text{OsCl}_6]^{2-}/[\text{OsCl}_6]^{3-}$ , виміряний відносно каломельного електрода, склав +0,415 В. Яким був час електролізу розчину натрій сульфату, якщо  $E^\circ([\text{OsCl}_6]^{2-}/[\text{OsCl}_6]^{3-}) = +0,450\text{ В}$ ?

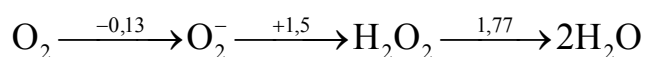


3.2.18. При електролізі 250 мл 0,2 моль/л розчину  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  у присутності  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на аноді виділилося 420 мл кисню (н.у.). Визначте вихід за струмом реакції відновлення  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  до  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ , якщо рівноважний потенціал  $E_p([\text{Ti}^{4+}]/[\text{Ti}^{3+}])$  складав 0,135 В відносно стандартного водневого електрода, а  $E^\circ([\text{Ti}^{4+}]/[\text{Ti}^{3+}]) = 0,092$  В.

3.2.19. Кисень, що отримали шляхом електролізу розчину  $\text{NaNO}_3$ , зменшує масу золотої пластини, зануреної у концентрований розчин  $\text{KCN}$ , на 2,594 г. Якою була сила струму на аноді, якщо електроліз проводили протягом 30 хв?

3.2.20. Зібраний під час електролізу розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  протягом 45 хв при силі струму 15 А кисень повністю прореагував з сумішшю оксидів рубідію і цезію масою 60,5 г. Визначте масову частку кожного з оксидів у суміші.

3.3. На підставі наведеної діаграми Латимера визначте: а)  $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}$  та  $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ ; б) які з цих частинок термодинамічно нестійкі до диспропорціонування?  
Кислий розчин



3.4. Користуючись наведеними у табл. 3.2 рівняннями реакції електрохімічного виділення кисню визначте нахил тафелівських залежностей за умовами низьких перенапруг.

Таблиця 3.2 – Завдання для розрахунку нахилу тафелівських залежностей

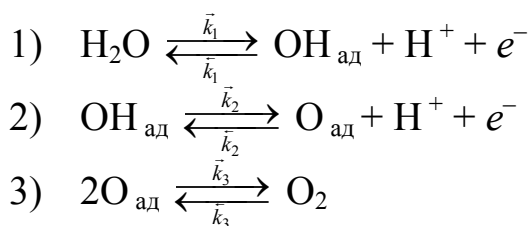
Номер варіанту	Рівняння електрохімічного процесу	Відповідь $d\zeta / d \ln j$
1	1) $\text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOH} + \text{H}^+ + e^-$	$2RT/F$
2	2) $2\text{MOH} \rightarrow \text{MO} + \text{MH}_2\text{O}$	$RT/2F$
3	3) $2\text{MO} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{M}$	$2RT/4F$
4	1) $\text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOH} + \text{H}^+ + e^-$	$2RT/F$
5	2) $\text{MOH} + \text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO} + \text{MH}_2\text{O} + \text{H}^+ + e^-$	$2RT/3F$
6	3) $2\text{MO} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{M}$	$2RT/4F$
7	1) $4\text{M} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{MOH} + 4\text{H}^+ + 4e^-$	$2RT/F$
8	2) $2\text{MO} \rightarrow \text{MH}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$RT/2F$
9	3) $\text{MH}_2\text{O}_2 + \text{MOH} \rightarrow \text{MOH}_2 + \text{MO}_2\text{H}$	$RT/3F$

Продовження табл. 3.2

Номер варіанту	Рівняння електрохімічного процесу	Відповідь $d\zeta / d \ln j$
10	4) $\text{MO}_2\text{H} + \text{MOH} \rightarrow \text{MH}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$	$RT/3F$
11	1) $4\text{M} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{MOH} + 4\text{H}^+ + 4e^-$	$2RT/F$
12	2) $\text{MOH} \rightarrow \text{MH}_2\text{O} + \text{MO}$	$RT/2F$
13	3) $\text{MO} + \text{MOH} \rightarrow \text{MHO}_2 + \text{M}$	$RT/3F$
14	4) $\text{MHO}_2 + \text{MOH} \rightarrow \text{MH}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$	$RT/4F$
15	1) $3\text{M} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{MOH} + 3\text{H}^+ + 3e^-$	$2RT/F$
16	2) $\text{MOH} \rightarrow \text{MH}_2\text{O} + \text{MO}$	$RT/2F$
17	3) $\text{MO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MHO}_2 + \text{H}^+ + e^-$	$2RT/5F$
18	4) $\text{MHO}_2 + \text{MOH} \rightarrow \text{MH}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$	$RT/4F$
19	1) $\text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOH} + \text{H}^+ + e^-$	$2RT/F$
20	2) $\text{MOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MH}_2\text{O}_2^- + \text{H}^+$	$RT/F$
21	3) $2\text{MH}_2\text{O}_2^- \rightarrow \text{MO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$RT/2F$
22	4) $\text{MO}_2^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M} + 2e^-$	$RT/3F$

Приклад розв'язання завдання

Для анодного процесу виділення кисню на іридії механізм реакцій складається із таких стадій:



Визначте нахил тафелівської залежності для кожної стадії загального електрохімічного процесу.

Рішення. Для необоротного електродного процесу анодна густина струму визначається як

$$j = zFck_{S(\text{вим})} e^{\left[ \frac{(1-\alpha)z_a F\zeta}{RT} \right]}$$

$j$  – густина струму,  $\text{A}/\text{cm}^2$ ;  $z$  – число електронів, що беруть участь в загальній електрохімічній (електродній) реакції;  $F$  – число Фарадея, що складає

96487 Кл/моль;  $c$  – концентрація речовини поза межами дифузного подвійного шару, дифузного шару, моль/дм<sup>3</sup>;  $k_{S(\text{вим})}$  – виміряна або удавана стала швидкості електрохімічної реакції першого порядку, см/с;  $(1 - \alpha)$  – коефіцієнт переносу для анодного процесу;  $z_a$  – число електронів, що беруть участь в даній стадії електрохімічної реакції;  $\eta$  – зсув потенціалу, що виникає сповільненням перебігом стадії розряду – іонізації, перенапряга, В;  $R$  – універсальна газова стала, що становить 8,3144 Дж/(моль·К);  $T$  – термодинамічна температура, К.

Якщо швидкість реакції визначається стадією (1), то вираз для анодного струму має вигляд

$$j = 4F\vec{k}_1 e^{\left[\frac{(1-\alpha)Fz}{RT}\right]}.$$

Логарифмування цього рівняння приводить до

$$\ln j = \ln 4F\vec{k}_1 + \frac{(1-\alpha)Fz}{RT}.$$

Знайдемо перенапрягу:

$$\begin{aligned} \frac{(1-\alpha)Fz}{RT} &= \ln j - \ln 4F\vec{k}_1, \\ z &= \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln j - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln 4F\vec{k}_1. \end{aligned}$$

Диференціювання цього виразу при постійній концентрації води дає

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \ln j}\right)_{c_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{RT}{(1-\alpha)F}.$$

Якщо прийняти  $(1 - \alpha) = 0,5$ , одержимо такий нахил тафелівської залежності:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \ln j}\right)_{c_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2RT}{F}.$$

Таким чином, якщо сповільненою стадією є (1), то нахил становить  $2RT/F$ .

Якщо швидкість реакції визначається такою стадією (2), то рівняння для анодного струму має вигляд

$$j = 4F\vec{k}_2 i_{\text{OH}} e^{\left[\frac{(1-\alpha)Fz}{RT}\right]},$$

а реакція (1) є оборотною та для неї буде справедливим рівняння

$$\frac{\theta_{\text{OH}}}{1-\theta_{\text{OH}}} = \frac{\vec{k}_1}{\vec{k}_1} c_{\text{H}^+}^{-1} e^{\left[\frac{F\zeta}{RT}\right]}.$$

Оскільки  $\theta_{\text{OH}} \ll 1$ , то  $(1 - \theta_{\text{OH}}) \cong 1$ , тоді отримаємо

$$\theta_{\text{OH}} = \frac{\vec{k}_1}{\vec{k}_1} c_{\text{H}^+}^{-1} e^{\left[\frac{F\zeta}{RT}\right]}.$$

Підстановка одержаної залежності у вираз анодного струму

$$j = 4F\vec{k}_2 \frac{\vec{k}_1}{\vec{k}_1} c_{\text{H}^+}^{-1} e^{\left[\frac{F\zeta}{RT}\right]} e^{\left[\frac{(1-\alpha)F\zeta}{RT}\right]}$$

надає новий вигляд рівнянню

$$j = 4F\vec{k}_2 \frac{\vec{k}_1}{\vec{k}_1} c_{\text{H}^+}^{-1} e^{\left[\frac{(2-\alpha)F\zeta}{RT}\right]}.$$

Прологарифмуємо даний вираз

$$\ln j = \ln 4F\vec{k}_2 \frac{\vec{k}_1}{\vec{k}_1} c_{\text{H}^+}^{-1} + \frac{(2-\alpha)F\zeta}{RT}$$

та знайдемо перенапругу

$$\frac{(2-\alpha)F\zeta}{RT} = \ln j - \ln 4F\vec{k}_2 \frac{\vec{k}_1}{\vec{k}_1} c_{\text{H}^+}^{-1}$$

$$\zeta = \frac{RT}{(2-\alpha)F} \ln j - \frac{RT}{(2-\alpha)F} \ln 4F\vec{k}_2 \frac{\vec{k}_1}{\vec{k}_1} c_{\text{H}^+}^{-1}.$$

Продиференціюємо це рівняння при постійній  $c_{\text{H}^+}$

$$\left( \frac{\partial \zeta}{\partial \ln j} \right)_{c_{\text{H}^+}} = \frac{RT}{(2-\alpha)F}.$$

Якщо прийняти  $(1 - \alpha) = 0,5$ , одержимо такий нахил тафелівської залежності

$$\left( \frac{\partial \zeta}{\partial \ln j} \right)_{c_{\text{H}^+}} = \frac{2RT}{3F}.$$

Таким чином, якщо сповільненою стадією є (2), то нахил становить  $2RT/3F$ .

Якщо швидкість реакції визначається хімічною стадією (3), то вираз для швидкості реакції має такий вигляд:

$$v = \vec{k}_3 c_O^2.$$

Вираз рівноважного потенціалу

$$E_p = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \frac{c_O^2}{c_{OH^-}^4} = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_O}{c_{OH^-}},$$

а рівняння для потенціалу під струмом

$$E_j = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{O(j)}}{c_{OH^-}}.$$

Відповідно до рівняння перенапруги визначаємо

$$\zeta_{O_2} = E_j - E_p = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{O(j)}}{c_{OH^-}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_O}{c_{OH^-}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{O(j)}}{c_O}.$$

Рівняння для анодного струму

$$j = 4F \vec{k}_3 c_{O(j)}^2.$$

Звідки концентрація адсорбованого кисню під струмом дорівнює

$$c_{O(j)} = \frac{j^{\frac{1}{2}}}{\vec{k}_3^{\frac{1}{2}}},$$

Підставимо величину концентрації у вираз для перенапруги

$$\zeta_{O_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{j^{\frac{1}{2}}}{c_O \vec{k}_3^{\frac{1}{2}}} = \frac{RT}{2F} \ln j^{\frac{1}{2}} - \frac{RT}{2F} \ln c_O \vec{k}_3^{\frac{1}{2}}.$$

Диференціювання цього виразу при постійній концентрації кисню дає такий нахил тафелівської залежності

$$\left( \frac{\partial \zeta}{\partial \ln j} \right)_{c_O} = \frac{RT}{4F} \ln j.$$

Таким чином, якщо сповільненою стадією є (3), то нахил становить  $RT/4F$ .

## Список літератури

1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія / Л.І. Антропов – Київ : Либідь, 1993. – 544 с.
2. Вольтамперометрия органических и неорганических соединений / под ред. Агасян П.К., Жданов С.И. – М. : Наука, 1985. – 248 с.
3. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев – М. : Мир, 2003. – 592 с.
4. Методы измерения в электрохимии: пер. с англ., под ред. Э. Егер, А. Залкинд: – у 2 т. – М. : Мир, 1977. –Т. 1. – 287 с., Т. 2. – 476 с.
5. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс : пер. с польск. – М. : Мир, 1974. – 552 с.
6. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа / Дж. Плэмбек : пер. с англ. – М. : Мир, 1985. – 504 с.
7. Морозов И.В. Окислительно-восстановительные процессы: учебн. пособ. / И.В. Морозов, А.И. Болталин, Е.В. Карпова – М. : Изд-во Московского университета, 2003. – 79 с.
8. Механизм и кинетика реакций кислородного электрода. А. Дамьянович ; под ред. Я.М. Колотыркина / в кн. : Современные проблемы электрохимии ; пер. с англ. – М. : Мир, 1971. – С. 345 – 446.
9. Горбачов А.К. Технічна електрохімія. Ч. 1. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів / А.К. Горбачов – Харків : ВАТ Вид-во «Прапор», 2002. – 254 с.
10. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л.М. Якименко – М. : Химия, 1977. – 264 с.
11. Тарасевич М.Р. Механизм и кинетика электровосстановления кислорода на металлических электродах / М.Р. Тарасевич, Е.И. Хрущева / в кн. : Кинетика сложных электрохимических реакций. – М. : Наука, 1981. – С. 104 – 165.
12. Лазарев В.Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов / В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин – М. : Наука, 1983. – 239 с.
13. Разина Н.Ф. Оксидные электроды в водных растворах / Н.Ф. Разина – Алма-Ата : Наука, 1982. – 160 с.

## ДОДАТКИ

### 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 треба промити та не менш трьох разів ополоснути бідистилятом. Для поляризації електрода використовують спеціально зібрану схему або потенціостат. Електролізер заповнюють 0,5 моль/л розчином сульфатної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Спочатку проводять анодну поляризацію електрода протягом 20...30 хвилин, а потім – катодну протягом такого ж проміжку часу. Густина струму поляризації становить 10...20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  видимої поверхні, при цьому візуально спостерігають відрив з поверхні електрода бульбашок  $\text{H}_2$  або  $\text{O}_2$ .

При зміні напрямку струму необхідно замінити розчин електроліту, ретельно ополоснувши електролізер та 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

Періодична система елементів Д.І. Менделєєва

ГРУПИ															
I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
<b>H</b> Гідроген 1.01 2.2	<b>Li</b> Літій 6.94 1.0	<b>Be</b> Берилій 9.01 1.5	<b>B</b> Бор 10.81 2.0	<b>C</b> Карбон 12.01 2.5	<b>N</b> Нітроген 14.01 3.0	<b>O</b> Оксиген 16.00 3.5	<b>F</b> Флуор 19.00 4.0	<b>Ne</b> Неон 20.18 —	<b>He</b> Гелій 4.00 —						
<b>Na</b> Натрій 23.00 0.9	<b>Mg</b> Магній 24.31 1.2	<b>Al</b> Алюміній 26.98 1.5	<b>Si</b> Силіцій 28.09 1.8	<b>P</b> Фосфор 30.97 2.1	<b>S</b> Сульфур 32.07 2.5	<b>Cl</b> Хлор 35.45 3.0	<b>Ar</b> Аргон 39.95 —								
<b>K</b> Калій 39.10 0.8	<b>Ca</b> Кальцій 40.08 1.0	<b>Sc</b> Скандій 44.96 1.3	<b>Ti</b> Титан 47.88 1.5	<b>V</b> Ванадій 50.94 1.6	<b>Cr</b> Хром 52.00 1.6	<b>Mn</b> Манган 54.94 1.5	<b>Fe</b> Ферум 55.85 1.8	<b>Co</b> Кобальт 58.93 1.8	<b>Ni</b> Нікол 58.69 1.8						
<b>Rb</b> Рубідій 85.47 0.8	<b>Sr</b> Стронцій 87.62 1.0	<b>Y</b> Ітрій 88.91 1.3	<b>Zr</b> Цирконій 91.22 1.4	<b>Nb</b> Ніобій 92.91 1.6	<b>Mo</b> Молібден 95.94 1.8	<b>Tc</b> Технецій [99] 1.9	<b>Ru</b> Рутеній 101.07 2.2	<b>Rh</b> Родій 102.91 2.3	<b>Pd</b> Паладій 106.42 2.2						
<b>Ag</b> Аргентум 107.87 1.9	<b>Cd</b> Кадмій 112.41 1.7	<b>In</b> Індій 114.82 1.7	<b>Sn</b> Станум 118.71 1.8	<b>Sb</b> Стибій 121.75 1.9	<b>Te</b> Телур 127.60 2.1	<b>I</b> Йод 126.90 2.5	<b>Xe</b> Ксенон 131.29 —								
<b>Cs</b> Цезій 132.91 0.7	<b>Ba</b> Барій 137.33 0.9	<b>*La</b> Лантан 138.91 1.1	<b>Hf</b> Гафній 178.49 1.3	<b>Ta</b> Тантал 180.95 1.5	<b>W</b> Вольфрам 183.85 1.7	<b>Re</b> Реній 186.21 1.9	<b>Os</b> Осмій 190.20 2.2	<b>Ir</b> Іридій 192.22 2.2	<b>Pt</b> Платина 195.08 2.3						
<b>Fr</b> Францій [223] 0.7	<b>Ra</b> Радій 226.03 0.9	<b>**Ac</b> Актиній [227] 1.1													

PERIODS										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>58 Ce</b> церій 140.12 1.1	<b>Pr</b> прасодим 140.91 1.1	<b>Nd</b> неодим 144.24 1.1	<b>Pm</b> прометій [147] 1.1	<b>Sm</b> самарій 150.36 1.2	<b>Eu</b> европій 151.96 1.2	<b>Gd</b> гадоліній 157.25 1.1	<b>Tb</b> тербій 158.93 1.2	<b>Dy</b> диспрозій 162.50 1.2	<b>Ho</b> гольмій 164.93 1.2	<b>Er</b> ербій 167.26 1.2
<b>90 Th</b> торій 232.04 1.3	<b>Pa</b> проакцій [231] 1.5	<b>U</b> уран 238.03 1.4	<b>Np</b> нептуній [237] 1.3	<b>Pu</b> плутоній [244] 1.3	<b>Am</b> амерцій [243] 1.3	<b>Cm</b> керій [247] —	<b>Bk</b> берклій [247] —	<b>Cf</b> каліфорній [251] —	<b>Es</b> ейштмейн [252] 1.3	<b>Fm</b> фермій [257] 1.3
										<b>68 Er</b> ербій 167.26 1.2
										<b>69 Tm</b> тумій 168.93 1.2
										<b>70 Yb</b> йтербій 173.04 1.2
										<b>71 Lu</b> лютецій 174.97 1.3
										<b>100 Fm</b> фермій [257] 1.3
										<b>101 Md</b> мекенелій [258] 1.3
										<b>102 No</b> нобелій [259] 1.3
										<b>103 Lr</b> лоренцій [260] —





Навчальне видання

Методичні вказівки до організації лабораторних, практичних занять  
та самостійної роботи за темою  
«Кінетика електролітичного виділення кисню»  
для студентів спеціальності «Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів  
та матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання

Укладачі ШТЕФАН Вікторія Володимирівна  
САХНЕНКО Микола Дмитрович  
ВОЛОБУЄВ Максим Миколайович  
ВЕДЬ Марина Віталіївна

Відповідальний за випуск

Б.І. Байрачний

Роботу до видання рекомендував

Я.М. Пітак

Редактор Л.А. Пустовойтова

План 2009 р., п. 59/

Підписано до друку .....10. Формат 60 x 84 1/16. Папір друк. №2.

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

Наклад 50 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