

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

М. М. Волобуєв, М. В. Ведь, А. М. Корогодська, І. І. Степанова,
В. О. Проскуріна, А. В. Крамаренко, Т. В. Шкільнікова

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ТА СИСТЕМИ
Навчально-методичний посібник
для студентів хіміко-технологічних спеціальностей
денної та заочної форм навчання

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 2 від 28.06.2023 року

Харків
НТУ «ХПІ»
2024

Рецензенти:

М. Д. Сахненко, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»;

Т. О. Ненастіна, д-р техн. наук, проф., ХНАДУ

Е 49 Електрохімічні процеси та системи : навч.-метод. посібник / М. М. Волобуєв, М. В. Ведь, А. М. Корогодська, І. І. Степанова, В. О. Проскуріна, А. В. Крамаренко, Т. В. Школьнікова. – Вид. 2-ге, допов. і перероб. – Харків, 2024. – 64 с.

У навчально-методичному посібнику викладено теоретичні відомості щодо одного з базових розділів загальної хімії: електрохімічних процесів та систем, в яких такі процеси відбуваються. Надано основні поняття та визначення, висвітлено питання щодо електродних рівноваг, хімічних джерел струму та електрохімічних реакторів, наведено приклади використання електрохімічних процесів у техніці. Для полегшення розуміння складних питань докладно розібрано приклади розв'язання завдань. Особливу увагу приділено проведенню дослідів в експериментальній частині. Для закріплення матеріалу наводяться завдання для самостійного виконання.

Призначено для викладачів, аспірантів і студентів вищих навчальних закладів спеціальностей 161 – Хімічні технології та інженерія, 162 – Біотехнології та біоінженерія, 181 – Харчові технології, 185 – Нафтогазова інженерія та технології, також може бути корисним при вивченні дисципліни студентами нехімічних спеціальностей.

Табл. 8. Іл. 12. Бібліогр. 5 назв.

УДК 54(075.8)

© Волобуєв М. М., М. В. Ведь, та ін., 2024

© НТУ «ХП», 2024

Вступ

*Пам'яті Марини Віталіївни Ведь,
першої жінки – лауреата Національної премії України
імені Бориса Патона, доктора технічних наук,
професорки кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ»*

Електрохімічні процеси за своєю природою є окисно-відновними та відбуваються на межі поділу контактуючих фаз. Найсуттєвішою відмінністю електрохімічних процесів від звичайних окисно-відновних реакцій (ОВР) є наявність електричного струму – спрямованого від відновника до окисника потоку електронів.

З одного боку така особливість надає певні переваги: від перебігу хімічної реакції можна одержати додаткову користь у вигляді корисної роботи електричного струму. Цю роботу можна одержати як теплоту, механічну роботу, світлову енергію тощо. При перебігу ж звичайної ОВР вся одержана енергія розсіюється у вигляді теплоти і перетворити цю енергію на щось більш корисне практично неможливо. З іншого боку проведення електрохімічного процесу вимагає додаткових зусиль: конструкція електрохімічної системи завжди набагато складніша, ніж хімічне обладнання, що використовується для проведення ОВР.

Переваги використання електрохімічних систем стають більш очевидними, якщо взяти до уваги можливість зворотного перетворення електричної енергії у хімічну. Провести таке перетворення іншим шляхом неможливо. Крім того, окремим випадком електрохімічних систем є хімічні джерела електричної енергії – акумулятори та паливні елементи, доцільність широкого використання яких не треба доводити.

Кожна тема посібника супроводжується детальним описом лабораторного експерименту та електронним посиленням на відео, що демонструє його проведення, тож сподіваємось, що знайомство з темою «Електрохімічні процеси та системи» буде не лише корисним, але й цікавим та захоплюючим.

Даний посібник є розширеною та доповненою версією методичних вказівок до організації самостійної роботи студентів та виконання лабораторних робіт «Електрохімічні процеси та системи», автором яких є Марина Віталіївна Ведь.

1. Основні визначення

Як було зазначено, електрохімічні процеси супроводжуються взаємним переходом хімічної та електричної форм енергії. У *гальванічному елементі* (ГЕ) хімічна енергія перетворюється у електричну, а в *електролізері* електрична енергія перетворюється у хімічну. Обидва процеси можна провести у так званій електрохімічній системі, схема якої наведена на рис. 1.1.

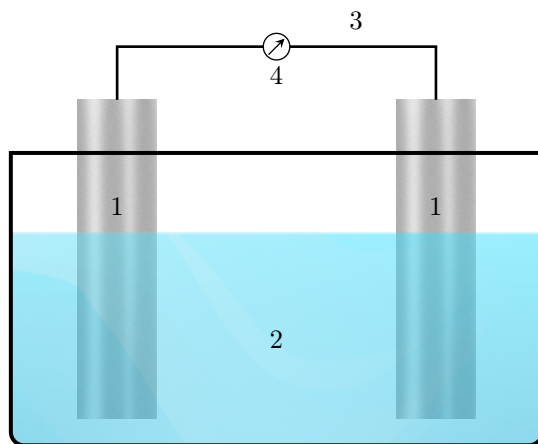


Рисунок 1.1 – Будова електрохімічної системи на прикладі гальванічного елемента: 1 – електроди, 2 – розчин (розплав) електроліту, 3 – зовнішній ланцюг, 4 – гальванометр

У розчині або розплаві електроліту внаслідок електролітичної дисоціації присутні заряджені частинки – катіони (+) та аніони (–) – внаслідок чого розчин чи розплав мають доволі високу електричну провідність. Ще більшу провідність має металічний зовнішній ланцюг, носіями заряду в якому є електрони. Відмінності у характері електричної провідності розчину (розплаву) електроліту та металевих провідників пояснюються різним розміром носіїв заряду. Іони, порівняно з електронами, мають набагато більші розміри і, відповідно, меншу рухливість. Через це виділяють провідники першого та другого роду –

з електронною та іонною провідністю, відповідно. Одним з наслідків різниці у розмірах носіїв заряду є те, що з підвищенням температури провідність металевого провідника завжди зменшується, а йонного – навпаки зростає.

Електрохімічна система обов'язково містить провідники обох типів, а межею їхнього поділу є **електрод** – електронний провідник, котрий знаходиться у контакті з іонним провідником. Зовнішній ланцюг можна і не відносити до власне електрохімічної системи, проте для її функціонування у будь-якій ролі (ГЕ чи електролізер) цей елемент є необхідним.

Гальванометр не є необхідною складовою електрохімічної системи, адже цей прилад лише виявляє наявність електричного струму. Замість гальванометра можна підключити будь-який споживач електричного струму, в якому й одержують корисну роботу від перебігу хімічної реакції у гальванічному елементі. Принциповою відмінністю між гальванічним елементом і електролізером є довільність перебігу процесів у першому пристрої та необхідність використання зовнішнього джерела електрики у другому пристрої. Тому замість гальванометра зовнішнє коло електролізера завжди включає джерело електричної енергії.

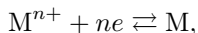
З огляду на необхідність забезпечення перебігу струму в електрохімічній системі електродів повинно бути як мінімум два. Електрод, з якого електрони потрапляють у провідник другого роду, називають *катодом*, тоді як електрод, на якому відбувається відведення електронів з провідника другого роду, називають *анодом*. Пізніше ми дамо наповнене хімічним змістом визначення цих двох понять.

2. ЕЛЕКТРОДНІ РІВНОВАГИ

Найбільш цікаві та хімічно значущі процеси в електрохімічній системі спостерігаються на електродах. Оскільки в кристалічній ґратці металу і розчині електроліту знаходяться заряджені частинки, то через межу поділу фаз відбувається перенос заряду та речовини до встановлення рівноваги. Заряди контактуючих фаз набувають протилежних значень, і на поверхні поділу виникає подвійний електричний шар, що подібний до електричного конденсатора. Алгебраїчну суму стрибків потенціалів (роботу по переносу електрона) у кожній з фаз та на межі поділу називають **електродним потенціалом**.

Як простий приклад розглянемо металічну пластину, занурену у розчин сульфату цього металу. У металі знаходяться атоми М, тоді як

розчин містить іони M^{n+} та SO_4^{2-} (рис. 2.1). Атоми металу не можуть потрапити у розчин інакше, ніж втративши електрони і перетворившись на іони M^{n+} . Навпаки, іони M^{n+} повинні одержати електрони для перетворення на атоми металу перш ніж потрапити у кристалічну ґратку. При зануренні металу у розчин солі один з вказаних процесів буде домінувати, але дуже швидко встановиться рівновага



яку й описують електродним потенціалом – аналогом енергії Гіббса у термодинаміці.

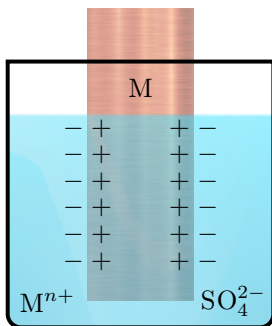
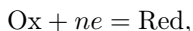


Рисунок 2.1 – Рівновага на металевому електроді, зануреному у розчин солі цього металу

Електродний потенціал є однією з фундаментальних характеристик електродів, яка значною мірою обумовлює напрямок реакцій, що перебігають на їх поверхні. За своїм сенсом *потенціал – це робота, яку треба виконати для перенесення одиничного заряду з даної точки на нескінченну відстань*. Величина електродного потенціалу віддзеркалює окисно-відновні властивості компонентів системи метал/електроліт: з підвищенням електродного потенціалу посилюється окисна здатність іона електроліту, а із зниженням – відновна здатність металу. Отже, система з вищим значенням електродного потенціалу містить сполуку, що є окисником по відношенню до компонентів системи з меншим значенням потенціалу.

Для будь-якої рівноважної окисно-відновної реакції, що відбувається на електроді



існує певне значення електродного потенціалу, що відповідає стандартним умовам (тиск 101,325 кПа, $T = 298$ К, активність іонів у розчині

1 моль/л). Такий потенціал називають **стандартним електродним потенціалом** (E°).

Систему, в якій встановлюється рівновага на електроді, схематично позначають за допомогою вертикальної риски Ox|Red, але при записі потенціалу ця риска змінює свій нахил: $E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$.

В умовах, що відрізняються від стандартних, числове значення рівноважного електродного потенціалу, визначають за **рівнянням Нернста**:

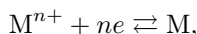
$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (2.1)$$

де n – кількість електронів у електродному процесі, R – універсальна газова стала, T – термодинамічна (абсолютна) температура, $F \approx 96500$ Кл/моль – стала Фарадея, $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ – рівноважні концентрації окисненої та відновленої форм речовини.

За умов сталої температури (298 К) зручніше використовувати іншу форму цього рівняння:

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (2.2)$$

Для металевого електрода, зануреного у розчин з вмістом відповідних іонів, на поверхні якого перебігає оборотна реакція



рівноважний потенціал (2.2) з урахуванням $[\text{M}] = 1$ (оскільки концентрація твердої речовини не впливає на потенціал) розраховують за рівнянням

$$E(\text{M}^{n+}/\text{M}) = E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M}) + \frac{0,059}{n} \lg c(\text{M}^{n+}) \quad (2.3)$$

Абсолютне значення електродного потенціалу визначити неможливо, тому його вимірюють відносно електрода порівняння, тобто такого електрода, який має стале значення потенціалу ($E_{\text{пр}}$). Для визначення потенціалу електрода (E_x) складають електричне коло, що містить досліджуваний електрод, електрод порівняння, електролітичний ключ, потенціометр (вольтметр), та вимірюють різницю потенціалів ΔE , з використанням якої розраховують E_x

$$E_x = E_{\text{пр}} \pm \Delta E,$$

де знак «+» відповідає випадку, коли електрод порівняння має потенціал, більш негативний, ніж досліджуваний; а знак «-» – потенціал електрода порівняння більш позитивний, ніж досліджуваного.

В основі роботи **водневого електрода** порівняння лежить рівноважна реакція



яка перебігає на поверхні платинованого платинового електрода, зануреного у розчин кислоти, через який пропускають газоподібний водень. Такий електрод можна надати схемою $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+$, і у випадку, коли реакція перебігає за стандартних умов ($c(\text{H}^+) = 1$ моль/л, $p = 101,325$ кПа, $T = 298$ К), вважають, що його потенціал дорівнює нулю, тому цю величину застосовують як основу для побудови так званої умовної або водневої шкали потенціалів.

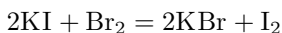
Між електродним потенціалом та енергією Гіббса існує зв'язок:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2.4)$$

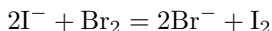
Отже, можливість довільного перебігу ОВР можна визначити як у термінах ΔG° , так і у термінах електродних потенціалів. Перевага використання електродних потенціалів замість енергії Гіббса полягає у наступному:

- електродні потенціали можна виміряти безпосередньо (як це було вказано вище), а значення ΔG можна лише розрахувати, спираючись на інші експериментальні дані;
- похибка визначення потенціалів є набагато меншою, ніж похибка одержаних непрямим шляхом значень ΔG .

Зручність використання потенціалів продемонструємо на прикладі оцінки можливості перебігу реакції



Якщо реакція відбувається у розчині, бромід та йодид калію дисоціюватимуть на іони і тоді рівняння реакції можна скорочено записати так:

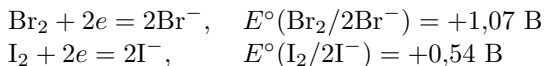


Для визначення $\Delta G_{\text{р-ції}}$ треба використовувати термодинамічні дані саме для гідратованих галогенід-іонів, наприклад так:

$$\Delta G_{\text{р-ції}} = 2\Delta G_f(\text{Br}^-) - 2\Delta G_f(\text{I}^-)$$

Пряких методів визначення термодинамічних характеристик іонів немає, а одержані різними методами значення сильно різняться між собою. Тому оцінити $\Delta G_{\text{р-ції}}$ з прийнятною точністю у даному випадку вкрай складно.

З іншого боку, оцінити можливість перебігу наведеної реакції дуже легко у термінах електродних потенціалів. Для цього слід порівняти потенціали двох напівреакцій:



Вищий потенціал напівреакції відповідає більш сильним окисним властивостям вихідної частинки (форма Ox) та слабшим відновним властивостям продукту реакції (форма Red). Тому в наведеній парі Br_2 відновлюється легше, ніж I_2 , а I^- окиснюється легше за Br^- . Це означає, що по відношенню до I^- молекула Br_2 може виступити окисником: перша з напівреакцій буде відбуватися як відновлення, а друга – як окиснення. **При виконанні умови**

$$\Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{відн}} > 0$$

$\Delta G_{\text{р-ції}}$, розрахована за рівнянням (2.4), буде мати негативне значення, тобто **реакція може відбуватися довільно!**

Аналіз можливості довільного перебігу наведеної вище реакції було проведено з використанням стандартних потенціалів, тобто за концентрацій учасників реакції 1 моль/л. Врахувати вплив складу розчину (а саме – концентрацій частинок) на перебіг реакції можна за допомогою рівняння Нернста. Так, стандартний потенціал системи



можна знайти у довіднику: $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$. Рівняння Нернста (2.2) для цієї системи записується як

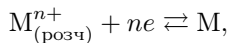
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

Якщо замість стандартної концентрації іонів гідрогену (1 моль/л) у рівняння Нернста підставити їх концентрацію у нейтральному розчині (10^{-7} моль/л), залишивши концентрації інших частинок незмінними, то потенціал за вказаних умов буде таким:

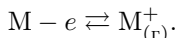
$$E_{\text{рН}=7} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1 \cdot (10^{-7})^8}{1} \approx 0,85 \text{ В}$$

Одержаний результат дає підстави сформулювати більш загальне твердження. рН впливає на окисну активність оксоаніонів: вони краще окиснюють у кислому середовищі, а окиснюються – у лужному.

Електродний потенціал для металевого електрода описує наступну рівновагу, що встановлюється на поверхні електрода:



тоді як відомий з теми «Будова атома» потенціал іонізації I відповідає дуже схожому процесу



Різниця полягає у тому, що електродний потенціал стосується процесу переходу металу після втрати електронів у розчин, а I відповідає переходу іонів металу у газоподібний стан. І хоча у загальному випадку метали з низькими потенціалами іонізації мають низькі електродні потенціали, послідовність розташування металів у ряд за E° і I може відрізнитись. Так, літій має аномально низький потенціал серед лужних металів через більшу вигідність переходу іона цього металу у розчин внаслідок його сильної гідратації. Інші іони лужних металів мають більші розміри і взаємодіють з молекулами води набагато слабше, ніж маленький іон Li^+ .

3. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

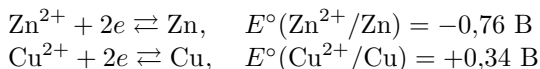
Системи, в яких внаслідок довільного перебігу електрохімічних реакцій при замиканні зовнішнього кола виникає електричний струм, носять назву гальванічний елемент або акумулятор і реалізуються у вигляді **хімічних джерел струму** (ХДС).

Для виникнення електричного струму внаслідок перебігу окисно-відновної реакції необхідним є:

- просторове відокремлення реакцій окиснення та відновлення;
- наявність межі поділу фаз електронний провідник – іонний провідник.

ХДС складається з двох напівелементів (рис 3.1), у кожному з яких перебігає напівреакція окиснення або відновлення (електродна реакція). Електрод, на якому відбувається окиснення, називають **анодом**, а електрод, на якому має місце відновлення, – **катодом**.

У наведеному елементі на електродах до замикання ланцюга встановлюються рівноваги



Через те, що потенціал мідного електрода вищий за потенціал цинкового електрода, саме на мідному електроді буде відбуватися реакція відновлення. Тому іншим визначенням поняття «катод» і

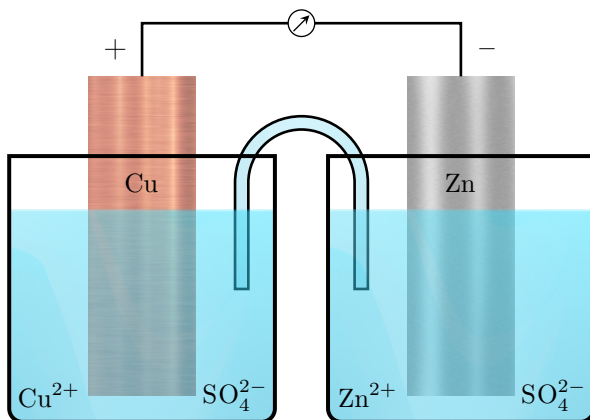
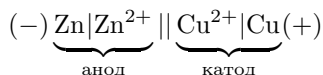


Рисунок 3.1 – Будова гальванічного елемента Данієля-Якобі

«анод» є таке: **катод – електрод з вищим потенціалом, анод – електрод з нижчим потенціалом**. Схематично ХДС зображають наступним чином:



Спочатку вказують анод, а потім – катод. Подвійна вертикальна риска позначає просторове розділення анодного і катодного розчинів. На практиці це реалізується використанням так званого сольового містка, що забезпечує рух іонів, але перешкоджає перемішуванню розчинів. Оскільки анод має менше значення потенціалу, він є негативним, а катод – позитивним полюсом ХДС.

Причиною виникнення та перебігу електричного струму у ХДС є різниця рівноважних електродних потенціалів, яку називають **електрорушійною силою** (ЕРС). Вона є основною кількісною характеристикою роботи ХДС. Визначають ЕРС як різницю потенціалів ΔE катода ($E_{\text{к}}$) та анода ($E_{\text{а}}$):

$$\varepsilon \equiv \Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} \quad (3.1)$$

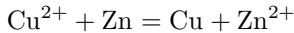
Для довільних реакцій ΔE є завжди величиною позитивною, а потенціал катода завжди перевищує потенціал анода. Це відповідає негативному значенню енергії Гіббса реакції, що відбувається у ХДС. По аналогії з (2.4) можна записати

$$\Delta G_{\text{р-ції}} = -nF\Delta E$$

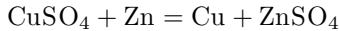
Для наведеного на рис. 3.1 гальванічного елемента можна записати такі електродні реакції

- К: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ – відновлення;
- А: $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$ – окиснення.

Сумарне рівняння реакції записують як

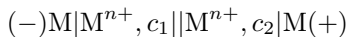


або у молекулярній формі (з урахуванням складу розчину):



Електрони у зовнішньому ланцюгу при роботі ХДС рухаються від аноду до катоду, тоді як аніони у розчині рухаються від катоду до аноду. При цьому маса аноду буде зменшуватись, а катоду – навпаки збільшуватись.

Якщо два електроди, виготовлені з одного металу, занурити у розчин, що містять катіони цього металу різної концентрації, то утворюється **концентраційний гальванічний елемент**. Електрод, що занурений у розведений розчин (c_1), згідно з рівнянням Нернста має більш негативний (E_1), а електрод у концентрованому розчині (c_2) набуває позитивніший потенціал (E_2), отже схема концентраційного гальванічного елемента



ЕРС такого елемента визначається тільки концентрацією (або активністю) іонів металу в розчинах:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_2}{c_1}.$$

У процесі роботи ХДС відбувається зсув потенціалів електродів від їх початкових значень. Це явище носить назву **електродної поляризації**. Однією з причин відміни між оборотною ЕРС і робочою напругою у такій системі є витрати енергії на подолання електричного опору електроліту та електродів всередині самого елемента. Таку складову загального балансу напруги називають *омічною складовою* $E_{\text{ом}}$. Серед інших чинників, що викликають поляризацію електродів, – необхідність подолання потенціального бар'єру для переносу заряду, руйнування (або побудови) кристалічних ґраток окремих фаз, усунення гальмувань на шляху дифузійного переносу електродноактивних речовин або продуктів реакції. Якщо причиною поляризації є сповільнена дифузія іонів у приелектродний простір або з нього, то таку поляризацію називають *дифузійною* або *концентраційною*. Інколи

сповільненою стадією може бути електронний перехід на межі поділу метал-електроліт (активаційна поляризація). Внаслідок поляризації потенціал анода стає більш позитивним, а катода – негативним. Таким чином, розрядна напруга на ХДС при його роботі (U) завжди менша за ЕРС (рис. 3.2).

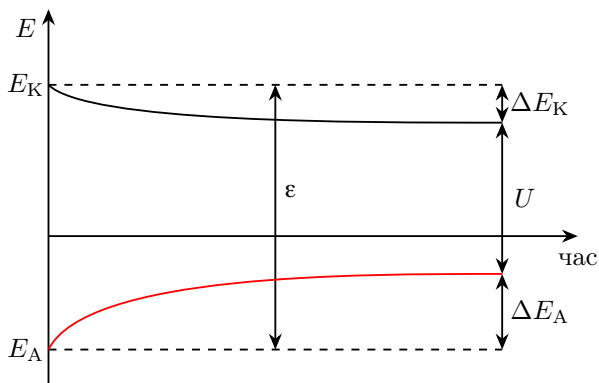
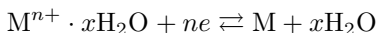


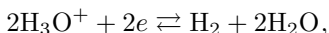
Рисунок 3.2 – Схема поляризації електродів ХДС

4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ РЕАКТОРИ

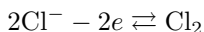
В електрохімічних реакторах відбуваються процеси електролізу. На електродах перебігають реакції перетворення речовин, що супроводжуються переносом заряду через міжфазову межу електрод/електроліт. Доволі часто одночасно перебігають декілька реакцій, які в такому випадку називають *суміщеними* (вони реалізуються на одній і тій же поверхні) або парціальними (оскільки електричний струм розподіляється між цими окремими реакціями). Наприклад, паралельно з відновленням деяких металів з водних розчинів



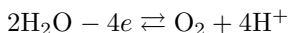
відновлюються гідроген-іони



а при виділенні з водних розчинів хлору



на аноді одночасно виділяється і кисень



Парціальні електрохімічні реакції перебігають паралельно, незалежно одна від одної, і звичайно є або катодними, або анодними. На відміну від них *спряжені електродні реакції* є складовими одного процесу, реалізуються тільки разом і одночасно, а у сукупності складають загальну реакцію електрохімічної системи, наприклад: анодна і катодна реакції електролізу, окиснення металу і відновлення окисника при електрохімічній корозії.

Оскільки процеси електролізу не є самодовільними і потребують витрат енергії, то катод підключають до негативного, а анод – до позитивного полюсу джерела постійного струму (рис. 4.1, а). У гальванічних ваннах (електролізерах), як і у ХДС, перебіг процесів також ускладнюється необхідністю подолання енергетичних перешкод на шляху реакцій – підведення реакційно-активних компонентів до електродів, формування нової фази, ініціювання хімічних та/або електрохімічних перетворень, подолання омичного падіння напруги у провідниках і розчині. Внаслідок цих причин електроди поляризуються, але, на відміну від ХДС, їхня поляризація призводить до зростання загальної напруги на електролізері (рис. 4.1, б).

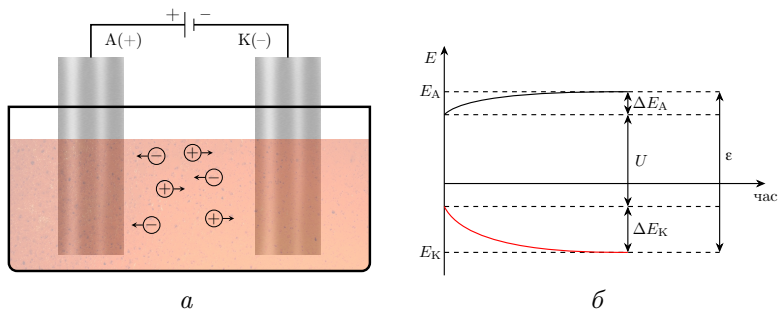


Рисунок 4.1 – Електрохімічний реактор: а – схематична будова, б – схема поляризації електродів

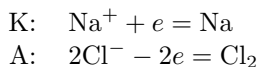
Якщо у реакціях беруть участь частинки, що зменшують гальмування процесів та сприяють їх прискоренню, то це призводить і до зменшення електродної поляризації. Речовини, що здатні зменшувати електродний потенціал, називають **деполяризаторами**, а процес, який зумовлює це зменшення – **деполяризацією**.

Електродні реакції при електролізі перебігають за принципами:

- на катоді в першу чергу відновлюються частинки з більш позитивним потенціалом;

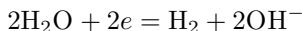
- на аноді в першу чергу відбувається окиснення речовин з найменшим значенням потенціалу;
- якщо окисно-відновні потенціали парціальних реакцій мають близькі значення, то вони відбуваються одночасно (паралельно).

Розрізняють електроліз розплавів та розчинів електролітів. У розплаві натрій хлориду на електродах відбуваються такі реакції:

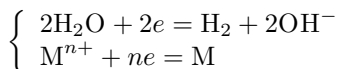


Електроліз водних розчинів перебігає дещо складніше, бо у електродних реакціях можуть брати участь і молекули води. Природа катодних реакцій обумовлена складом електроліту і підкоряється таким правилам.

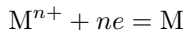
1. У розчинах, що містять катіони металів, які розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів від Li до Mn (за виключенням останнього), на катоді відновлюється гідроген-іон з молекул води за схемою:



2. У розчинах, що містять катіони металів, які розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів від Mn до H, на катоді одночасно перебігають реакції:



3. У розчинах, що містять катіони металів, які розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів після H, на катоді відновлюються тільки катіони металу:



У загальному вигляді наведені вище закономірності можна надати схемою, представленою на рис. 4.2.

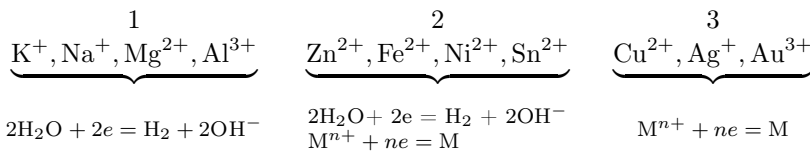
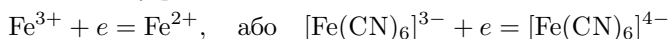


Рисунок 4.2 – Схема катодних процесів у водних розчинах сполук різних металів

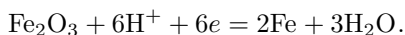
Процес виділення водню (у принципі – будь-якого газу) на електроді характеризується помітними значеннями *перенапруги* – відхилен-

ння від рівноважного значення потенціалу. Добре відомо, що величина перенапруги пропорційна відношенню сили струму до площі поверхні, через яку струм протікає – густині струму j . Отже, змінюючи силу струму (при фіксованій площі електрода), можна впливати на вихід за струмом газоподібних сполук. Завдяки цьому, наприклад, вдається у водному розчині проводити осадження мангану з виходом за струмом більше 50%, хоча $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18$ В. Густина струму при цьому сягає величин 350 – 400 А/м².

До переліку можливих катодних процесів слід також додати відновлення іонів у розчині:



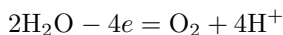
Іноді вдається провести також відновлення твердих нерозчинних сполук типу



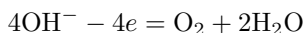
Анодні процеси при електролізі можуть відбуватися на **інертних** (нерозчинних) або **активних** (розчинних) анодах, причому електроліз розчинів, що містять катіони 1 групи у (рис. 4.2), здійснюють тільки на інертних анодах, а 2 та 3 груп – із застосуванням як інертних, так і активних анодів. В останньому випадку аноди звичайно виготовляють з металу, катіони якого відновлюються на катоді. При електролізі анод (метал) окиснюється (розчиняється) і утворені катіони переміщуються до катода, де і відновлюються. Розчинні аноди використовують при нанесенні металевих покриттів, у технологічних процесах очищення (рафінування) металів і виготовляють з металів, які розташовані у ряду стандартних електродних потенціалів від цинку до золота.

Інертні аноди не беруть участі в електрохімічних реакціях і є хімічно стійкими до дії розчину електроліту та продуктів електролізу. На таких електродах в залежності від аніонного складу середовища можуть мати місце реакції:

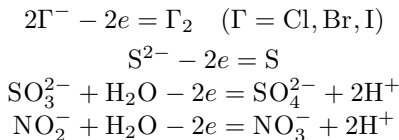
- у присутності аніонів оксигеновмісних кислот з максимальним ступенем окиснення центрального атома (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} та ін.) окиснюється оксиген з молекул води:



- при наявності в електроліті гідроксид-іону (OH^-) перебігає реакція його окиснення:



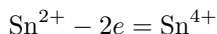
• якщо в розчині присутні аніони кислот, що не містять оксиген (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- , за виключенням F^-), або оксигеновмісних з проміжним ступенем окиснення центрального атому (SO_3^{2-} , NO_2^-), то відбувається окиснення цих аніонів:



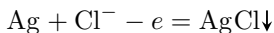
Інертні аноди виготовляють з графіту, золота, платини, свинцю, нержавіючої сталі та металів, що не розчиняються у даному електроліті. Слід відзначити, що графіт, золото, платина є термодинамічно стійкими у водних розчинах, а на поверхні сталевих електродів і свинцю при анодній поляризації можуть утворюватися оксидні плівки, які роблять їх інертними до електролізу. Інертні аноди використовують для електролізу розчинів кислот, лугів, солей активних металів, розташованих в ряду стандартних електродних потенціалів до алюмінію (включно), тому що аноди, виготовлені з активних металів, будуть хімічно руйнуватися у розчинах електролітів. Електроліз з нерозчинними анодами застосовують в техніці для отримання деяких чистих газів (H_2 , O_2 , Cl_2), неорганічних ($NaOH$, H_2O_2 , $NaClO$) та органічних (поліанілін) речовин.

Можливими анодними процесами виступають також

- окиснення іонів у розчині без утворення газів чи осадів:



- окиснення металів з утворенням малорозчинних сполук:



Сукупність реакцій, що перебігають на електродах, називають **схемою електролізу**. Схему електролізу водного розчину $NaOH$ можна подати так:

- К: $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$
- А: $4OH^- - 4e = O_2 + 2H_2O$
- Сумарно: $2H_2O = 2H_2 + O_2$

Основним компонентом електролізу для нанесення покриття металом є сіль, що містить катіони цього металу. Наприклад, для нікелювання використовують електроліт на основі нікель сульфату і аноди, що виготовлені з нікелю. Під час нікелювання перебігають реакції, які можна надати схемою:

- К: $\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$, $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- А: $\text{Ni}^0 - 2e = \text{Ni}^{2+}$

Виділення водню водночас з осадженням нікелю призводить до погіршення якості покриття.

Особливістю анодної поведінки таких металів як Al, Ta, Nb, Zr, V, Ga, що мають негативне значення потенціалів утворення оксидів, є відсутність області їх анодного розчинення. При анодній поляризації на поверхні цих металів формується плівка фазового оксиду:



Реакцію (4.1), що є єдиним процесом на аноді майже до напруги 100 В, називають *електрохімічним анодуванням металів*.

Матеріальний баланс електрохімічних процесів розраховують на підставі **законів Фарадея**

1. Маса речовини, що виділяється на електродах під час електролізу, пропорційна кількості електрики, яка проходить через розчин, і не залежить від інших факторів. Маса речовини, яка виділяється при проходженні 1 Кл електрики дорівнює молярній масі електрохімічного еквіваленту.

2. Однакові кількості електрики виділяють на електродах під час електролізу маси різних речовин, які пропорційні молярним масам їх еквівалентів.

Для того, щоб виділити на електроді 1 моль речовини еквіваленту треба витратити 96487 Кл електрики. Цю кількість електрики називають *сталю Фарадея*. Математичним вираженням законів Фарадея є рівняння:

$$m(X) = \frac{Q \cdot M_{\text{екв}}(X)}{F}, \quad (4.2)$$

де m – маса окисненої або відновленої речовини, г;

$M_{\text{екв}}$ – молярна маса еквівалента, г/моль;

Q – кількість електрики, Кл;

F – стала Фарадея.

Як відомо, кількість електрики визначають за рівнянням

$$Q = I \cdot t,$$

де I – сила струму, А; t – час електролізу, с.

Молярна маса еквівалента окисника (відновника) розраховується за наступним рівнянням:

$$M_{\text{екв}}(X) = M(X)/n,$$

де $M(X)$ – молярна маса окисника або відновника; n – кількість електронів, що беруть участь у реакції окиснення або відновлення.

Якщо на електроді перебігає декілька паралельних (парціальних) реакцій, то загальна кількість електрики нерівномірно розподіляється між ними. Частку загальної кількості електрики, що витрачається на одну з паралельних реакцій, називають **виходом за струмом** (BC) даної реакції, яка має розмірність % або частки одиниці. Таким чином, на практиці використовують співвідношення:

$$m(X) = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{екв}}(X)}{F} \cdot \text{BC}, \quad (4.3)$$

Об'єм газоподібних речовин, що виділяються на електродах, розраховують як:

$$V = \frac{V_m \cdot Q}{nF} \cdot \text{BC}, \quad (4.4)$$

де V – об'єм газу, л; $V_m = 22,4$ л/моль – молярний об'єм газу (н.у.).

З використанням законів Фарадея визначають параметри процесу електролізу – час (t), густину струму (j) та товщину покриття (δ) металом з густиною ρ :

$$\delta = \frac{Mjt}{nF\rho} \cdot \text{BC}. \quad (4.5)$$

Слід лише пам'ятати про узгодження розмірностей усіх величин при їх підстановці у рівняння (4.5). Якщо густина металу береться у г/см³, то густину струму слід підставляти у А/см² і товщина шару металу також буде у сантиметрах.

5. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРИСТРОЇ

5.1. Акумулятори

Акумулятор є пристроєм, що поєднує гальванічний елемент і електролізер: при заряді він перетворює електричну енергію у хімічну, а при розряді – хімічну енергію в електричну. Як при заряді, так і при розряді на катоді акумулятора відбувається процес відновлення, а на аноді – окиснення. Важливою характеристикою пристрою є напруга, котру можна оцінити як ЕРС відповідного гальванічного елемента. Однак при розряді ЕРС буде меншою, а при заряді більшою на величину поляризації. Іншою важливою характеристикою акумулятора є його ємність, під якою розуміють кількість електрики, яку може видати акумулятор при визначеному струмі розряду за визначений час. Ємність залежить від типу акумулятора (природи і кількості реагентів), температури і величини струму розряду (точніше – від

густини струму, що дорівнює відношенню струму до площі поверхні електродів).

Одним з найвідоміших пристроїв подібного типу є свинцевий акумулятор. Свинцеві пластини цього пристрою із запресованим у них оксидом PbO_2 занурені у розчин H_2SO_4 (35%). Саме через використання кислоти у ролі електроліту цей акумулятор називають також кислотним. Роботу акумулятора можна описати таким сумарним рівнянням реакції:



При розряді акумулятора, коли він працює як гальванічний елемент, на катоді відбувається процес відновлення PbO_2 до плюмбум сульфату, а на аноді – утворення $PbSO_4$ шляхом окиснення металічного свинцю:

- К: $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$, $E^\circ = 1,685$ В
- А: $Pb + SO_4^{2-} - 2e = PbSO_4$, $E^\circ = -0,356$ В

При заряді відбуваються зворотні процеси. ЕРС зарядженого акумулятора становить приблизно 2,1 В. При розряді акумулятора напруга знижується до граничного значення 1,8 В, нижче якого акумулятор розряджати не рекомендується. На практиці використовують батареї, в яких послідовно з'єднані 3 або 6 комірок. Тоді робочою напругою батареї буде 6,3 або 12,6 В, відповідно.

До переваг свинцевого акумулятора можна віднести високий ККД (до 80%), високу ЕРС, простоту конструкції, зносостійкість та малу вартість. Кислотному акумулятору властива здатність заряджатися й розряджатися близько 500 – 1000 разів при збереженні номінальних параметрів. Використовують такі акумулятори для одержання значних струмів протягом короткого часу, наприклад для запуску автомобільних двигунів внутрішнього згорання. Недоліками свинцевого акумулятору є незначний термін роботи (до 5 років), низька питома ємність через високу молярну масу плюмбумвмісних речовин, помітний саморозряд, велика маса та токсичність Pb . У разі перезарядження напруга сягає значення, достатнього для електролізу води («кипіння» електроліту) з виділенням водню, що призводить до зменшення концентрації води та збільшує ризики руйнування свинцевих електродів внаслідок їхнього розчинення у кислоті.

Існують й численні інші типи акумуляторів з високими експлуатаційними характеристиками, що задовільняють потреби різних галузей використання – від побуту до космосу. Серед **лужних акумуляторів** найбільшого поширення набули кадмій-нікелеві та залізо-нікелеві

акумулятори. Вони ідентичні за конструкцією та складом електроліту, проте відрізняються матеріалом анода: більш дешево та екологічно залізо або більш ефективний, але дуже отруйний кадмій. Як електроліт використовують 20 – 30 % розчин КОН, через що обидва акумулятори відносять до лужних.

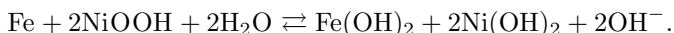
Розглянемо принцип роботи залізо-нікелевого акумулятора. Електродами виступають залізні ґратчасті пластини, які заповнені активною масою та занурені у 21 – 28 % розчин КОН. Активна маса негативно заряджених пластин (анода) – губчасте залізо, а позитивно заряджених пластин (катода) – це нікель (III) гідроксид. Формулу останнього записують у вигляді $\text{Ni}(\text{OH})_3$ або більш точно $\text{NiOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Хімічна схема акумулятора має такий вигляд:



Розрядження акумулятора відбувається за схемою:

- К: $2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$, $E^\circ = 0,49 \text{ В}$
- А: $\text{Fe} - 2e + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$, $E^\circ = -0,88 \text{ В}$

При заряджанні акумулятора наведені процеси на електродах відбуваються у зворотному напрямку, а сумарне рівняння процесу виглядає так:



Термін служби лужних акумуляторів більше 10 років. Вони добре витримують перевантаження і тривале перебування у розрядженому стані. На відміну від свинцевих, лужні акумулятори можна зберігати як у зарядженому, так і у розрядженому стані. Також вони мають високу механічну міцність, стійкі до перезарядження, витримують до 2500 циклів розряд-заряд. Серед недоліків цих акумуляторів – значно менша ЕРС ($\sim 1,3 \text{ В}$), невисокі показники коефіцієнту корисної дії (60 – 65 %) та висока вартість.

Лужні акумулятори застосовуються для живлення засобів зв'язку та електронних приладів, для запуску дизельних та авіаційних двигунів, в електрокарах.

Літій-іонні акумулятори (Li-ion) є найбільш розповсюдженими серед усіх типів акумуляторів за кількістю вироблених пристроїв. Анодом у таких акумуляторах є металічний літій. З технічних міркувань використовують не компактний метал, а графітовий пористий електрод, у порожнинах якого і розміщені (або *інтеркальовані*) атоми літію. Катодом акумулятора також виступає шаруватий матеріал,

здатний за певних умов поглинати та віддавати іони літію. Таким матеріалом може бути LiCoO_2 (тип ICR), що при заряді частково втрачає іони літію, а при розряді – відновлює свій склад. Тоді процеси на електродах при розряді акумулятора умовно можна подати так

- К: $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe = \text{LiCoO}_2$
- А: $\text{Li}_x\text{C}_{6x} - xe = x\text{Li}^+ + xe + 6xC$

У залізофосфатному Li-іон акумуляторі (LFP, IFR) використовують іншу схему інтеркаляції атомів літію. Сполука LiFePO_4 містить атоми феруму у ступені окиснення +2 і йони літію, тоді як видалення Li^+ супроводжується окисненням Fe (+2) до Fe (+3). Тоді електродні процеси і загальна реакція виглядають як

- К: $\text{FePO}_4 + \text{Li}^+ + e = \text{LiFePO}_4$
- А: $\text{LiFePO}_4 - e = \text{FePO}_4 + \text{Li}^+$
- Загалом: $\text{LiFePO}_4 + 6xC \rightleftharpoons \text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4 + \text{Li}_xC_{6x}$

Електролітами у Li-іон акумуляторах виступають солі LiClO_4 , LiAlCl_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , що є стійкими до окиснення через наявність у їхньому складі елемента (відповідно хлор, алюміній, бор та арсен) у вищому ступені окиснення. У ролі розчинників використовують малополярні органічні сполуки – пропіленкарбонат, γ -бутиролактон, тетрагідрофуран, диметилсульфоксид, тіонілхлорид та інші.

Основні переваги літєвих елементів наступні: можливість одержання більш високої напруги (3,6 В та навіть 4,2 В і вище), низький саморозряд не більше 5 % на місяць, та широкий діапазон робочих температур (від -20 °С до $+60$ °С). Високі питомі характеристики (до 250 Вт-год/кг, порівняно з 25 Вт-год/кг для свинцевих акумуляторів) пояснюються низькою молярною масою літію та його сполук, а також значним негативним потенціалом цього металу.

Суттєвим недоліком Li-іон акумуляторів є схильність до вибухового руйнування при перезаряді та/або перегріві. Для боротьби з цим явищем усі побутові акумулятори забезпечуються вбудованою електронною схемою, яка запобігає перезаряду і перегріву внаслідок занадто інтенсивного заряду. Це ускладнює конструкцію акумулятора і збільшує його вартість. Кількість циклів заряд-розряд сильно залежить від типу Li-іон акумулятора і варіюється від 500 для типу ICR до 5000 і більше для типу LFP.

Існують й численні інші типи акумуляторів з високими експлуатаційними характеристиками, що задовольняють потреби різних галузей використання – від побуту до космосу. Проте в основі роботи цих еле-

ктрохімічних систем лежить один базовий принцип: функціонування в якості гальванічного елемента при розряді та в якості електролізера – при заряді.

5.2. Паливний елемент

Паливний елемент – це електрохімічний пристрій, подібний до гальванічного елемента, який відрізняється від нього тим, що речовини для електрохімічної реакції подаються в нього ззовні.

Паливний елемент складається з двох електродів, розділених електролітом, і систем підведення палива на один електрод та окиснювача – на другий, а також системи для видалення продуктів реакції. У переважній більшості випадків з метою її прискорення використовують катализатори. Зовнішнім електричним колом паливний елемент з'єднаний із навантаженням, що й споживає електроенергію. Відновниками у таких елементах бувають рідкі й газоподібні речовини, зокрема водень, вуглець, гідразин N_2H_4 , метанол CH_3OH , а окисниками – кисень, H_2O_2 та інші.

Типовий киснево-водневий елемент як паливо використовує водень, а окисником виступає кисень, що відповідає схемі



Роботу елемента можна описати наступними рівняннями реакцій:

- К: $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$
- А: $H_2 - 2e = 2H^+$
- Загалом: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

Також слід зазначити дві важливі відмінності паливних елементів, що визначають їхню практичну цінність.

1. Вони функціонують доти, доки паливо (відновник) та окиснювач надходять із зовнішнього джерела;
2. Хімічний склад електроліту в процесі роботи не змінюється, тобто паливний елемент не треба перезаряджати.

Основне призначення паливних елементів – заміна двигунів внутрішнього згоряння через вищий коефіцієнт корисної дії (ККД). Коефіцієнт корисної дії паливних елементів сягає 60 %, тоді як ККД найбільш розповсюджених типів двигунів внутрішнього згоряння становить до 45 %. При використанні тепла і води ефективність паливних елементів значно збільшується. Важлива перевага паливних елементів – їх екологічність. Викиди в атмосферу забруднювальних речовин при експлуатації паливних елементів дуже низькі.

Треба зазначити, що при використанні платини у ролі каталізатора, вона необоротно отруюється типовими домішками у паливі – CO і H₂S. Тому до чистоти та якості палива висуваються високі вимоги. Високу вартість паливних елементів теж можна віднести до недоліків.

На практиці використовують системи, що складаються з батареї паливних елементів та пристроїв для подачі палива й окисника, виведення продуктів реакції, підтримання та регулювання температури. Потужність сучасних електрохімічних генераторів сягає 1000 кВт, питома енергія, залежно від виду та кількості палива, становить 400 – 800 Вт · год/кг, а ККД – 60 – 70 %. Сучасні киснево-водневі генератори застосовуються на морських судах, орбітальних станціях як постачальники електроенергії та й води, яка є продуктом реакції в паливному елементі.

6. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАВДАНЬ

Завдання з даної теми є важливими для розуміння закономірностей перебігу численних окисно-відновних процесів з курсу неорганічної хімії. Деякі процеси корозії металів дуже зручно описувати саме за допомогою математичного апарату, що розглядається тут. При знайомстві з прикладами розв'язання завдань дуже важливо зрозуміти використані загальні ідеї, тому далі наведено приклади різного рівня складності.

Приклад 1. Визначте потенціал мідної пластини, зануреної у водний розчин CuSO₄ з концентрацією 0,01 моль/л.

Відповідно до рівняння Нернста (2.2), потенціал мідної пластини у розчині CuSO₄ з концентрацією 0,01 моль/л дорівнює:

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \lg c(\text{Cu}^{2+});$$

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 \approx +0,28 \text{ В}$$

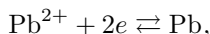
При розв'язанні було зроблене припущення про належність катоду (II) сульфату до сильних електролітів. Тоді дисоціація



відбувається повністю і концентрація йонів Cu²⁺ дорівнює вихідній концентрації CuSO₄.

Приклад 2. Визначте потенціал свинцевого електрода у насиченому розчині PbCl_2

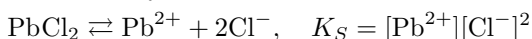
Потенціал свинцевого електрода описує реакцію



отже рівняння Нернста (2.2) набуває вигляду

$$E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0,059}{2} \lg c(\text{Pb}^{2+})$$

У насиченому розчині PbCl_2 рівноважні концентрації іонів можна визначити через добуток розчинності цієї солі. З урахуванням рівняння дисоціації сполуки



та спираючись на табличне значення $K_S(\text{PbCl}_2) = 1,7 \cdot 10^{-5}$ розраховують концентрацію іонів Pb^{2+} :

$$K_S = x \cdot (2x)^2; \quad x = [\text{Pb}^{2+}] = \sqrt[3]{K_S/4} = 0,0162 \text{ моль/л}$$

Далі робимо підстановку

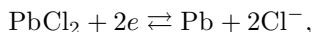
$$E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 + \frac{0,059}{2} \lg 0,0162 = -0,179 \text{ В}$$

Одержаний потенціал нижчий за стандартний потенціал свинцевого електрода внаслідок низької розчинності PbCl_2 . Через це концентрація іонів Pb^{2+} значно поступається стандартному значенню 1 моль/л. Проте завдяки логарифмічній залежності потенціалу від концентрації іонів зменшення концентрації у 62 рази відповідає зміні потенціалу лише у 1,42 рази.

Розглянута задача може бути сформульована інакше, однак розв'язання модифікованої задачі буде дещо іншим, тому розглянемо її як окремий приклад.

Приклад 3. Яким буде стандартний потенціал «плюмбумхлоридного» електрода $\text{Pb}|\text{PbCl}_2$?

На перший погляд задача не відрізняється від попередньої. Проте суттєва різниця полягає у наявності слова «стандартний». Тут мова йде про свинцеву пластину (дріт), занурений в осад PbCl_2 , що знаходиться у розчині KCl . На поверхні поділу фаз встановлюється рівновага



причому концентрація іонів Cl^- повинна дорівнювати 1 моль/л, адже це і є стандартний стан щодо концентрацій іонів у розчині. Визначити

концентрацію іонів Pb^{2+} можна через $K_S(\text{PbCl}_2)$ з попередньої задачі:

$$[\text{Pb}^{2+}] = K_S/[\text{Cl}^-]^2 = 1,7 \cdot 10^{-5}/1^2 = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

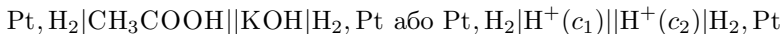
Тепер можна знайти потенціал свинцевого електрода $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}$, зробивши підстановку щойно одержаної концентрації іонів Pb^{2+}

$$E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 + \frac{0,059}{2} \lg 1,7 \cdot 10^{-5} = -0,267 \text{ В}$$

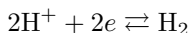
Цей потенціал свинцевого електрода (не стандартний!) є стандартним для електрода $\text{Pb}|\text{PbCl}_2$. У курсі фізичної хімії ви зустрінетесь з подібними так званими електродами другого роду. Типовим прикладом електрода другого роду є хлоридсрібний електрод $\text{Ag}|\text{AgCl}$, який дозволяє визначати концентрацію хлорид-іонів через фактичне вимірювання потенціалу срібного електрода $\text{Ag}|\text{Ag}^+$. Адже саме іони Ag^+ беруть участь в електродному процесі!

Приклад 4. Визначте ЕРС елемента, який складається з водневих електродів, що знаходяться у розчинах CH_3COOH та KOH , концентрація яких дорівнює $0,01$ моль/л.

Схему елемента у даній задачі можна подати наступним чином:



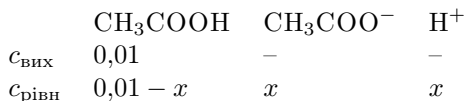
Важливо зрозуміти, що катодом і анодом є водневий електрод, тому на обох електродах фактично встановлюється одна рівновага:



Різними будуть лише концентрації іонів гідрогену, їх і треба визначити у задачі. Анодом виступає електрод з меншою концентрацією H^+ і це буде електрод з розчином лугу. Враховуючи, що KOH є сильною основою, можна записати:

$$c_2(\text{H}^+) = \frac{K_W}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/л}$$

Потенціал катода визначити математично складніше, адже оцтова кислота є слабкою ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$). Тоді визначення концентрації іонів H^+ зводиться до розрахунку рівноважного складу:



Виразом для константи дисоціації кислоти буде

$$K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Розв'язанням рівняння

$$\frac{x \cdot x}{(0,01 - x)} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

буде $x = 4,1 \cdot 10^{-4}$ – це і є концентрація іонів водню $c_1(\text{H}^+)$.

Рівняння Нернста для водневого електрода набуває простого вигляду

$$E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,059/2 \lg c^2(\text{H}^+) = 0,059 \lg c(\text{H}^+)$$

Підстановка одержаних концентрацій дає значення потенціалів обох електродів

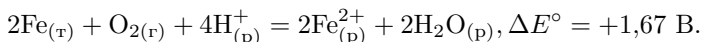
$$E_{\text{к}} = 0,059 \cdot \lg 4,1 \cdot 10^{-4} = -0,227 \text{ В,}$$

$$E_{\text{а}} = 0,059 \cdot \lg 10^{-12} = -0,708 \text{ В,}$$

на підставі яких визначають шукане значення ЕРС:

$$\Delta E = -0,227 - (-0,708) = +0,481 \text{ В}$$

Приклад 5. Є окисно-відновна реакція



Визначте ЕРС гальванічного елемента, в якому відбувається дана реакція, за умов $c(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-3} \text{ М}$, $\text{pH} = 3$ і $p(\text{O}_2) = 0,1 \text{ атм}$.

Згідно рівняння Нернста (2.2), ЕРС для даної реакції можна записати у вигляді

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg K = 1,67 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p(\text{O}_2) \cdot c^4(\text{H}^+)}{c^2(\text{Fe}^{2+})}$$

Замість відношення $\frac{[\text{Оx}]}{[\text{Red}]}$ тут логарифмується обернена константа рівноваги ОВР, адже при визначенні різниці потенціалів відповідно до (3.1) перед потенціалом анода з'явиться знак «-» і це поміняє місцями чисельник і знаменник для цього електрода.

$$\begin{array}{l} \text{O}_{2(\text{г})} + 4\text{H}_{(\text{р})}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O} \quad E = E^\circ + \frac{0,059}{4} \lg p(\text{O}_2) \cdot c^4(\text{H}^+) \quad \times 1 \\ \text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe} \quad E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg c(\text{Fe}^{2+}) \quad \times (-2) \end{array}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,059}{4} \underbrace{(\lg [p(\text{O}_2) \cdot c^4(\text{H}^+)] - \lg [c^2(\text{Fe}^{2+})])}_{-\lg K}$$

Зверніть увагу, що різна кількість електронів у процесах окиснення і відновлення впливає на вираз під знаком логарифма, але не впливає на ΔE° . Адже за визначенням потенціал є роботою по перенесенню одиничного заряду і кількість електронів у реакції на це ніяк не впливає.

При підстановці слід врахувати те, що замість концентрації газу можна використовувати його тиск: це впливає з рівняння Менделєєва-Клапейрона:

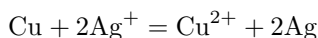
$$pV = nRT, \quad \text{або} \quad p = cRT, \quad \text{тобто} \quad p \sim c$$

Стандартними умовами для газу є тиск 1 атмосфера. Зниження тиску у 10 разів призведе також і до зниження концентрації у таку ж кількість разів.

З урахуванням того, що $pH = -\lg c(\text{H}^+)$, маємо

$$\Delta E = 1,67 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{0,1 \cdot (10^{-3})^4}{(10^{-3})^2} = 1,57 \text{ В}$$

Приклад 6. Визначте за стандартних умов константу рівноваги K_c реакції



Константа рівноваги реакції визначає ступінь перетворення вихідних речовин у продукти реакції, її зв'язок з енергією Гіббса (за умови відсутності зміни кількості газів!) задається рівнянням

$$\Delta G = -RT \ln K_c$$

З іншого боку зв'язок між ЕРС гальванічного елемента та енергією Гіббса визначається рівнянням (2.4). На підставі цих двох рівнянь можна безпосередньо зв'язати K_c реакції та ΔE відповідного ГЕ:

$$\ln K_c = nF\Delta E/RT$$

Стандартна ЕРС для гальванічного елемента, в якому перебігає наведена у завданні реакція, за рівнянням (3.1) становить

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{к}} - E^\circ_{\text{а}} = 0,80 - 0,34 = 0,46 \text{ В}$$

Тоді натуральний логарифм константи дорівнює

$$\ln K_c = 2 \cdot 96500 \cdot 0,46 / (8,314 \cdot 298) = 35,8$$

Сама константа становить

$$K_c = \exp(35,8) = e^{35,8} = 3,5 \cdot 10^{15}$$

Приклад 7. Оцініть можливість переводу металічного золота у водний розчин при дії кисню повітря.

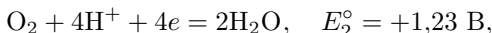
Подібні задачі з'являються у курсі неорганічної хімії і всі вони зводяться до визначення можливості перебігу реакції. Очевидно, що мова йде про окисно-відновну реакцію, в якій золото окиснюється і пе-

реходить у розчин у вигляді певної сполуки. Спочатку треба записати процеси окиснення і відновлення, а далі – порівняти їх потенціали.

Катодним процесом буде відновлення кисню у нейтральному розчині і рівняння реакції можна записати наступним чином:



Стандартний потенціал відновлення кисню у кислому середовищі має інше значення



проте обидва варіанти запису дають однаковий результат. Рівняння Нернста у першому випадку буде мати вигляд

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,059}{4} \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^4} = +0,404 - 0,059 \lg[\text{OH}^-],$$

а у другому випадку вираз буде таким:

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,059}{4} \lg[\text{H}^+]^4 = +1,23 + 0,059 \lg[\text{H}^+].$$

Концентрації іонів H^+ і OH^- пов'язані співвідношенням

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

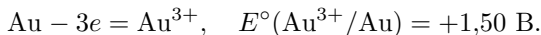
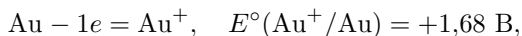
тому використання будь-якої з двох формул дає однаковий результат. Наприклад, для нейтрального розчину $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л, тоді розрахунок за наведеними формулами дає такий результат:

$$E_1 = +0,404 - 0,059 \lg 10^{-7} = 0,817 \text{ В},$$

$$E_2 = +1,23 + 0,059 \lg 10^{-7} = 0,817 \text{ В}.$$

Це і є значення потенціалу катода в заданих умовах, хоча насправді потенціал буде дещо нижчим через більш низький тиск кисню, порівняно зі стандартними умовами.

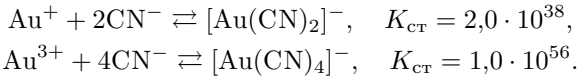
Анодним процесом є окиснення золота, причому варіантів окиснення може бути два:



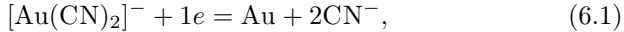
У будь-якому варіанті потенціал окисника суттєво поступається потенціалу відновника. Цю різницю у потенціалах не вдається покрити за рахунок низької концентрації іонів аурому: навіть при $c(\text{Au}^{3+}) = 10^{-10}$ моль/л потенціал анода становитиме 1,30 В, що суттєво перевищує потенціал катода. Щоб знизити потенціал анода до

прийнятних значень треба зменшити концентрацію іонів ауруму більш ефективно.

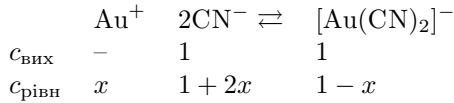
Для цього використовують комплексоутворення. Одними за найстійкіших комплексів d -елементів є ціанідні. Константи стійкості відповідних комплексів ауруму наведені у довіднику:



На підставі наведених даних можна оцінити стандартний потенціал напівреакції



що відповідає умові $c([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = c(\text{CN}^-) = 1$ моль/л. Для визначення концентрації іонів Au^+ за цих умов слід провести розрахунок рівноважного складу системи за відомою схемою:



Спираючись на вираз для константи стійкості комплексу можна записати

$$K_{\text{ст}} = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Au}^+][\text{CN}^-]^2} , \quad 2,0 \cdot 10^{38} = \frac{1 - x}{x \cdot (1 + 2x)^2}$$

При розв'язанні одержаного рівняння можна припустити, що $x \ll 1$ і тоді розв'язанням рівняння

$$2,0 \cdot 10^{38} = \frac{1}{x}$$

буде $x = 5 \cdot 10^{-39}$ і це дорівнює концентрації іонів Au^+ у даному розчині. Отже, $E(\text{Au}^+/\text{Au})$, відповідно до рівняння Нернста, становитиме

$$E(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,68 + 0,059 \lg 5 \cdot 10^{-39} = -0,58 \text{ В}$$

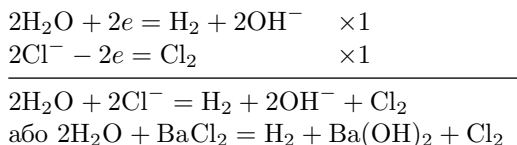
До речі, одержаний потенціал є стандартним для напівреакції (6.1)! Тепер стає зрозумілим, що розчинення золота у водному розчині ціанідів є можливим процесом, а присутність ціаніду пояснюється необхідністю зв'язування іонів Au^+ у стійкий комплекс. Саме так і видобувають золото зі збіднених золотоносних руд. Цікаво також відмітити, що розчинення золота може відбуватися у ціанідному розчині навіть за відсутності кисню, а саме за схемою реакції, де окисником виступає вода:



Провести розрахунок і переконатися у можливості розчинення золота пропонуємо самостійно, взявши в якості катода водневий електрод ($pH = 7$).

Приклад 8. Скільки годин треба проводити електроліз розчину барій хлориду при пропусканні струму силою 50 А, щоб у розчині утворилось 10 кг барій гідроксиду?

Спочатку треба визначитись зі схемою електролізу. З огляду на низький потенціал барію, на катоді буде відновлюватись виключно вода. Тоді як на аноді відбуватиметься окиснення хлорид-іону з виділенням газоподібного хлору:



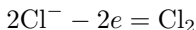
Спираючись на закон Фарадея (4.2), час електролізу можна визначити наступним чином:

$$t = \frac{mF}{M_{\text{екв}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) \cdot I} = \frac{10000 \cdot 96500}{85,5 \cdot 50} = 225731 \text{ с} = 62,7 \text{ год}$$

Тут 85,5 – молярна маса еквівалента $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – є добутком молярної маси барій гідроксиду (171 г/моль) і фактора еквівалентності 1/2 для цієї основи. З результату видно, що для одержання невеликої за промисловими масштабами маси основи треба витратити багато часу. Тому сила струму у промислових електролізерах сягає тисяч амперів при різниці потенціалів кілька вольт.

Приклад 9. При електролізі розчину хлориду металу (II) на аноді виділилося 1120 мл газу (за н.у.), а на катоді – 3,2 г металу. Який це метал?

При електролізі водного розчину хлориду на аноді виділяється хлор за схемою



Кількість електрики, що пройшла крізь електролізер, буде однаковою для катода й анода. За законом Фарадея (4.4) цю кількість електрики можна знайти, спираючись на дані щодо об'єму хлору

$$Q = \frac{VnF}{V_m} = \frac{1,120 \cdot 2 \cdot 96500}{22,4} = 9650 \text{ Кл.}$$

Тепер за рівнянням (4.3) можна визначити молярну масу металу

$$M(M) = \frac{mnF}{Q} = \frac{3,2 \cdot 2 \cdot 96500}{9650} = 64 \text{ г/моль.}$$

Замість молярної маси еквівалента в останній формулі була використана молярна маса та кількість електронів електродного процесу, яка для відновлення металу (II) становить 2. Таким металом є мідь.

Приклад 10. Підберіть матеріал електродів, на яких можна провести електроліз водних розчинів $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та SnSO_4 , а також складіть схеми електролізу. Якою буде тривалість електролізу для розчину бісмут нітрату об'ємом 12 л, якщо початкова концентрація розчину становила 0,35, а кінцева – 0,33 моль/л. Сила струму при електролізі становить 2 А.

З двох зазначених солей $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та SnSO_4 електроліз водного розчину барій нітрату можна здійснити тільки на інертних електродах, оскільки потенціал барію дорівнює $-2,905 \text{ В}$, тобто барій належить до першої групи металів. Тоді схему процесів, які відбуваються при електролізі водного розчину барій нітрату, записують так:

- К: $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, $2\text{OH}^- + \text{Ba}^{2+} = \text{Ba}(\text{OH})_2$
- А: $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, $\text{H}^+ + \text{NO}_3^- = \text{HNO}_3$
- Загалом: $2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\text{HNO}_3$

Зазначимо, що одержати нарізно продукти останньої реакції $\text{Ba}(\text{OH})_2$ і HNO_3 можна лише при розділенні анодного і катодного просторів. При електролізі розчину без діафрагми (чи мембрани) процес зведеться до електролітичного розкладання води.

Електроліз водного розчину станум сульфату можна проводити як на інертних, так і на активних електродах, оскільки електродний потенціал стануму дорівнює $-0,14 \text{ В}$. Процес електролізу водного розчину станум сульфату на інертних електродах можна описати такими рівняннями:

- К: $\begin{cases} 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \\ \text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}, \quad 2\text{OH}^- + \text{Sn}^{2+} = \text{Sn}(\text{OH})_2 \end{cases}$
- А: $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{SO}_4$
- Загалом: $2\text{SnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2 + \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

При електролізі розчину бісмут нітрату процеси на електродах будуть такими:

- К: $\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$
- А: $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, $\text{H}^+ + \text{NO}_3^- = \text{HNO}_3$
- Загалом: $4\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Bi} + 3\text{O}_2 + 12\text{HNO}_3$

Наведене рівняння процесу вказує на причину зменшення концентрації розчину $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: перебіг катодного процесу супроводжується виділенням бісмуту і, як наслідок, зменшенням кількості його солі у розчині. Зазначимо тут, що при електролізі розчину $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ концентрація електроліту буде навпаки збільшуватися, тому що у випадку солі барію перебіг електролізу буде супроводжуватися розкладанням води (зменшенням її кількості у розчині), тоді як кількість солі залишатиметься незмінною.

Кількість $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, що вступив у реакцію, можна знайти так:

$n(\text{солі}) = n_{\text{кінц}} - n_{\text{поч}} = V(c_{\text{кінц}} - c_{\text{поч}}) = 12(0,35 - 0,33) = 0,24$ моль $f_{\text{екв}}(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)$ у реакції електролізу становить $1/3$, адже на виділення 1 моль металічного бісмуту потрібно 3 моль електронів. Тоді

$n_{\text{екв}}(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) = n(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) / f_{\text{екв}}(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) = 0,24 \cdot 3 = 0,72$ моль

Тепер, відповідно до закону Фарадея (4.3) можна визначити час електролізу:

$$t = \frac{n_{\text{екв}}(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) \cdot F}{I \cdot \text{BC}} = \frac{0,72 \cdot 96500}{2 \cdot 1} = 34740 \text{ c}$$

Сталу Фарадея у цьому розрахунку округлили до 96500, а вихід за струмом прийняли за 1, адже інше не було вказано. Для зручності секунди можна перевести у години та хвилини і тоді остаточною відповіддю буде час електролізу 9 годин 39 хвилин.

7. ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОЛІЗУ

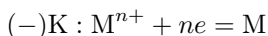
Електроліз є основою багатьох виробничих процесів, широко розповсюджених майже в усіх галузях промисловості. Наприклад, електрохімічна металургія – складова металургійної галузі, що базується на процесах електрохімічного відновлення переважно кольорових металів (мідь, магній, хром, кадмій, титан) із водних розчинів солей або розплавлених солей металів. Метали у таких металургійних процесах виділяються на катоді внаслідок відновлення відповідних іонів.

Приклад жаргівливого застосування електролізу можна знайти на теренах Інтернету. Визначити, був посолений борщ чи ні можна опустивши у нього електроди і подавши постійний струм. Якщо при цьому відчуватиметься запах хлору – борщ був посолений.

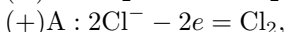
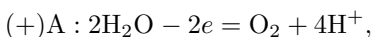
Проте існують і більш специфічні застосування електролізу. Розглянемо основні ідеї найважливіших з них.

7.1. Добування хімічно чистих речовин

Електролізом водних розчинів солей одержують метали Cu, Zn, Cd, Ni та ін. При цьому на катоді відбувається відновлення катіонів металів із розчинів, отриманих при фізичній та хімічній переробці природних руд згідно із загальною схемою:



На аноді виділяється кисень (якщо сировиною є сульфатні руди) або рідше – хлор, якщо електролізу піддають хлориди металів:



Електролізом розплавів сполук одержують Al, Mg, Na, Li, Ca, Be, а також тугоплавкі метали (Mo, Ta, Ti, Zr, V, Nb) та різноманітні сплави (рис. 7.1).

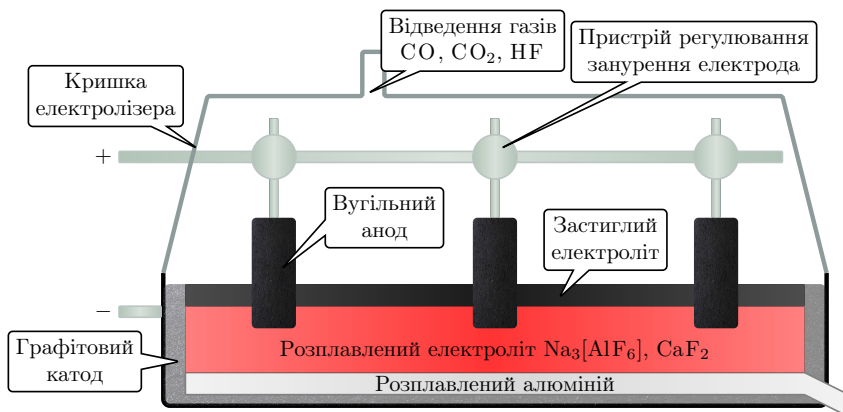


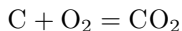
Рисунок 7.1 – Схема електролітичного отримання алюмінію

Алюміній отримують з його оксиду. Сам алюміній легко окиснюється, тому Al₂O₃ важко відновити. У водних розчинах іони Al³⁺ не відновлюються, отже електроліз потрібно проводити у неводному середовищі – розплаві. Але навіть у такому випадку процес ускладнений тим, що температура плавлення Al₂O₃ сягає 2070 °С. У 1886 році Чарльз Холл встановив, що в криоліті Na₃AlF₆ алюміній оксид може бути розчинений при температурі трохи вище 1000 °С. До складу електролізера, який використовується для процесу Холла, входить сталевана ванна, вкрита графітом, який також є катодом. До ванни завантажуються розплавлені Na₃AlF₆ і Al₂O₃. Анодом є вуглецеві

циліндри, глибина занурення яких може регулюватися. Проходження електричного струму силою до 300000 А (при напрузі 5 В) підтримує достатньо високу температуру реакції. Процес електролізу є складним, але наближено його можна надати як комплекс напівреакцій:

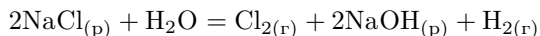
- К: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6e = 2\text{Al} + 3\text{O}^{2-}$
- А: $2\text{O}^{2-} - 4e = \text{O}_2$

Вторинним процесом на аноді є окиснення його матеріалу (вуглецю) киснем, що виділяється внаслідок електролізу:



Оскільки анод витрачається у реакції окислення, його необхідно періодично замінювати.

До найбільш багатотоннажних електролітичних виробництв належить електроліз водного розчину NaCl (рис. 7.2), при якому одержують H_2 на катоді, Cl_2 на аноді та розчин NaOH у катодному просторі електролізера за схемою:



- К: $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- А: $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$

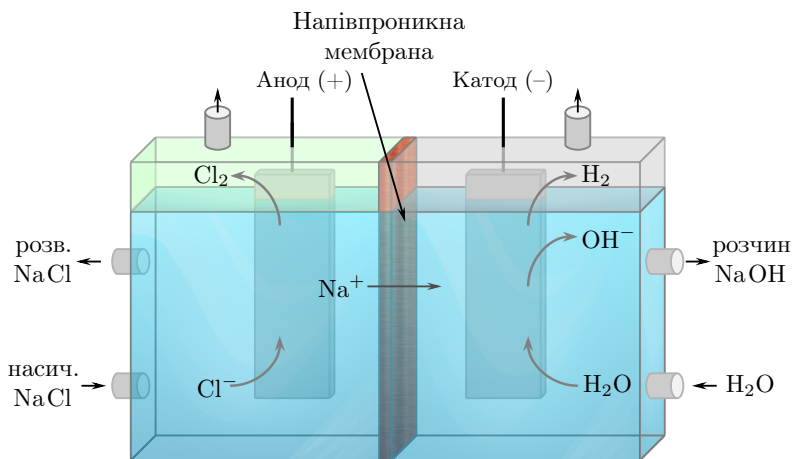


Рисунок 7.2 – Схема електролізу розчину натрій хлориду

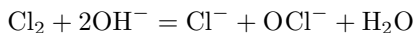
Катодний і анодний простір при електролізі розділені напівпроникною мембраною, що не дозволяє перемішуватися розчинам. Катіонообмінна мембрана не перешкоджає руху катіонів натрію до

катоду, але рух аніонів OH^- через мембрану є неможливим. В анодний простір подається очищений концентрований розчин солі, а у катодний – деіонізована вода. При роботі електролізера в анодному просторі концентрація солі зменшується, накопичуються домішки (NaClO , NaClO_3), тому робочий розчин безперервно виводиться і замінюється свіжим. З катодного простору виводиться розчин лугу. Така схема реалізації процесу дозволяє одержати доволі чисті продукти, а розчин лугу не потребує подальшого концентрування (випаровування).

Крім цих речовин, методом електролізу виробляють:

- F_2 із розплаву NaF ;
- кисень та водень з води (за наявності NaOH або Na_2SO_4);
- MnO_2 із розчину MnSO_4
- деякі органічні сполуки, наприклад, анілін з нітробензену;
- велику кількість окисників, наприклад KMnO_4 , K_2CrO_4 , H_2O_2 .

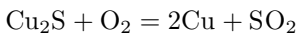
Прикладом останнього типу є одержання NaClO у комірці Хукера. Електролізу піддають 25 %-вий розчин NaCl , а продукти реакції реагують між собою з утворенням гіпохлориту (хлорату I):



7.2. Рафінування (очищення) металів

Цей процес застосовується для одержання високочистих Cu , Ni , Au , Ag , Pb , Sn , Fe . З цією метою пластину із забрудненого металу підключають анодно до джерела постійного електричного струму і поміщають в електролізер, який містить розчин солі цього металу та деякі технологічно необхідні компоненти. Як катод використовують тонкий стрижень із попередньо очищеного металу. Під час пропускання електричного струму відбувається розчинення анода. Метал окиснюється і переходить у розчин у вигляді катіонів, які переміщуються до катода і розряджаються на ньому, утворюючи компактний осад чистого металу. Домішки, що містились у забрудненому металі, частково випадають з аноду у вигляді шламу (якщо їх потенціал має більш додатне значення порівняно з основним металом), а частково розчиняються (якщо їх потенціал має більш від'ємне значення, ніж основний метал) і переходять у електроліт, звідки їх періодично вилучають спеціальними методами.

Найчастіше електролітичному рафінуванню піддають мідь. Спочатку її одержують хімічним шляхом при обпалюванні купрум (I) сульфідом Cu_2S :



Така мідь називається губчастою, її чистота не перевищує 99 % і містить домішки Fe, Zn, Au, Ag. Деякі домішки помітно знижують електричну провідність металічної міді. Тому губчасту мідь розміщують в електролізері та підключають до анода джерела постійного електричного струму (рис. 7.3), а тонкі листи попередньо очищеної міді відіграють роль катода. Електролітом є водний розчин, що містить суміш H_2SO_4 і CuSO_4 . При пропусканні електричного струму мідний анод розчиняється, а чиста мідь осаджується на катоді:

- А: $\text{Cu} - 2e = \text{Cu}^{2+}$
- К: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$

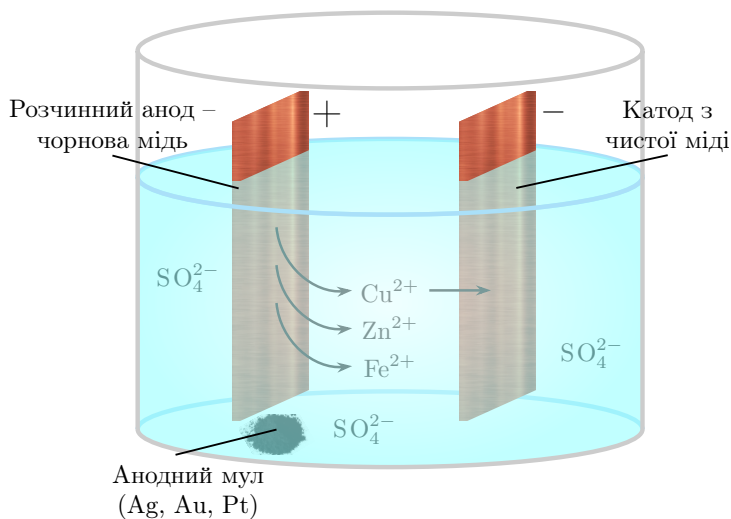


Рисунок 7.3 – Електролітичне рафінування міді

Деякі домішки (Zn і Fe), що окиснюються легше, ніж Cu, разом з міддю розчиняються на аноді. Оскільки вони відновлюються важче, ніж Cu, то регулюючи напругу в ланцюгу можна уникнути їх осадження на катоді. Інші домішки (Ag і Au), які окиснюються важче за Cu, не розчиняються, але у міру розчинення анода вони скупчуються на дні електролізера у вигляді анодного мулу, який періодично вилучають і переробляють окремо. Анодний мул є джерелом добування золота і срібла. Електролітична мідь містить до 99,95 % основного металу.

Електролітичне рафінування дозволяє одержувати метали з дуже низьким вмістом домішок (0,02 – 0,005 %). При утилізації анодного

шламу добувають Au, Ag, Se, Te, а з рідкого електроліту – Ni, Fe, Zn та інші активні метали. Це значною мірою виправдовує великі витрати електроенергії на процес рафінування.

7.3. Гальваностегія

Гальваностегією називають електролітичний процес нанесення покриттів одного металу іншим, більш стійким у механічному і хімічному відношенні. Гальванічними називають одержані за допомогою електролізу металеві покриття товщиною 1 – 100 мкм на поверхні певного виробу чи деталі. Для цього придатні усі метали, які здатні виділятися на катоді.

Покриття наносять при електролізі розчинів солей з використанням розчинного анода (нікелювання, кадміювання, цинкування, покриття оловом, сріблення) чи з використанням інертного анода (золочення, хромування). До золочення чи сріблення звичайно звертаються для покращення зовнішнього вигляду металевих виробів, а до нанесення металів, що виявляють стійкість до дії окисників (хром, нікель) - при необхідності зберігання металу від окиснення і надання йому додаткової міцності. Виріб, на який наноситься гальванічне покриття, завжди є катодом. Його попередньо очищують, полірують, знежирюють і занурюють в електролізер як катод. Електролітом беруть розчин солі того металу, яким здійснюється покриття, а анодом – пластину з того ж металу. Для досягнення більш рівномірної покривної плівки виріб поміщають між двома анодними пластинами.

Гальванічні покриття мають різні призначення: захист від корозії (покриття з Zn, Cd, Sn); захисно-декоративні функції (Ni, Cr, Au, Ag); підвищення електричної провідності (Cu, Ag, Au); збільшення стійкості до зношування (Cr, Rh, Pd); одержання магнітних плівок (сплави Ni-Co, Ni-Fe); покращення відбивальних властивостей поверхні (Ag, Rh, Pd, Cr); зменшення коефіцієнта тертя (Pb, Cr, Sr, Ir); покращення здатності до паяння (Sn, Pb).

При електроосажденні металів на структуру осаду впливає ряд факторів: природа і склад електроліту, концентрація компонентів в розчині, катодна густина струму, температура, перемішування електроліту та ін. Крім того, значний вплив на якість покриття, у ряді випадків, мають добавки – поверхнево активні речовини (ПАВ). Зовнішнім проявом їхньої дії є зміна структури осадів, які набувають більш дрібнокристалічної будови та стають блискучими.

7.4. Гальванопластика

Гальванопластика – це процес одержання точних металевих копій з рельєфних поверхонь методом катодного електроосадження. За допомогою гальванопластики виготовляють копії монет, медалей, барельєфів, матриць для пресування різних виробів (ювелірних прикрас, скульптур, гравюр) і тиснення шкіри та паперу, а також відбитки радіотехнічних схем, друкарські кліше та інші предмети складної конфігурації.

Спосіб відрізняється виключно високою точністю відтворювання рельєфу виробу. Для одержання копій спочатку роблять зліпки деталі з пластичного матеріалу (наприклад, з воску), покривають зліпок графітовим пилом для надання йому електропровідності, а потім занурюють в електролізер як катод і нарощують на ньому шар металу необхідної товщини. Наприкінці при нагріванні зліпку розтоплюють віск. Таким чином, гальванопластика принципово не відрізняється від гальваностегії.

7.5. Розмірна обробка металів

Електрохімічна анодна обробка металів – електролітичний метод формування виробів складної конфігурації із твердих та тугоплавких металів, які важко піддаються механічній обробці. Метод використовується для оброблення лопатей турбін, штампів, прес-форм, одержання отворів і порожнин, для фрезування, гостріння та шліфування деталей, заточування інструментів.

При електрохімічній обробці та ділянка деталі, що підлягає видаленню, відіграє роль анода і розчиняється при проходженні електричного струму (рис. 7.4). До негативного полюса джерела струму підключають катод, на якому виділяється водень. Між електродами зберігається невеликий зазор, для чого у міру розчинення анода катод автоматично переміщується. Мала відстань між електродами (до 0,1 мм) і використання електроліту з високою електричною провідністю (розчини NaCl, NaNO₃, NaOH) забезпечують високу швидкість процесу завдяки значній густині струму.

У зазор між електродами через порожнину всередині катода під тиском (10⁶ Па) подається електроліт, який проходить по міжелектродному простору і примусово виносить звідти продукти анодного розчинення і газоподібні продукти катодної реакції. Надзвичайно швидкий рух електроліту дозволяє знизити поляризацію та запобігти

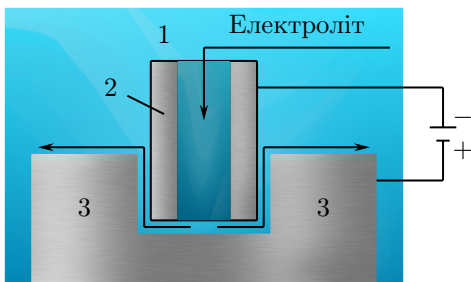


Рисунок 7.4 – Схема електрохімічної обробки металів: 1 – розчин електроліту; 2 – катод (інструмент); 3 – анод (виріб)

пасивації та перегріванню анода. Розмір і форма катода (інструмента) зумовлюють одержання виробу бажаної конфігурації.

7.6. Анодне окисдування

За звичайних умов поверхня деяких металів вкрита оксидною плівкою. Внаслідок незначної товщини і низької механічної міцності плівки не захищають метал від корозійних руйнувань при експлуатації виробів в агресивних середовищах.

Достатньо простим і надійним способом захисту таких металів, як алюміній і його сплави, титан, магній, мідь, срібло, а також гальванічних покриттів цинком та кадмієм від корозії є процес електрохімічного окисдування. Одержанні у такий спосіб оксидні плівки надають металу значний спектр різноманітних властивостей, таких як захисні, декоративні, діелектричні, каталітичні та інші.

Як приклад можна привести метали (титан, ніобій, тантал), які мають оксидні плівки з різним забарвленням. Чим вище напруга, тим сильніший струм протікає через зразок і тим товстіша оксидна плівка утворюється на поверхні.

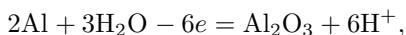
Отримані при електрохімічному окисдуванні анодні оксидні плівки (АОП) (Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Al_2O_3) мають різне призначення, але частіше їх використовують як діелектрики в оксидних (електролітичних) конденсаторах.

Анодне окисдування або анодування найчастіше застосовується для обробки Mg, Al, Ti та сплавів на їх основі. Оксидна плівка може утворювати забарвлені шари внаслідок інтерференції світла на ній, причому колір плівки залежатиме від її товщини (рис. 7.5).



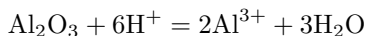
Рисунок 7.5 – Зовнішній вигляд оксидованого титану з плівкою різної товщини

У цьому методі деталь відіграє роль анода, а роль катода – свинець чи будь-який метал, що не взаємодіє з електролітом. Як електроліт використовують розчин сульфатної, ортофосфатної, хроматної, боратної або щавлевої кислот. При анодуванні на катоді виділяється H_2 , а на аноді спостерігається складний процес. На прикладі алюмінію цей процес можна виразити сумарним рівнянням



яке відбиває розчинення аноду (Al) та формування оксидного шару.

Поряд з утворенням оксиду відбувається його часткове розчинення у кислоті:



Внаслідок цього плівка набуває поруватості, іони алюмінію проникають через пори і процес нарощування плівки продовжується. Оксидна плівка має дуже цінні якості. Вона тверда, а завдяки малим розмірам пор легко просочується різними речовинами, які можуть підвищувати корозійну стійкість поверхні, стійкість до зношування або електричний опір (до 10^{14} Ом·см).

7.7. Хемотроніка

Хемотроніка (або інакше – молекулярна електроніка) – використання електрохімічних процесів для хімічного перетворення інформації. Точність відтворення електрохімічних законів, зручність

вимірювання та перетворення електричних величин дозволяє застосовувати електрохімічні явища для побудови спеціальних приладів – хемотронів. Їх робота базується на виникненні поляризації і зміні маси (об'єму) речовини при пропусканні електричного струму через систему електроліт-метал, а також на електрокінетичних явищах, зумовлених змінюванням поверхневого натягу на межі метал-електроліт залежно від величини потенціалу.

Найпростіший хемотронний прилад (рис. 7.6) являє собою мініатюрну скляну чи пластмасову ампулу, заповнену розчином електроліту із зануреними електродами, природа, кількість і конфігурація яких залежать від призначення хемотрона. Як електроліт застосовують водні розчини кислот, солей і основ, до яких додають різні модифікатори (наприклад, органічні розчинники – для розширення діапазону робочих температур до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Перспективним є використання твердих електролітів з аномально високою йонною провідністю. Електроди виготовляють з Pt, Ag, Al, Zn чи їх сплавів; часто використовують ртутні електроди (Hg).



Рисунок 7.6 – Електрохімічний інтегратор дискретної дії

Хемотрони використовують як датчики механічних, акустичних і сейсмічних коливань, оптичних модуляторів, підсилювачів, випрямлячів, реле часу, генераторів струму і напруги, запам'ятовуючих та інтегруючих елементів інформаційно-обчислювальних комплексів.

7.8. Електрофорез

Явище *переміщення заряджених частинок дисперсної фази у рідкому або газоподібному середовищі під дією зовнішнього електричного поля* називають електрофорезом. За допомогою електрофорезу вдається покривати дрібними частинками поверхню, забезпечуючи глибоке проникнення у заглиблення та пори. Електрофорез застосовують з лікувальною метою у фізіотерапії: лікарські засоби, що при розчиненні та дисоціації утворюють іони, здатні проникати крізь шкіру під дією електричного струму. В хімічній промисловості метод використовується з метою осадження димів і туманів, для вивчення складу розчинів тощо.

8. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

8.1. Підготовчі операції перед проведенням дослідів

Якість гальванічних покриттів та деякі експлуатаційні характеристики виробу значною мірою залежать від способу та ретельності попередньої обробки поверхні. Підготовку поверхні зразків, які використовуються у дослідях, проводять за загальноприйнятою методикою. Для усунення зовнішніх дефектів та зменшення шорсткості поверхні проводять механічну обробку наждачним папером різного класу зерніння (початкове грубим, кінцеве – папером з найменшим зерном). З метою найбільш повного видалення слідів жирових забруднень різної природи та покращення змочування металу електролітом зразки витримують у розчині NaOH (15 г/л) впродовж 5–10 хвилин та ретельно промивають. Завершальні операції – травлення в суміші кислот (500 г/л H_2SO_4 + 650 г/л HNO_3 + 5 г/л NaCl), промивання у дистильованій воді та сушка фільтрувальним папером.

Для приготування робочих розчинів використовують реактиви марки не нижче «чистий для аналізу» – ч.д.а. Розраховану масу реактивів розчиняють окремо в невеликій кількості дистильованої води, після чого розчини зливають при перемішуванні.

Всі електронні засоби вимірювання, які використовуються при проведенні дослідів, повіряють для підтвердження відповідності встановленим технічним вимогам для даного виду приладів.

Перевіряють якість контактів між дротами та приладами і у разі необхідності зачищають місце контакту наждачним папером.

При проведенні процесу електролізу застосовують стаціонарний струм від джерела постійного струму.

По закінченні часу електролізу зразки промивають та сушать фільтрувальним папером.

Мета роботи – ознайомлення з процесами, що перебігають при роботі хімічних джерел струму (гальванічних елементів) та електролізі водних розчинів електролітів.

8.2. Гальванічний елемент

Дослід 1. Дослідження залежності електрорушійної сили (ЕРС) гальванічного елемента від концентрації розчину електроліту.

Реактиви та обладнання. Цифровий вольтметр; хімічні склянки на 50 мл; мірні циліндри; мідна та цинкова пластини; електролітичний місток; 1 М розчини $ZnSO_4$ та $CuSO_4$.

Дослід виконують наступним чином.

1. Нарізно в дві склянки наливають 1 М розчини солей купрум(II) та цинку, розміщують в них відповідні електроди та з'єднують розчини сольовим містком.

2. Перевіряють правильність збору мідно-цинкового гальванічного елемента (елемента Данієля-Якобі) відповідно конструкції, представленої на рисунку 3.1.

3. Підключають у зовнішній ланцюг вольтметр. Вимірюють ЕРС цього елемента.

4. Готують розведені розчини сульфату міді. Для цього мірним циліндром відбирають 10 мл 1 М $CuSO_4$, переносять в чисту склянку та додають 90 мл води. Таким чином одержують 0,1 М розчин. Аналогічно шляхом розведення готують ще два розчини купрум(II) сульфату концентрацією 0,01 М та 0,001 М. Вимірюють ЕРС елементів, складених з 0,1 М розчину купрум(II) сульфату та 1 М розчину сульфату цинку; з 0,01 М розчину купрум(II) сульфату та 1 М розчину сульфату цинку; з 0,001 М розчину $CuSO_4$ та 1 М розчину сульфату цинку.

Результати та їх аналіз.

1. Складають схему гальванічного елемента. Вказують катод та анод, їх заряди, напрямок руху електронів у зовнішньому ланцюзі та іонів у розчині. Записують рівняння електродних процесів.

2. Фіксують в таблиці 8.1 значення ЕРС, виміряні за допомогою вольтметра, для чотирьох гальванічних елементів з різною концентрацією розчину купрум(II) сульфату.

3. Розраховують електродні потенціали мідного електрода з урахуванням розведення електроліту за рівнянням Нернста (2.3) та зна-

Таблиця 8.1 – Результати експерименту у досліді 1

$[\text{Me}^{2+}]$, моль/л		$E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}$, В		ЕРС, В		ε , %
$[\text{Cu}^{2+}]$	$[\text{Zn}^{2+}]$	Cu^{2+}/Cu	Zn^{2+}/Zn	$\Delta E_{\text{розр}}$	$\Delta E_{\text{експ}}$	
0,001	1,0		-0,76			
0,01	1,0		-0,76			
0,1	1,0		-0,76			
1,0	1,0	+0,34	-0,76	1,10		

чення ЕРС складених гальванічних елементів. Результати заносять в таблицю 8.1: розраховані потенціали E , виміряні ($\Delta E_{\text{експ}}$) та розраховані ($\Delta E_{\text{розр}}$) значення ЕРС.

4. Розраховують відносну похибку експерименту за формулою $\varepsilon = |(\text{ЕРС}_{\text{експ}} - \text{ЕРС}_{\text{розр}})/\text{ЕРС}_{\text{розр}}| \cdot 100\%$.

5. Формулюють висновок, щодо впливу зміни концентрації електроліту на значення електродного потенціалу металу та ЕРС.

Дослід 2. Дослідження впливу комплексоутворення на ЕРС гальванічного елемента.

Реактиви та обладнання. Цифровий вольтметр; хімічні склянки на 50 мл; мідна та цинкова пластини; сольовий місток; 1 М розчини ZnSO_4 та CuSO_4 ; 1,5 М розчин NH_4OH .

Дослід виконують наступним чином.

1. У дві склянки нарізно наливають 1 М розчини солей купруму та цинку, в яких розміщують відповідні мідний та цинковий електроди. Розчини з'єднують сольовим містком.

2. За допомогою підключеного у зовнішній ланцюг вольтметра вимірюють електрорушійну силу одержаного гальванічного елемента.

3. До склянки з цинк сульфатом додають розчин амоніаку, перемішують вміст склянки до розчинення осаду і вимірюють ЕРС. Далі так само додають розчин NH_4OH до склянки з розчином CuSO_4 , після чого вимірюють ЕРС.

Результати та їх аналіз.

1. Фіксують в табл. 8.2 значення ЕРС, виміряні за допомогою вольтметра, для трьох досліджених гальванічних елементів.

2. Записують рівняння реакцій, які відбулися при додаванні розчину амоніаку у розчини солей.

3. Вказують як змінились значення електрорушійної сили при появі у розчинах нових іонів. Що стало причиною таких змін? Записують схему кожного гальванічного елемента, з урахуванням складу розчинів.

8.3. Електроліз

Дослід 3. Кольорове анодування титану.

Реактиви та обладнання. Джерело постійного електричного струму, зокрема Б5-45; титанова пластина; дріт з нержавіючої сталі; хімічна склянка на 50 мл; штатив з тримачами; 0,5 М розчин натрій дифосфату $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Дослід виконують наступним чином.

1. Проводять операції з підготовки поверхні електродів за методикою, представленою у розділі 8.1.

2. Заливають розчин натрій дифосфату у хімічну склянку та занурюють у нього підготовлений зразок титанової пластини, з'єднаний з позитивним полюсом джерела постійного струму, та дріт з нержавіючої сталі, підключений до негативного полюсу.

3. Задають на приладі граничну силу струму 14 мА. Встановлюють початкову напругу 10 В, вмикають джерело постійного струму. Після 1–3 хвилин електролізу вимикають струм та фіксують колір титанової пластини. Підвищують напругу на приладі до 20 В, після 1–3 хвилин проведення процесу вимикають струм та відмічають зміну забарвлення аноду.

Результати та їх аналіз.

1. Занотовують у лабораторному журналі зміну кольору плівки та напругу, при якій вона була сформована. Як впливає зміна напруги на характеристики плівки?

2. Записують рівняння катодного і анодного процесів, що перебігають при анодуванні титану. Який газ виділяється у процесі електролізу?

Таблиця 8.2 – Результати експерименту, проведеного у досліді 2.

Склад розчину анодного простору	Склад розчину катодного простору	Значення ЕРС, В
1 М ZnSO_4	1 М CuSO_4	
1 М ZnSO_4	1 М $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$	
1 М $\text{ZnSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$	1 М $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$	

Дослід 4. Електроліз розчину калій йодиду.

Реактиви та обладнання. Джерело постійного електричного струму, зокрема Б4-45; електроди з графіту; скляна паличка; електрохімічний електролізер U-подібної форми; штатив з тримачами; розчин KI; розчин фенолфталеїну.

Дослід виконують наступним чином.

1. Закріплюють електролізер на штативі. Наповнюють U-подібну комірку розчином калій йодиду та додають в одно коліно декілька крапель фенолфталеїну.

2. Встановлюють в обидва коліна електролізера графітові електроди. Електрод, який занурюють у розчин з додаванням фенолфталеїну, з'єднують з негативним полюсом джерела постійного струму, а інший – з позитивним.

3. Задають на приладі верхню межу напруги 29 В. Пропускають через розчин електричний струм силою 55 мА і відмічають з часом зміну забарвлення розчинів в обох колінах електролізера.

Результати та їх аналіз.

1. Записують рівняння катодного і анодного процесів, що перебігають при електролізі розчину KI. Які продукти утворилися в катодному та анодному просторі після завершення процесу електролізу?

2. Фіксують у лабораторному журналі зміну кольору розчинів в обох колінах електролізера та причину виникнення цих змін. Чому на катоді не виділяється металевий калій?

Дослід 5. Електроліз розчину купрум (II) сульфату.

Реактиви та обладнання. Джерело постійного електричного струму; електроди з графіту; електрохімічний електролізер U-подібної форми; штатив з тримачами; електроліт міднення (200 г/л CuSO_4 + 50 г/л H_2SO_4).

Дослід виконують наступним чином.

1. Закріплюють електролізер на штативі. Наповнюють U-подібну комірку електролітом міднення.

2. Визначають площу електрода, який буде вкрито міддю та обчислюють силу струму, виходячи з того, що робоча густина струму має складати 2 А/дм². Розраховане значення сили струму виставляють на приладі та задають верхню межу напруги 29 В.

3. Встановлюють в обидва коліна електролізера графітові електроди та з'єднують їх з джерелом постійного струму.

4. Проводять електроліз впродовж 1–3 хвилин за кімнатної температури.

5. По проходженні заданого часу вимикають прилад, зразок виймають з розчину та оцінюють його вигляд та якість отриманого мідного покриття.

6. Після візуальної оцінки електрод знову занурюють у розчин і змінюють полярність підключення електродів до позитивного та негативного полюсів. Вмикають джерело струму у тому ж самому режимі на 1–3 хвилини.

7. По закінченні заданого часу вимикають прилад та відмічають зміни, які відбулися на поверхні зразків.

Результати та їх аналіз.

1. Аналізують процеси, які відбуваються на електродах. Записують рівняння катодного і анодного процесів, що протікають при електролізі з інертними електродами в електроліті міднення. Який газ виділяється на аноді?

2. Пояснюють процеси, які відбуваються при зміні полюсів електродів. Інертний чи розчинний анод використовувався у досліді?

Дослід 6. Електрохімічне осадження покриттів з Cu та Ni.

Реактиви та обладнання. Джерело постійного електричного струму; сталеві пластини (марки Ст. 3); мідна пластина; нікелева пластина; хімічні склянки на 50 мл; штатив з тримачами; електроліт міднення ($200 \text{ г/л CuSO}_4 + 50 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$); сульфатний електроліт нікелювання ($180 \text{ г/л NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 50 \text{ г/л Na}_2\text{SO}_4 + 20 \text{ г/л H}_3\text{BO}_3 + 5 \text{ г/л NaCl}$).

Дослід виконують наступним чином.

1. Електроліт міднення заливають у склянку та занурюють мідну пластину, приєднану до позитивного полюсу джерела струму.

2. Визначають площу сталевого електрода, який буде вкрито міддю. Обчислюють силу струму, виходячи з того, що робоча густина струму складає $2 - 2,5 \text{ А/дм}^2$. Розраховане значення сили струму фіксують на приладі та задають на верхню межу напруги 29 В.

3. Вмикають джерело постійного струму та занурюють сталевий електрод в електроліт під струмом.

4. Через дві хвилини струм вимикають, виймають катод та фіксують зміни на поверхні зразка.

5. У склянку наливають сульфатний електроліт нікелювання та занурюють в нього нікелеву пластину, приєднану до позитивного

полюсу джерела струму, та сталеву пластину з мідним покриттям, приєднану до негативного полюсу джерела струму.

6. Виставляють силу струму, якій відповідає густині струму 4 A/дм^2 . Час електролізу 10 хвилин.

7. По закінченні заданого часу вимикають прилад та відмічають зміни, які відбулися на поверхні сталевого зразку.

Результати та їх аналіз.

1. Аналізують процеси, які відбуваються на електродах. Записують рівняння катодного і анодного процесів, що протікають при електролізі з розчинним анодом в електроліті міднення та нікелювання.

2. Пояснюють чому при нікелюванні виділяється газ, а при мідненні газовиділення відсутнє. На яку характеристику впливає сумісне виділення металу та газу при електролізі? Чому занурення сталевого електрода в електроліт необхідно проводити тільки під струмом?

Дослід 7. Визначення сталої Фарадея

Електролізер.

Для цього дослідів використовуємо апарат Гофмана – скляний електролізер для отримання газів із скляною лійкою для заливання електроліту (рис. 8.1).

Лійку-накопичувач 1 під'єднано до нижньої точки U-подібної скляної трубки 2 за допомогою гнучкої трубки 3. Гази, що виділяються на електродах 4 та 5 електролізеру, не змішуються. Вони накопичуються окремо під закритими кранами 6.

На вертикальні ділянки U-подібної трубки нанесено шкали (у мілілітрах) і, таким чином, вони є також газовими бюретками. В процесі збирання газів електроліт виконує роль затворної рідини. Гази, які виділяються, витискують його у скляну заливну лійку-накопичувач 1, яка завжди має бути під'єднана до прибору та знаходитися зверху в спеціальному тримачі.

У катодній частині прибору розташовано катод 4 із срібла або нержавіючої сталі, який на час електролізу під'єднують до негативного полюсу джерела живлення. Анодна частина має анод 5 із платини або також із нержавіючої сталі.

Склад електроліту вибирається із двох найкращих за електричною провідністю – 30 % розчин сульфатної кислоти або 18 % розчин натрій гідроксиду. Розчин кислоти дозволяється використовувати для платинового аноду. Гнучка трубка 3 у цьому випадку має бути гумо-

вою. Розчин лугу необхідно застосовувати для аноду із нержавіючої сталі, але тут треба мати силіконову гнучку трубку.

Хід досліду. До початку досліду бажано протягом півгодини витримати ємність з електролітом та сам електролізер в лабораторії, на тому робочому місці, де буде проводитися дослід. На робочому місці також має бути ртутний термометр із ціною поділки 0,1 °С.

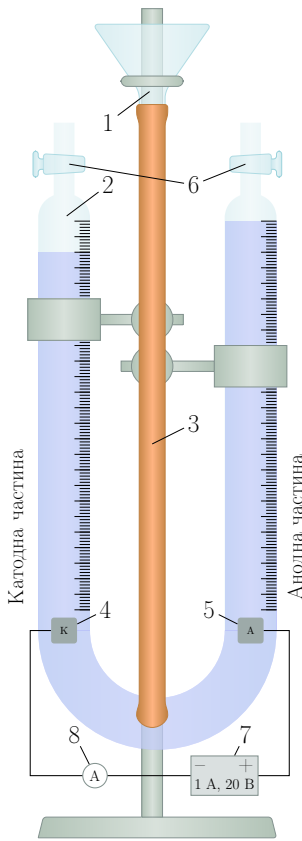


Рисунок 8.1 –
Електролізер для
визначення сталої Фарадея

Короткочасним включенням джерела переконаються в протіканні відповідного струму (за амперметром), а по кількості бульбашок газів (яких?) – у вірному під'єднанні електродів. Після усунення не-

У чистий електролізер із змащеними та відкритими кранами 6 заливають вибраний електроліт через скляну лійку таким чином, щоб рівень розчину став ледь вище пробок кранів. Уся U-подібна трубка має бути повністю заповнена електролітом.

Треба переконатися у відсутності бульбашок повітря у будь-якої частині U-подібної трубки. Якщо вони є, треба легким постукуванням вимусити їх піднятися до відкритих кранів та видалити через них в атмосферу. Після цього крани закривають.

Заповнений прилад під'єднують (із правильною полярністю, **срібний електрод ні в якому разі не має бути анодом!**) до джерела постійного струму 7 послідовно з амперметром (якщо його немає у складі джерела). Джерело має забезпечувати напругу не менше 20 В та стабілізацію струму електролізу. Струм електролізу вибирається таким чином, щоб густина струму на найменшому за площею електроді не перевищувала 0,5 А/см². На практиці для зручності подальших розрахунків звичайно встановлюють струм 1 А.

Перед початком досліду записують значення температури в приміщенні за термометром на робочому місці та атмосферний тиск за барометром у лабораторії.

доліків, якщо вони є, включають джерело на такий час, щоб газ, що виділяється, заповнили верхні частини U-подібної трубки. Рівень електроліту у катодній та анодній частині при цьому має знизитися до градуйованої частини трубки для початку відліку, як це показано на рис. 8.1.

Для перевірки герметичності електролізера знімають з тримача лійку-накопичувач 1, опускають її на гнучкій трубці 3 якомога нижче (*не розливаючи електроліту*) та тримають у такому положенні біля 30 с. При цьому слідкують за рівнями електроліту у катодній та анодній частинах прибору. За цей час вони не повинні опуститися нижче ані на найменшу поділку шкали.

Якщо прибор є герметичним, за шкалами вимірюють рівень електроліту в катодній та анодній частині. Для цього по черзі підводять лійку-накопичувач до катодної та анодної частини прибору таким чином, щоб рівні електроліту у воронці та трубці збіглися, та записують за шкалою положення нижньої точки меніску рідини у трубці. Це гарантує, що тиск газу у трубці на момент вимірювання буде дорівнювати атмосферному. Після вимірювань повертають лійку 1 в тримач.

Для вимірювання часу електролізу використовують секундомір та запускають його одночасно із включенням джерела живлення. У процесі електролізу контролюють незмінність струму та слідкують за рівнем електроліту в катодній частині прибору. При струмі біля 1 А дослід звичайно займає від 7 до 10 хвилин в залежності від об'єму газових бюреток приладу.

Джерело струму треба вимкнути одночасно із зупинкою секундоміру, коли рівень електроліту в катодній частині буде на 1,5 – 2 мл вище, ніж найнижча поділка шкали. Після вимкнення струму треба зачекати 2 – 3 хвилини, поки останні бульбашки газів не відділяться від електродів та не впливуть на поверхню рідини. Якщо бульбашки залишаються на поверхні електрода або трубки і після очікування, треба обережним постукуванням вимусити їх відділитися. В електроліті не має залишатися жодної бульбашки у будь-якому місці прибору.

Вимірювання рівня електроліту після досліду треба проводити у такий самий спосіб, як і після першого включення струму. Після вимірювання крани 6 по черзі обережно відкривають, випускаючи газ до атмосфери. Для продовження експерименту електролізер знову заповнюють електролітом, який знаходиться у лійці-накопичувачі.

Таблиця 8.3 – Результати експерименту

№	Сила струму I , А	Час електролізу τ , с	Рівень електроліту у катодній частині, мл		Рівень електроліту в анодній частині, мл		Температура t , °С	Атмосферний тиск P , мм. рт. ст.
			до досліду, $V_1(к)$	після досліду, $V_2(к)$	до досліду, $V_1(а)$	після досліду, $V_2(а)$		

Дослід проводять тричі, повторюючи усі виміри. Результати всіх трьох дослідів записують у відповідності до табл. 8.3.

Після всіх вимірювань електроліт зливають з прибору через воронку-накопичувач 1 при відкритих кранах 6. Електролізер миють, кілька разів заливаючи та зливаючи дистильовану воду.

Обробка результатів експерименту.

1. Обчислюють об'єми газів, що виділилися, за різницею між вимірами рівня електроліту до та після досліду:

$$V(\text{H}_2) = V_2(к) - V_1(к);$$

$$V(\text{O}_2) = V_2(а) - V_1(а).$$

2. Приводять об'єми кожного з газів до нормальних умов (н.у.) з використанням об'єднаного газового закону з урахуванням тиску пари над розчином електроліту:

$$V_0 = \frac{(P - h)T_0}{P_0T} V, \text{ де}$$

V – об'єм відповідного газу, знайдений в попередньому пункті, мл;

V_0 – об'єм газу, приведений до нормальних умов;

P_0 – атмосферний тиск на рівні моря, дорівнює 760 мм. рт. ст.;

P – атмосферний тиск під час досліду, мм. рт. ст.;

T_0 – температура за н. у., дорівнює 273,15 К;

T – температура в лабораторії під час досліду, К: $T = t + 273,15$;

h – тиск насиченої водяної пари над розчином електроліту.

Тиск водяної пари залежить тільки від температури і вибирається в залежності від того, який саме електроліт було використано. Для 30 % сульфатної кислоти його знаходять за формулою

$$h = 10^{8,864 - 2271/T}.$$

Для 18 % розчину натрій гідроксиду формула буде іншою:

$$h = 750,062 \times 10^{35,783 - 3385,3/T - 11,035 \lg T + 0,004216T}$$

3. Визначають сталу Фарадея за формулою:

$$F = V_m I \tau / (V_0 n), \text{ де}$$

V_m – молярний об'єм газу за н.у., дорівнює 22410 мл/моль;

V_0 – об'єм газу, приведений до н.у. у попередньому пункті;

I – сила струму при електролізі, А;

τ – час електролізу, с;

n – кількість переданих електронів, вона відома із рівняння відповідного електродного процесу.

Усі розрахунки роблять окремо для кожного з трьох дослідів. Оскільки під час електролізу завжди виділяються два гази, одержують, таким чином, шість приблизних значень сталої Фарадея. Середнє арифметичне \bar{F} від них (із видаленням можливих грубих промахів) і буде результатом лабораторної роботи.

Для оцінки точності виконання роботи розраховують відносну похибку у відсотках:

$$\varepsilon = \frac{\bar{F} - 96485}{96485} \cdot 100 \%,$$

де 96485 Кл/моль – це довідкове значення сталої Фарадея.

9. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИКОНАННЯ

9.1. Питання для самоконтролю

1. Які ознаки притаманні електрохімічній системі?
2. Які треба здійснити дії, щоб звичайну окисно-відновну реакцію зробити електрохімічною?
3. Чому лужні та лужно-земельні метали не використовують як електроди при електролізі водних розчинів?
4. Як змінюються маси анода і катода при розряді хімічного джерела струму? Чим визначається ресурс ХДС?
5. Які спільні ознаки та відміни притаманні електродам, які застосовують як катода у ХДС та при електролізі?
6. Яку характеристику металу беруть до уваги при формуванні з нього електрода для ХДС?
7. Які метали треба взяти як електроди для створення ХДС з максимальною електрорушійною силою?
8. Чому покриття металами, що розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів до Гідрогену, мають пори? Який процес викликає це явище?
9. В чому полягає різниця між анодними процесами, що перебігають на поверхні електродів з платини та плюмбуму?
10. Відомо, що алюміній є хімічно стійким у нейтральному середовищі. Чому захисні покриття алюмінієм не наносять електрохімічним способом з водних розчинів? Які процеси перебігають на електродах при електролізі розчину алюмінію хлориду?
11. Покриття якими металами, що нанесені електрохімічним способом, не мають пор? Чому?

9.2. Питання та вправи для контролю

Завдання 1. Складіть схему хімічного джерела струму з електродів, наведених у вашому варіанті табл. 9.1. За допомогою рівнянь реакцій опишіть процеси, що відбуваються на електродах та сумарний процес у ХДС. Визначте стандартну ЕРС складеного ХДС, а також ЕРС з урахуванням концентрацій іонів.

Таблиця 9.1 – Варіанти завдань

Вар.	Електроди	$c(M^{n+})$, моль/л	Вар.	Електроди	$c(M^{n+})$, моль/л
1	Cd ²⁺ /Cd Cu ²⁺ /Cu	0,01 0,001	9	Fe ²⁺ /Fe Hg ²⁺ /Hg	10 ⁻³ 10 ⁻⁵
2	Pb ²⁺ /Pb Zn ²⁺ /Zn	10 ⁻² 10 ⁻³	10	Cr ³⁺ /Cr Cd ²⁺ /Cd	10 ⁻³ 1,0
3	Mg ²⁺ /Mg Ag ⁺ /Ag	10 ⁻⁴ 10 ⁻²	11	Pb ²⁺ /Pb Bi ³⁺ /Bi	10 ⁻¹ 10 ⁻³
4	Fe ²⁺ /Fe Mg ²⁺ /Mg	10 ⁻² 10 ⁻⁴	12	Cd ²⁺ /Cd Zn ²⁺ /Zn	0,01 0,1
5	Ag ⁺ /Ag Cu ²⁺ /Cu	10 ⁻³ 10 ⁻²	13	Sn ²⁺ /Sn Cr ³⁺ /Cr	10 ⁻² 10 ⁻¹
6	Ni ²⁺ /Ni Mg ²⁺ /Mg	10 ⁻⁴ 10 ⁻¹	14	Bi ³⁺ /Bi Pb ²⁺ /Pb	10 ⁻⁵ 10 ⁻²
7	Cr ³⁺ /Cr Sn ²⁺ /Sn	10 ⁻² 10 ⁻³	15	Fe ²⁺ /Fe Cu ²⁺ /Cu	10 ⁻⁴ 0,01
8	Hg ²⁺ /Hg Bi ³⁺ /Bi	0,001 10 ⁻⁴	16	Ni ²⁺ /Ni Mg ²⁺ /Mg	10 ⁻¹ 10 ⁻³

Завдання 2. Запишіть рівняння реакцій, що відповідають встановленню рівноваг на електродах, описаних у вашому варіанті табл. 9.2. Визначте потенціал кожного електрода за вказаним значенням рН, якщо концентрації інших частинок становлять 0,01 моль/л. Вкажіть напрямок перебігу сумарної реакції у ХДС та запишіть рівняння можливої ОВР.

Таблиця 9.2 – Варіанти завдань

Вар.	Електроди	pH	Вар.	Електроди	pH
1	HClO/HCl K ₂ Cr ₂ O ₇ /CrCl ₃	1	9	PbO ₂ /Pb ²⁺ MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	3
2	[Zn(OH) ₄] ²⁻ /Zn Cl ₂ /Cl ⁻	12	10	NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻ IO ₃ ⁻ /I ₂	7
3	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ I ₂ /I ⁻	7	11	P/PH ₃ Zn ²⁺ /Zn	1
4	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺ SO ₄ ²⁻ /SO ₃ ²⁻	2	12	Br ₂ /Br ⁻ SnO ₂ /Sn	10
5	H ₂ O ₂ /H ₂ O H ₂ S/SO ₄ ²⁻	4	13	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ SO ₄ ²⁻ /SO ₃ ²⁻	5
6	Ag ⁺ /Ag NO ₃ ⁻ /NO ₂	1	14	PbO ₂ /Pb ²⁺ O ₂ /H ₂ O ₂	6
7	SO ₃ ²⁻ /S S/S ²⁻	11	15	IO ₃ ⁻ /I ₂ I ₂ /I ⁻	3
8	Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺ NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻	2	16	O ₂ /H ₂ O ₂ MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	7

Завдання 3. Підберіть Red/Ох електроди для отримання газу, складіть схему електролізу водних розчинів та визначте параметри, що відсутні у вашому варіанті табл. 9.3

Таблиця 9.3 – Варіанти завдань

Вар.	Газ	Об'єм газу, м ³	Електроліт	Сила струму, А	Час електролізу, год	BC, %
1	O ₂	?	Ca(NO ₃) ₂	9000	7,5	100
2	H ₂	4,1	Na ₂ SO ₄	2000	5,0	?
3	Cl ₂	?	NaCl	10000	2,0	95
4	O ₂	6,7	KNO ₃	?	8,0	100
5	H ₂	?	LiOH	3000	10,0	100
6	Cl ₂	6,0	BaCl ₂	3700	4,0	?

Продовження табл. 9.3

Вар.	Газ	Об'єм газу, м ³	Електроліт	Сила струму, А	Час електrolізу, год	BC, %
7	O ₂	3,0	NaOH	5000	?	100
8	H ₂	8,8	LiCl	?	3,5	100
9	Cl ₂	7,0	BaCl ₂	8000	?	95
10	H ₂	5,2	K ₂ S	?	6,0	95
11	Cl ₂	7,0	BaCl ₂	8000	?	95
12	O ₂	?	MgSO ₄	3500	2,5	100
13	H ₂	?	KOH	4200	5	100
14	Cl ₂	5,2	CaCl ₂	7000	?	97
15	O ₂	12,4	CuSO ₄	?	4	100
16	Cl ₂	3,8	NaCl	2300	4	?

Завдання 4. Підберіть основний компонент електроліту та анод для нанесення покриття металом (табл. 9.4), складіть схему електролізу та визначте параметри, що відсутні у вашому варіанті табл. 9.4.

Таблиця 9.4 – Варіанти завдань

Вар.	Метал покриття	Густина металу ρ , г/см ³	Товщина покриття δ , мкм	Густина струму j , А/дм ²	Час електrolізу, хвилин	BC, %
1	Ni	8,90	?	1,5	20	85
2	Cd	8,64	7	?	18	60
3	Sn	7,30	9	2,0	10	?
4	Fe	7,87	15	20,0	?	90
5	Cr	7,19	?	8,0	20	15
6	Cu	8,96	3	?	9	100
7	Zn	7,13	12	2,5	21	?
8	Ag	10,50	?	0,8	3	100
9	Au	19,40	1	?	10	100
10	Cd	8,64	6	1,8	?	70

Продовження табл. 9.4

Вар.	Метал покриття	Густина металу ρ , г/см ³	Товщина покриття δ , мкм	Густина струму j , А/дм ²	Час електролізу, хвилин	ВС, %
11	Fe	7,87	?	25,0	15	85
12	Cr	7,19	3	6,0	10	?
13	Cu	8,96	5	1,0	?	100
14	Co	8,84	4	?	15	97
15	Zn	7,13	?	1,8	27	80
16	Sn	7,30	8	1,5	?	85

Завдання 5. Надайте відповідь на теоретичне питання вашого варіанта табл. 9.5.

Таблиця 9.5 – Варіанти завдань

Вар.	Питання
1	Відомо, що алюміній є хімічно стійким у нейтральному середовищі. Чому захисні покриття алюмінієм не наносять електрохімічним способом з водних розчинів? Які процеси перебігають на електродах при електролізі розчину алюмінію хлориду?
2	Алюміній отримують шляхом електролізу глинозему в розплавленому кріоліті. Опишіть процес електролізу і розрахуйте масу глинозему та кількість електрики, необхідної для виробництва 1 кг алюмінію, якщо вихід за струмом становить 60%.
3	F ₂ отримують електролізом розплаву KHF ₂ . Поясніть, чому для процесу не використовується розчин? Наведіть схеми електродних процесів та загальне рівняння електролізу.
4	У лабораторіях кисень часто отримують електролізом водного розчину NaOH або Na ₂ SO ₄ за допомогою залізних, нікелевих або платинових електродів. Чому для електролізу не використовують чисту воду? Яка роль електроліту в цьому процесі? Наведіть схеми електродних процесів і рівняння загального процесу електролізу.

Продовження табл. 9.5

Вар.	Питання
5	Чому покриття металами, що розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів до водню, мають пори? Який процес викликає це явище?
6	Металічний кальцій отримують електролізом розплавленого хлориду кальцію. Чому не проводиться електроліз розчину CaCl_2 ? Яку масу хлористого кальцію витрачають для отримання 1 кг кальцію, якщо вихід продукту становить 95%?
7	Наведіть схеми електродних процесів, які відбуваються при електролітичному виробництві хрому з водних розчинів $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Який побічний процес знижує поточний ККД і вихід хрому при цьому методі?
8	Проведено два експерименти з електролізу розчину Ag_2SO_4 . У першому анод виготовлявся з платини, а в другому – зі срібла. В обох дослідах електроліз проводився протягом 5 годин при струмі 40 А. Які процеси відбувалися при електролізі і які кількісні результати були отримані?
9	З якою метою і як проводиться гальванічне сріблення металевих виробів? Чому в даному випадку використовується розчин не аргентум нітрату, а ціанідних комплексних сполук срібла? Срібло виділяється на катоді чи на аноді?
10	Які сполуки використовуються в срібно-цинковій акумуляторній батареї, які реакції відбуваються при її заряді і розряді? В яких галузях техніки використовують ці акумулятори?
11	Які з електролітів з можуть бути використані для отримання кисню шляхом електролізу: HF , H_2SO_4 , NaCl , KOH , Na_3PO_4 ? Відповідь аргументуйте схемами електродних процесів.
12	У чому полягає різниця між анодними процесами, що перебігають на поверхні електродів з платини та свинцю?
13	Розчин містить іони Pb^{2+} і Fe^{2+} . Як зміняться вихідні концентрації іонів після додавання у розчин певної кількості металічних заліза та свинцю? Яка реакція при цьому відбувається?

Продовження табл. 9.5

Вар.	Питання
14	Якою є послідовність виділення продуктів відновлення на катоді при електролізі водного розчину з рН = 3, що містить солі Cu^{2+} , Zn^{2+} та Al^{3+} с молярною концентрацією 1 моль/л? Відповідь аргументуйте та наведіть схеми катодних реакцій.
15	Які треба здійснити дії, щоб звичайну окисно-відновну реакцію зробити електрохімічною?
16	Опишіть умови проведення у гальванічному елементі реакції $\text{Ni} + 2\text{HNO}_3 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2$.

Список літератури

1. Electrochemical processes and systems: application for tutors / M. Ved' [et al.] Kharkiv : NTU «KhPI», 2018. 112 p.
2. Петрушина Г.О. Електрохімія: навч. посіб. Дніпро: Пороги, 2018. 84 с.
3. Миронюк І. Ф., Микитин І. М. Електрохімія та її практичні аспекти: навч. посіб. Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2016. 174 с.
4. Білий О. В. Електрохімія : навч. посіб. Черкаси, 2013. 78 с.
5. Кислова О. В., Макеєва І. С. Основи електрохімії : навч. посіб. Київ, 2017. 128 с.

Додаток А

Стандартні окисно-відновні потенціали деяких металів

Метал	E° , В	Метал	E° , В	Метал	E° , В	Метал	E° , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Al ³⁺ /Al	-1,663	Co ²⁺ /Co	-0,277	Tc ²⁺ /Tc	0,400
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Zr ⁴⁺ /Zr	-1,529	Ni ²⁺ /Ni	-0,250	Co ³⁺ /Co	0,400
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Ti ²⁺ /Ti	-1,210	In ⁺ /In	-0,250	Ru ²⁺ /Ru	0,450
K ⁺ /K	-2,922	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 ⁺ /H ₂	0,000	Ag ⁺ /Ag	0,779
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

Зміст

Вступ	3
1. Основні визначення	4
2. Електродні рівноваги	5
3. Хімічні джерела струму	10
4. Електрохімічні реактори	13
5. Електрохімічні пристрої	19
5.1. Акумулятори	19
5.2. Паливний елемент	23
6. Приклади розв'язання завдань	24
7. Використання електролізу	33
7.1. Добування хімічно чистих речовин	34
7.2. Рафінування (очищення) металів	36
7.3. Гальваностегія	38
7.4. Гальванопластика	39
7.5. Розмірна обробка металів	39
7.6. Аодне оксидування	40
7.7. Хемотроніка	41
7.8. Електрофорез	43
8. Експериментальна частина	43
8.1. Підготовчі операції перед проведенням дослідів.	43
8.2. Гальванічний елемент	44
8.3. Електроліз	46
9. Завдання для самостійного виконання	54
9.1. Питання для самоконтролю	54
9.2. Питання та вправи для контролю	55
Додаток А. Стандартні окисно-відновні потенціали деяких металів у водних розчинах	62

Навчальне видання

ВОЛОБУЄВ Максим Миколайович
ВЕДЬ Марина Віталіївна
КОРОГОДСЬКА Алла Миколаївна
СТЕПАНОВА Ірина Ігорівна
ПРОСКУРІНА Валерія Олегівна
КРАМАРЕНКО Андрій Вікторович
ШКОЛЬНІКОВА Тетяна Василівна

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ТА СИСТЕМИ

Навчально-методичний посібник
для студентів хіміко-технологічних спеціальностей
денної та заочної форм навчання

Відповідальний за випуск проф. Булавін В.І.
Роботу до друку рекомендував проф. Пітак Я.М.

В авторській редакції

План 2023 р., поз. 86

Підп. до друку .

Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 10.

Видавничий центр НТУ «ХП».

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК No 5478 від 21.08.2017 р.
61002, Харків, вул. Кирпичова, 2

Електронне видання