

С.Г. Шейко, М.П. Міхєєва

ЕЛЕКТРОХІМІЯ

*Рекомендовано Міністерством освіти
і науки, молоді та спорту України*

Навчальний посібник для студентів
вищих технічних навчальних закладів

**Донецьк
Видавництво «Ноулідж»
Донецьке відділення
2013**

УДК 541.1
ББК 24.57
Ш 39

*Гриф надано Міністерством освіти і
науки, молоді та спорту України
(Прот. від 15 травня 2012 р. № 1/11 –6777)*

Рецензенти: д-р хім. наук, проф. Є.І. Гетьман (Донецький національний університет), д-р хім. наук, проф. О.Ф. Дмитрук (Донецький національний університет економіки і торгівлі ім. М. Туган-Барановського)

Шейко С.Г.

Ш 39 Електрохімія: [навчальний посібник] / С.Г. Шейко, М.П. Міхєєва; Донец. нац. техн. ун-т. – Донецьк: Вид-во «Ноулідж», 2013. – 226 с.

ISBN 978-617-579-231-5

У посібнику докладно викладено блок знань «електрохімія» з курсу загальної хімії. Значна увага приділена розкриттю фізичного змісту явищ, що відбуваються на межі поділу фаз «електронний провідник – іонний провідник», а також кількісному їх описанню. Розглянуті термодинамічні й кінетичні аспекти цих явищ. Описано будову та роботу гальванічного елемента, а також електролізера. Висвітлено сучасний стан теорії електрохімічної корозії. Наведено приклади використання електрохімічних знань у різних галузях промисловості й у техніці. Викладені також теми курсу загальної хімії «Розчини електролітів», «Окисно-відновні реакції в розчинах», «Еквіваленти. Закон еквівалентів», що необхідні для засвоєння основ електрохімії. Наводяться приклади розв'язання задач.

УДК 541.1
ББК 24.57

ISBN 978-617-579-231-5

©Шейко С.Г., Міхєєва М.П., 2013

ЗМІСТ

Вступ.....	7
1. Предмет і зміст електрохімії.....	9
2. Розчини електролітів.....	11
2.1. Сучасний стан теорії електролітичної дисоціації.....	11
2.1.1. Основні положення теорії електролітичної дисоціації Арреніуса.....	11
2.1.2. Причина електролітичної дисоціації.....	13
2.1.3. Механізми електролітичної дисоціації.....	14
2.1.4. Термодинаміка розчинення електролітів.....	15
2.1.5. Вплив розчинника на електролітичну дисоціацію.....	16
2.1.6. Сильні і слабкі електроліти.....	19
2.1.7. Складання рівнянь електролітичної дисоціації.....	20
2.1.8. Кількісні характеристики електролітичної дисоціації.....	20
2.1.9. Ізотонічний коефіцієнт.....	26
2.1.10. Методи визначення ступеня дисоціації.....	29
2.2. Іонообмінні реакції між електролітами в розчинах.....	30
2.3. Активність. Іонна сила розчину.....	33
2.4. Термодинамічна теорія розчинів сильних електролітів.....	36
2.5. Електростатична теорія розчинів сильних електролітів.....	41
2.6. Малорозчинні електроліти. Добуток розчинності.....	45
2.7. Електропровідність розчинів електролітів.....	50
<i>Контрольні завдання.....</i>	<i>56</i>
3. Окисно-відновні реакції в розчинах.....	59
3.1. Електронна теорія окисно-відновних реакцій.....	59
3.2. Поняття про електрод і електродний потенціал.....	61
3.3. Рівняння Нернста.....	65
3.4. Типи ОВ-електродів і їх ОВ-потенціали.....	67
3.5. Аналіз властивостей ОВ-систем за значеннями їх ОВ-потенціалів.....	73
3.6. Напрямок самочинного перебігу окисно-відновних реакцій.....	74

3.7. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій методом іонно-електронного балансу.....	76
<i>Контрольні завдання</i>	80
4. Хімічний еквівалент речовини. Закон еквівалентів.....	83
4.1. Поняття про еквівалент, еквівалентне число й фактор еквівалентності...	83
4.2. Визначення еквівалентів речовин у кислотно-основних і іонообмінних реакціях.....	84
4.3. Визначення еквівалентів речовин у окисно-відновних реакціях.....	87
4.4. Кількісні характеристики еквівалентів. Закон еквівалентів.....	88
<i>Контрольні завдання</i>	90
5. Закони електрохімії (закони Фарадея).....	92
<i>Контрольні завдання</i>	95
6. Кінетика електродних реакцій.....	97
6.1. Поняття про швидкість електродної реакції.....	97
6.2. Струм обміну.....	98
6.3. Поляризація електродів і поляризаційні криві.....	99
6.4. Дифузійна поляризація.....	102
6.5. Електрохімічна поляризація.....	103
7. Гальванічні елементи.....	107
7.1. Будова гальванічного елемента.....	107
7.2. Робота гальванічного елемента.....	108
7.3. Електрорушійна сила гальванічного елемента.....	114
7.4. Залежність електрорушійної сили від концентрації учасників електродних реакцій.....	116
7.5. Термодинаміка гальванічного елемента.....	120
7.6. Причини розходження між електрорушійною силою елемента і його напругою.....	127
7.7. Основні характеристики гальванічного елемента.....	128
7.8. Сучасні гальванічні елементи.....	131

7.8.1. Елементи з водними розчинами електролітів.....	133
7.8.2. Елементи з неводними розчинами електролітів.....	135
7.8.3. Елементи з твердими електролітами.....	136
<i>Контрольні завдання.....</i>	<i>136</i>
8. Електроліз.....	140
8.1. Загальна характеристика електролізу.....	140
8.2. Напруга розкладання й напруга електролізу.....	142
8.3. Електрохімічна умова перебігу катодних процесів.....	144
8.4. Послідовність перебігу катодних процесів.....	145
8.5. Електрохімічна умова перебігу анодних процесів.....	149
8.6. Послідовність перебігу анодних процесів.....	150
8.6.1. Послідовність перебігу процесів на нерозчинних анодах.....	150
8.6.2. Послідовність перебігу процесів на розчинних анодах.....	153
8.7. Вихід за струмом.....	153
8.8. Приклади електролізу.....	154
<i>Контрольні завдання.....</i>	<i>156</i>
9. Електрохімічна корозія.....	159
9.1. Теорія локальних елементів.....	159
9.2. Типи корозійних елементів і причини їх виникнення.....	163
9.3. Кінетична теорія електрохімічної корозії.....	167
9.3.1. Корозійний потенціал і струм корозії.....	167
9.3.2. Кінетичне рівняння корозійного процесу.....	171
9.4. Корозійні діаграми окремих випадків корозії.....	173
9.5. Діаграма Пурбе для системи «Метал – корозійне середовище».....	181
9.6. Термодинамічна й електрохімічна умови перебігу електрохімічної корозії.....	182
9.7. Механізм корозії під дією блукаючих струмів.....	183
9.8. Електрохімічні методи захисту від корозії.....	185
9.9. Металеві захисні покриття й електрохімічні процеси, що перебігають	

при їх порушенні.....	188
<i>Контрольні завдання.....</i>	<i>189</i>
10. Використання електрохімічних технологій.....	191
10.1. Електрохімія й енергетика.....	191
10.2. Електрохімія й металургія.....	194
10.3. Електрохімія й обчислювальна техніка та автоматика.....	196
10.4. Електрохімія й машинобудування.....	203
10.5. Електрохімія й корозійні процеси.....	205
10.6. Електрохімія й геологія.....	206
10.7. Електрохімія й екологія.....	206
Додатки.....	212
Література.....	220
Іменний покажчик.....	223
Предметний покажчик.....	224

ВСТУП

У міру проникнення науки углиб матерії відбувалася зміна природничо-наукових уявлень про навколишній світ: механічна картина світу змінилася на електромагнітну, потім на квантово-хвильову. Відповідні процеси відбуваються в промисловості: на зміну механічним технологіям приходять більш прогресивні, які засновані на знаннях більш високого рівня. Характер технології є одним з показників ступеня використання людиною наукових досягнень.

До прогресивних відносяться електрохімічні технології в промисловості й електрохімічні прилади в техніці – хемітрони, робота яких заснована на електрохімічних явищах. У сучасному матеріальному виробництві електрохімічні технології використовуються в енергетиці, хімічній промисловості, металургії, машинобудуванні й для захисту металів від корозії. У майбутньому роль електрохімічних виробництв, наприклад, електрохімічної енергетики, значно зросте.

На основі електрохімічних явищ створені такі методи дослідження й аналізу, як кулонометрія, полярографія, кондуктометрія, потенціометрія, які, зокрема, використовуються для розв'язання екологічних проблем.

Головною структурною одиницею продуктивних сил сучасного суспільства є інженер. Він переносить наукові знання з теоретичної області в практичну (промисловість, техніку), створює й використовує нові технології й нову техніку. Для опанування електрохімічних технологій інженер повинен знати основи теоретичної електрохімії, яка викладається в технічних університетах у курсі загальної хімії. Майбутньому інженеру необхідне детальне вивчення основних понять електрохімії, розуміння явищ, що відбуваються на межі поділу „електронний провідник – іонний провідник” у стані рівноваги (у відсутності електричного струму) і в нерівноважному стані (при проходженні електричного струму), термодинамічних і кінетичних умов перебігу електрохімічних процесів, а також законів електрохімії.

Майбутні інженери також повинні бути знайомі з будовою і принципом роботи електрохімічних приладів, таких, як хемітрони, хімічні джерела

електричного струму (гальванічні елементи, електричні акумулятори, паливні елементи), електролізери.

Інженер будь-якого фаху повинен розуміти механізми перебігу корозійних процесів з метою захисту металів, оскільки останні й сплави на їх основі залишаються головними конструкційними матеріалами нашого часу.

Урахування зростаючої ролі електрохімічних знань у науково-технічному прогресі приводить до висновку про необхідність поглибленого вивчення електрохімії в курсі загальної хімії студентами нехімічних інженерних спеціальностей. В умовах скорочення числа годин, які відводяться на вивчення хімії в технічних університетах, це можливо в процесі самостійної роботи студентів.

Підготовка та випуск цього навчального посібника орієнтовано на формування у майбутніх інженерів професійно значущих знань, на активізацію самостійної творчої роботи студентів при вивченні електрохімії в курсі загальної хімії. Цьому сприятимуть також деякі нові методичні підходи, які використовуються авторами при викладанні теоретичного матеріалу та розв'язуванні задач, чисельні приклади вправ для засвоєння теоретичних положень і розв'язання задач, а також контрольні завдання для самоконтролю.

1. ПРЕДМЕТ І ЗМІСТ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Електрохімія – це наука, яка вивчає процеси, що перебігають на межі поділу фаз „іонний провідник – електронний провідник”. Ці процеси супроводжуються переносом іонів або електронів через межу поділу фаз. По суті вони є окисненням та відновленням. При поєднанні окиснення на одній межі поділу фаз з відновленням на іншій має місце окисно-відновна реакція (ОВР). При перебігу ОВР у таких умовах відбувається безпосереднє перетворення хімічної енергії в електричну або електричної в хімічну, іноді хімічної енергії в теплову (в корозійних процесах). Такі ОВР називаються *електрохімічними реакціями*. Електрохімія також вивчає властивості розчинів електролітів – іонних провідників на межі поділу фаз.

Відомо, що енергетичним ефектом хімічних реакцій є теплова енергія, яка дорівнює різниці між енергіями розриву хімічних зв'язків у вихідних речовинах і утворення їх у продуктах. Причини різного прояву енергетичних ефектів хімічних і електрохімічних реакцій обумовлені особливостями їх перебігу.

Хімічні реакції (ОВР)

1. Безпосередній контакт реагуючих речовин (окисника й відновника).

2. Шлях електронів малий у порівнянні з розмірами атомів.

3. Хаотичні зіткнення окисника й відновника і неспрямовані електронні переходи.

Електрохімічні реакції

1. Відсутність безпосереднього контакту окисника й відновника, перебіг реакції між ними забезпечується здійсненням окиснення й відновлення на різних межах поділу фаз, з'єднаних металевим провідником.

2. Шлях електронів великий у порівнянні з розмірами атомів.

3. Спрямоване переміщення електронів від відновника до окисника по металевому провіднику.

Електрохімічні реакції перебігають в електрохімічних системах (рис.1.1). Найбільш важливою частиною будь-якої електрохімічної системи є два електроди,

кожний з яких складається з електронного провідника, що контактує з іонним провідником. Один з електродів називається анодом, другий – катодом.

Електрохімічна система, яка виробляє електричну енергію за рахунок хімічних реакцій (ОВР), що перебігають на електродах, називається хімічним джерелом струму (гальванічним елементом, акумулятором або паливним елементом) (рис.1.1 а).

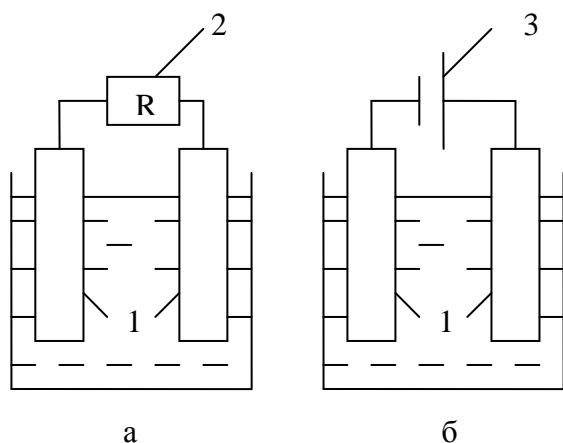


Рис. 1.1 Електрохімічні системи: а) гальванічний елемент; б) електролізер: 1 – електроди, 2 – опір, 3 – джерело електричної енергії

Електрохімічна система, на електродах якої відбуваються хімічні перетворення за рахунок зовнішньої електричної енергії, називається електролізером (рис.1.1 б).

Вищевикладене свідчить про те, що будь-яка електрохімічна система уявляє собою конструктивно оформлене електричне коло, яке складається з послідовно з'єднаних електронних і іонних провідників.

2. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Характерною особливістю розчинів електролітів є наявність в них іонів, які обумовлюють електропровідність цих розчинів. Першою кількісною теорією розчинів електролітів була теорія електролітичної дисоціації шведського вченого С. Арреніуса. Він працював над її створенням в 1883 - 1887 рр. За розробку теорії електролітичної дисоціації С. Арреніус отримав Нобелівську премію в 1903 р.

2.1. Сучасний стан теорії електролітичної дисоціації

Початок розвитку теорії електролітичної дисоціації було покладено в роботах російських учених В.О. Кістяківського (1888 - 1890 рр.) і І.О. Каблукова (1891 р.), які усунули деякі недоліки теорії Арреніуса. При використанні цієї теорії вченими була встановлена її застосовність тільки для розбавлених розчинів слабких електролітів. У подальшому властивості розчинів сильних електролітів були пояснені в електростатичній теорії сильних електролітів П. Дебая й Е. Хюккеля, теорії асоціації іонів Н. Бьєррума, теорії електропровідності П. Дебая й Л. Онсагера.

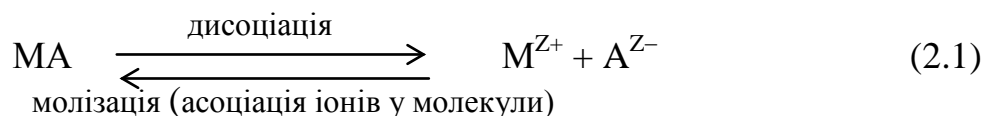
2.1.1. Основні положення теорії електролітичної дисоціації Арреніуса

1. Деякі речовини, які називаються *електролітами*, при розчиненні у воді розпадаються на іони. Розпад речовин на іони відбувається незалежно від того, пропускається через розчин електричний струм чи ні.* Електролітами є кислоти, основи і солі. Процес розпаду речовини на іони при розчиненні у воді називається *електролітичною дисоціацією*.

2. Електролітичній дисоціації піддається тільки певна частина молекул електроліту. *Ступінь дисоціації* (доля молекул, що розпалися на іони) залежить від природи і концентрації розчиненої речовини, а також температури.

3. Електролітична дисоціація – процес оборотний:

* Прибалтійський фізик і хімік Т. Гротгус (1805 р.) у своїй теорії електролізу висловив думку, що в розчині під дією електричного струму розчинена речовина розпадається на протилежно заряджені частинки. Пізніше М. Фарадей (1833 р.) назвав ці частинки іонами (від грец. „іон” – той, що йде). Він також вважав, що іони з'являються в розчині при проходженні струму через нього. Припущення про те, що молекули вже при розчиненні розпадаються на іони, висловлювали Т. Гротгус (1817 р.), німецький учений Р. Клаузіус (1857 р.), петербурзький професор Р.Е. Ленц (1878 р.), київський учений М.М. Каяндер (1881 р.) - учень Д.І. Менделєєва. Подібні висловлення залишалися припущеннями до створення теорії електролітичної дисоціації.

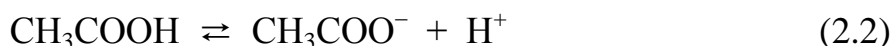


У розчині електроліту встановлюється динамічна рівновага між молекулами й іонами.

4. Електропровідність розчину електроліту пропорційна числу іонів у ньому.

Центральним положенням теорії електролітичної дисоціації є визнання виникнення іонів у розчині при розчиненні електроліту.

Арреніус виходив з фізичної теорії розчинів. Він уважав, що іони в розчині залишаються вільними, тобто розглядав розчини електролітів як механічну суміш молекул і іонів розчиненої речовини і молекул розчинника. Відповідно до теорії Арреніуса рівняння електролітичної дисоціації оцтової кислоти у водному розчині записується так:



З погляду теорії Арреніуса всі загальні властивості кислот обумовлені наявністю в їх розчинах іонів Гідрогену H^+ . *Кислота* – це електроліт, який дисоціює в розчині з утворенням одного виду катіонів – іонів Гідрогену. Саме ці іони є носіями кислотних властивостей розчинів. Всі загальні властивості основ обумовлюються наявністю в розчинах гідроксид-іонів OH^- , які є носіями основних властивостей. *Основа* – це електроліт, який дисоціює в розчині з утворенням одного виду аніонів – гідроксид-іонів.

На підставі теорії електролітичної дисоціації були пояснені деякі дослідні дані, що здавалися аномальними. Голландським ученим Я. Вант-Гоффом (1886 р.) були виявлені значні розходження колігативних властивостей (осмотичний тиск, зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином, підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання) розчинів електролітів і неелектролітів однакової концентрації. Для оцінки міри відхилення Вант-Гофф запровадив поправочний множник, який був названий *ізотонічним коефіцієнтом* і позначений i . Його фізичний зміст став зрозумілим тільки після створення теорії електролітичної дисоціації. Колігативні властивості розчинів електролітів перевищують відповідні

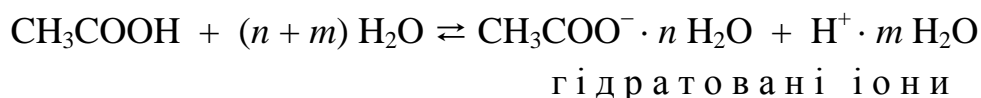
властивості розчинів неелектролітів в i раз. Причина в тому, що число частинок у розчині електроліту в i разів більше, ніж у розчині неелектроліту тієї ж концентрації.

Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса не відразу одержала визнання. Заперечення, які висувалися проти неї, були такими: не вказані причина дисоціації електролітів на іони і джерело енергії для розриву хімічних зв'язків. Процес дисоціації вимагає витрати енергії, яка часто вимірюється сотнями кДж/моль, що значно більше, ніж середня енергія теплового руху частинок.

2.1.2. Причина електролітичної дисоціації

Д.І. Менделєєв вказував, що причиною недоліків теорії електролітичної дисоціації Арреніуса є ігнорування хімічної взаємодії розчиненої речовини з розчинником. Використовуючи експериментальні дані, він довів наявність у розчинах певних хімічних сполук, які утворюються з розчиненої речовини і розчинника, і стверджував, що розчинення – хімічний процес. Взаємодію розчиненої речовини з водою (розчинником) учений назвав *гідратацією*, а продукти цієї реакції – *гідратами*.

І.О. Каблуков на основі гідратної теорії Д.І. Менделєєва пояснив утворення іонів як результат взаємодії електроліту з водою і стверджував, що «вода, розкладаючи молекули розчиненого тіла, входить з іонами в нестійкі сполуки». Ці сполуки називаються *гідратованими* іонами. За фізико-хімічною теорією розчинів І.О. Каблукова рівняння дисоціації оцтової кислоти повинне бути записане так:



І.О. Каблуков застосував термін «*сольватація*» для опису взаємодії між розчиненою речовиною і неводними розчинниками. Продукти цієї взаємодії він назвав *сольватами*. Його трактування електролітичної дисоціації є загально прийнятим у теперішній час, але допускається електролітичну дисоціацію записувати спрощено у виді рівняння (2.2).

Таким чином, причиною електролітичної дисоціації є хімічна взаємодія електроліту з розчинником.

2.1.3. Механізми електролітичної дисоціації

Відповідно до сучасної теорії розчинів електролітична дисоціація може перебігати за двома основними механізмами. Перший з них реалізується при розчиненні іонних кристалів солей і лугів, другий – при розчиненні речовин, що складаються з полярних молекул, наприклад, таких газів, як галогеноводні. Зазначимо, що розчинення останніх супроводжується утворенням галогеноводневих кислот.

При розчиненні іонного кристала, зокрема, хлориду Натрію, виникає іон – дипольна взаємодія між іонами солі (Na^+ й Cl^-), розташованими на поверхні кристала, і полярними молекулами води – диполями* (рис. 2.1).

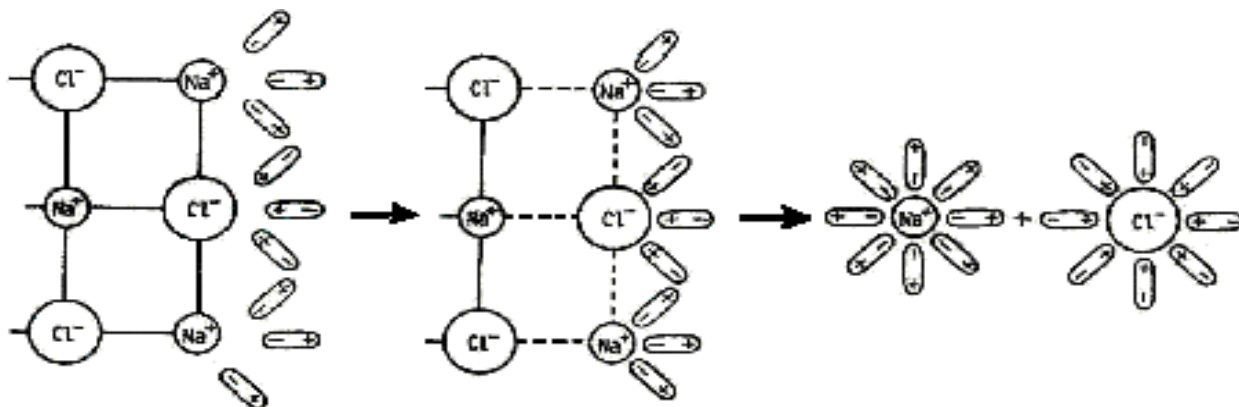


Рис. 2.1 Механізм дисоціації іонного кристала у воді

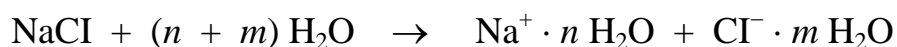
Катіон Na^+ притягує до себе негативний полюс, а аніон Cl^- – позитивний полюс диполя води. Навколо кожного іона поверхневого шару кристала утворюється оболонка з молекул води. Але не тільки іони притягують до себе молекули розчинника, з такою ж силою диполі води притягують іони. Це приводить до послаблення іонного зв'язку в поверхневому шарі кристала і до виникнення хімічних зв'язків іонів з молекулами розчинника, тобто до посилення гідратації. У процесі теплового руху молекули води зіштовхуються з гідратованими іонами, що знаходяться на поверхні кристала. Цих поштовхів разом з тепловими коливаннями іонів у кристалі виявляється досить для відділення гідратованих іонів від кристала і переходу їх у розчин.

У часи Арреніуса електролітичну дисоціацію розуміли, як розпад розчиненої

* Диполь (від грец. di- приставка, що означає двічі, подвійний, і polos – полюс) електричний - сукупність двох рівних за абсолютною величиною різноименних точкових зарядів, що перебувають на деякій відстані друг від друга.

речовини на іони незалежно від типу хімічного зв'язку в ній.

У сучасній теорії розчинів *електролітичною дисоціацією* називають розпад (роз'єднання) іонного кристала на іони під дією розчинника, наприклад:



При розчиненні речовин з полярним ковалентним зв'язком (наприклад, газоподібних галогеноводнів) процесу дисоціації (2) передує іонізація (1) (рис. 2.2). Під *іонізацією* розуміють процес перетворення полярної молекули під дією розчинника в «іонну молекулу».

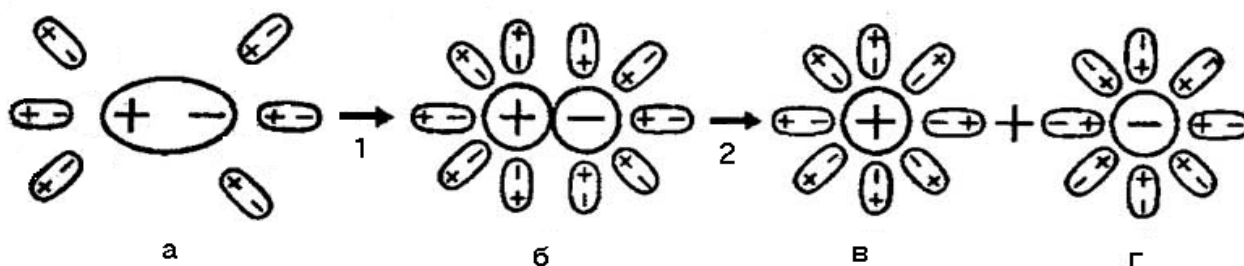


Рис. 2.2 Механізм дисоціації полярної молекули в воді

За рахунок диполь - дипольної взаємодії полярна молекула розчиненого електроліту притягує до себе полярні молекули розчинника (рис.2.2 а). Під впливом диполів розчинника відстань між полюсами позитивної й негативної електрики в молекулі електроліту збільшується, що приводить до перетворення ковалентного полярного зв'язку в іонний (рис.2.2 б). Така поляризація зв'язку в молекулі розчиненого електроліту в поєднанні з безперервним тепловим рухом навколишніх молекул розчинника приводить до її розпаду на гідратовані іони (рис.2.2 в і 2.2 г).

2.1.4. Термодинаміка розчинення електролітів

З'ясуємо джерело енергії для розриву хімічних зв'язків при електролітичній дисоціації. Відповідно до закону Гесса ентальпія розчинення обумовлена ентальпійними внесками всіх стадій процесу. Основні з них – руйнування іонної кристалічної решітки (ендотермічний процес) і гідратація іонів (екзотермічний процес). Ентальпія руйнування кристалічної решітки дорівнює ентальпії її утворення $\Delta H_{\text{реш.}}$ із протилежним знаком. Тоді ентальпія розчинення кристала $\Delta H_{\text{розч.}}$ приблизно дорівнює сумі ентальпій руйнування кристалічної решітки та гідратації іонів $\Delta H_{\text{гідр.}}$:

$$\Delta H_{\text{розч.}} = -\Delta H_{\text{реш.}} + \Delta H_{\text{гідр.}}$$

Обчислимо зміну ентальпії при розчиненні іонного кристала. Ентальпія утворення кристалічної решітки NaCl за розрахунками різними методами становить від -760 до -785 кДж/моль. Зворотний процес руйнування решітки вимагає витрати досить великої енергії (ентальпія руйнування від $+760$ до $+785$ кДж/моль). Теплової енергії руху молекул розчинника й коливальної енергії частинок у кристалі при звичайних температурах для цього явно недостатньо. Наступна стадія процесу (реакція гідратації) відбувається з виділенням енергії. Ентальпія гідратації для NaCl дорівнює -775 кДж/моль. Отже, джерелом енергії для розриву зв'язків у кристалах, є енергія гідратації іонів, що утворюються.

Експериментально визначено, що розчинення хлориду Натрію є ендотермічним процесом ($\Delta H > 0$). Цей процес є самочинним ($\Delta G < 0$) із-за збільшення ентропії при розчиненні кристалів у рідині ($\Delta S > 0$).

Розчинність газів у рідині супроводжується зменшенням ентропії ($\Delta S < 0$). Самочинність процесу розчинення ($\Delta G < 0$) таких газів, як галогеноводні, забезпечується зменшенням ентальпії ($\Delta H_{\text{розч.}} = \Delta H_{\text{гідр.}}$).

2.1.5. Вплив розчинника на електролітичну дисоціацію

Винятковість іонізуючої здатності води теорія електролітичної дисоціації зв'язує з її великою діелектричною проникністю ϵ (додаток 1). Діелектрична проникність показує, у скільки разів електростатична сила взаємодії заряджених частинок у даному середовищі менша, ніж у вакуумі. За правилом, запропонованим німецьким ученим В. Нернстом (1894 р.), електроліт дисоціює тим краще, чим більша діелектрична проникність розчинника. Дійсно, у метиловому спирті ($\epsilon = 32,65$) хлороводень дисоціює краще, ніж в етиловому ($\epsilon = 24,3$). Збільшення діелектричної проникності розчинника сприяє дисоціації тому, що в більшій мірі послаблюється зв'язок між полюсами позитивної й негативної електрики в полярній молекулі електроліту за законом Кулона:

$$F = k \frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon \cdot r^2},$$

де F – сила взаємодії між полюсами позитивної й негативної електрики в полярній молекулі електроліту в даному розчиннику, k – коефіцієнт пропорційності, q_1 і q_2 – заряди полюсів у диполі електроліту, r – відстань між полюсами.

Сила взаємодії між різнойменними зарядами полюсів диполя розчиненої речовини в такому розчиннику, як вода, зменшується в 80,1, а в бензолі – тільки в 2,28 разів.

З іншого боку, збільшення діелектричної проникності розчинника перешкоджає зворотному процесу – асоціації іонів у молекули. Це пояснюється тим, що сила притягання іонів у розчині значно менша, ніж у іонному кристалі (рівн. 2.2, діелектрична проникність кристала дорівнює одиниці). Зокрема, у воді сила притягання іонів зменшується в 80,1 рази.

Таким чином, збільшення діелектричної проникності розчинника істотно зменшує ефективність внутрішньомолекулярних взаємодій у розчиненій речовині й взаємодій між іонами, що утворюються.

Правило Нернста добре виконується в однотипному ряді розчинників, наприклад, спиртів, але при переході до розчинників інших груп (бензол, ацетон) залежність порушується. Так, хлороводень є електролітом у менш полярному етиловому спирті ($\epsilon = 24,3$) і неелектролітом у більш полярному нітробензолі ($\epsilon = 34,82$). Тобто, іонізуюча здатність розчинника є функцією не тільки його діелектричної проникності.

У сучасному уявленні іонізуюча здатність розчинника зв'язується також з його здатністю до донорно-акцепторної взаємодії з розчиненою речовиною, що сприяє дисоціації. Донором неподіленої електронної пари виступають атоми Оксигену у воді або спиртах, акцептором – частинка розчиненої речовини, що приймає електрони на вільну орбіталь. Так, дисоціація HCl у воді починається з міжмолекулярної диполь-дипольної взаємодії (рис. 2.2 а), з подальшою взаємодією за донорно-акцепторним механізмом, що приводить до утворення водневого зв'язку $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$ і перетворенню його в ковалентний зв'язок у іоні оксонію $[\text{H}_2\text{O}-\text{H}]^+$:

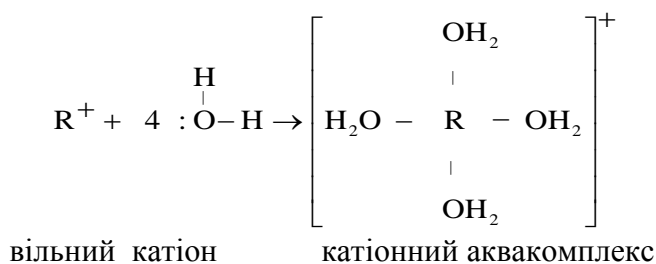


Константа рівноваги процесу дисоціації іона оксонію H_3O^+ за рівнянням

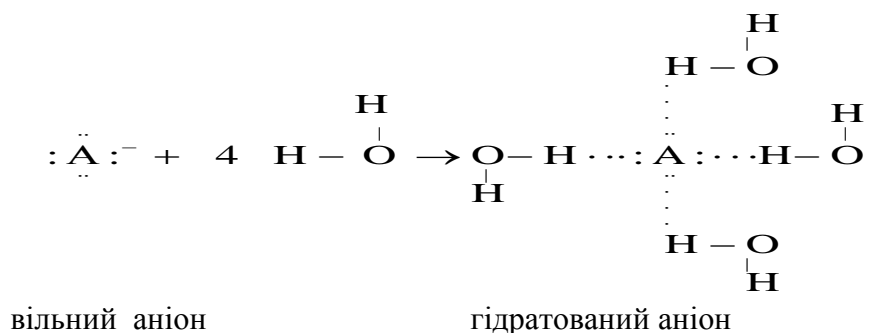


дорівнює $1 \cdot 10^{-146}$, що свідчить про практично повний зсув рівноваги ліворуч і про незначну концентрацію вільних іонів Гідрогену у водних розчинах. У свою чергу навколо іона оксонію утворюється гідратна оболонка з інших молекул води за рахунок водневих зв'язків. Гідратований іон оксонію називають *іоном гідроксонію* й позначають формулою $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$. Такі розчинники, як нітробензол і інші, не схильні до донорно-акцепторної взаємодії, тому хлороводень в їх розчинах не дисоціює на іони.

Тільки іон-дипольні взаємодії електростатичного характеру мають місце при гідратації іонів лужних і лужноземельних металів. У випадку іонів інших металів (з незаповненими *p*-, *d*- або *f*- оболонками) утворюються катіонні аквакомплекси: кожна молекула води скоординована однією своєю неподіленою парою електронів з незаповненою орбіталлю катіона металу:



При гідратації аніонів виникає водневий зв'язок:



Таким чином, складний процес електролітичної дисоціації включає фізичні (без переносу електронів) і хімічні (з переносом електронів) взаємодії, тобто поширюється від слабких міжмолекулярних взаємодій до водневих і ковалентних полярних зв'язків, утворених за донорно-акцепторним механізмом.

2.1.6. Сильні й слабкі електроліти

Ще сучасники С. Арреніуса ставили під сумнів положення теорії про оборотний характер електролітичної дисоціації і про існування динамічної рівноваги між молекулами й іонами у водних розчинах всіх електролітів.

Багато експериментальних даних указують на практично повну дисоціацію деяких електролітів у воді (більшості солей, деяких кислот і основ). Наприклад, процес змішування солей KCl й $NaNO_3$ не супроводжується помітним тепловим ефектом (реакція обміну між ними не перебігає), хоча після випарювання із суміші можуть бути виділені 4 кристалічні речовини (KCl , $NaCl$, KNO_3 , $NaNO_3$). Це можливо в тому випадку, якщо в розчині суміші солей є тільки іони, взаємодія яких приводить у процесі випарювання до чотирьох видів кристалів.

На цей час встановлено, що частина електролітів дисоціює практично повністю (електролітична дисоціація необоротна). Їх було названо сильними*. Друга частина електролітів дисоціює тільки частково (електролітична дисоціація оборотна), це слабкі електроліти. Слід відзначити, що природа розчинника теж має значення: електроліт може бути сильним у одному розчиннику і слабким у іншому. Нижче приведено розподіл деяких електролітів на сильні і слабкі в водних розчинах.

Електроліти

сильні

HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$ та інші (за правилом Полінга це ті з кисневмісних кислот, у молекулах яких різниця між кількістю атомів Оксигену й Гідрогену ≥ 2).

Ті, що утворені лужними (Li , Na , K , Rb , Cs , Fr) і лужноземельними (Ca , Sr , Ba , Ra) металами, а також $TiOH$, $La(OH)_3$.

слабкі

Кислоти

H_2S , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_3PO_4 та інші (за правилом Полінга – кисневмісні кислоти, у молекулах яких різниця між кількістю атомів Оксигену й Гідрогену < 2), а також органічні кислоти.

Основи

Розчинна основа NH_4OH (точніше $NH_3 \cdot H_2O$) і більшість нерозчинних $[Fe(OH)_2, Fe(OH)_3$ й інші].

* Поняття сильних і слабких електролітів затвердилося в хімії завдяки роботам датського фізико-хіміка Н. Б'єррума (1918 р.)

Соли

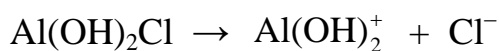
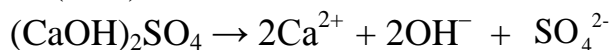
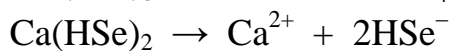
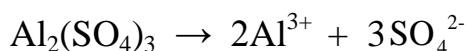
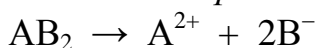
Більшість солей.

Деякі: $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, HgCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 .

2.1.7. Складання рівнянь електролітичної дисоціації

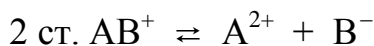
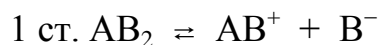
Електролітична дисоціація сильних електролітів перебігає повністю (необоротно), а слабких – частково (оборотно) і за стадіями. Нижче приведені приклади рівнянь електролітичної дисоціації електролітів, які належать до різних класів неорганічних сполук (основ, кислот, солей), у водних розчинах. Зверніть увагу на те, що при складанні рівнянь необхідно дотримуватися не тільки балансу числа атомів різних елементів у лівій і правій частинах рівняння, але й балансу зарядів (загальний заряд всіх частинок у лівій частині рівняння дорівнює загальному заряду частинок у правій частині).

Сильні електроліти

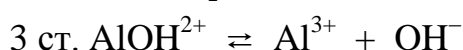
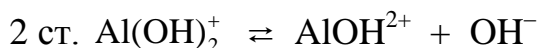
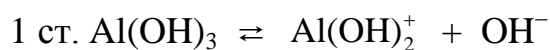


Іони HSe^- і $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, що утворюються при дисоціації солей $\text{Ca}(\text{HSe})_2$ і $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, є слабкими електролітами. Рівняння їх дисоціації дивись у колонці «Слабкі електроліти».

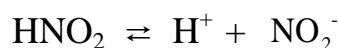
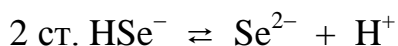
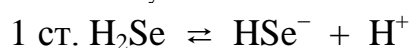
Слабкі електроліти



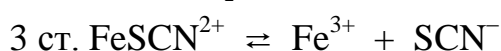
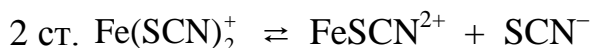
Основи – R(OH)_n



Кислоти – H_xR, H_xRO_y



Соли



2.1.8. Кількісні характеристики електролітичної дисоціації

Кількісних характеристик електролітичної дисоціації дві: ступінь дисоціації і константа дисоціації.

Ступінь дисоціації α характеризує повноту перебігу електролітичної дисоціації, тобто показує частку молекул* електроліту, що розпалися на іони:

$$\alpha = \frac{\text{число молекул, які розпалися на іони}}{\text{число розчинених молекул}}$$

Ступінь дисоціації виражається в частках одиниці ($0 < \alpha \leq 1$) або у відсотках ($0 < \alpha \leq 100 \%$). Для сильних електролітів $\alpha = 1$ (100 %), це означає, що в їх розчинах є тільки іони. У розчинах слабких електролітів з молярною концентрацією 0,1 – 1 М лише незначна частина молекул розпадається на іони, для них $\alpha < 3 \%$. В їх розчинах молекули й іони перебувають у рівновазі.

Ступінь дисоціації електроліту залежить від природи й концентрації розчиненої речовини, природи розчинника, температури, присутності інших електролітів.

При характеристиці впливу природи розчиненої речовини на ступінь дисоціації треба розглядати тип хімічного зв'язку в її молекулі. Речовини з іонним і сильнополярним ковалентним зв'язками у водних розчинах – сильні електроліти, тому для них $\alpha = 1$. Речовини з малополярними й неполярними ковалентними зв'язками у водних розчинах – неелектроліти (сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$, кисень O_2), для них $\alpha = 0$.

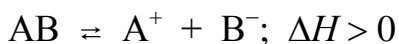
Аналіз впливу природи розчинника на дисоціацію свідчить про те, що ступінь дисоціації збільшується при збільшенні полярності (діелектричної проникності) у ряді одностипних розчинників, а також залежить від здатності розчинника до донорно-акцепторної взаємодії (пункт 2.1.5).

При розведенні розчину (зменшенні концентрації) слабого електроліту ступінь дисоціації збільшується (див. закон розведення Оствальда далі в цьому пункті).

Аналізуючи вплив температури на ступінь дисоціації слабких електролітів, необхідно враховувати, що дисоціація розчиненої речовини – ендотермічний процес через витрату енергії на розрив хімічних зв'язків у молекулі. При підвищенні температури рівновага повинна зміститися праворуч (у бік ендотермічної реакції),

* формульних одиниць у випадках електролітів з немалекулярною структурою

сприяючи збільшенню α :



Але при розчиненні електроліту дисоціація супроводжується екзотермічним процесом гідратації іонів і, дуже часто, температурна залежність ступеня дисоціації має складний характер.

На ступінь дисоціації слабого електроліту впливає також присутність у розчині інших електролітів, у тому числі з однойменними іонами (тобто іонами, однаковими з одним з іонів слабого електроліту).

Приклад 1. В який бік зміщується рівновага електролітичної дисоціації у водному розчині оцтової кислоти CH_3COOH при додаванні ацетату Натрію CH_3COONa ? Як при цьому змінюється ступінь дисоціації оцтової кислоти?

Розв'язання. Складемо рівняння електролітичної дисоціації оцтової кислоти й ацетату Натрію:



Дисоціація слабого електроліту CH_3COOH – процес оборотний, у розчині встановлюється рівновага між молекулами й іонами. Наявність іонів Гідрогену в кислому середовищі виявляють за допомогою індикатора – метилового оранжевого. Метилоранж забарвлює розчин із сильноокислим середовищем в рожевий колір, зі слабоокислим – в оранжевий. Чим більше іонів H^+ у розчині, тим більш інтенсивне рожеве забарвлення розчину.

При додаванні до розчину оцтової кислоти ацетату натрію (солі, сильного електроліту з однойменними іонами CH_3COO^-) концентрація ацетат-іонів у розчині збільшується. Рівновага дисоціації кислоти зміщується в бік їх витрати, тобто ліворуч. Візуально зміщення рівноваги фіксується за зміною інтенсивності забарвлення індикатора або, навіть, за зміною його забарвлення. При виході з рівноваги концентрація іонів Гідрогену зменшується, забарвлення індикатора стає менш рожевим або навіть оранжевим. Кількість молекул кислоти збільшується, а значить, ступінь дисоціації зменшується. Таким чином, ступінь дисоціації слабого

електроліту зменшується при додаванні до його розчину сильного електроліту з однойменними іонами.

Електролітична дисоціація слабкого електроліту, як і будь-яка інша оборотна хімічна реакція, у стані рівноваги характеризується константою рівноваги. Константа рівноваги дисоціації слабкого електроліту називається *константою дисоціації* (K_d). Наприклад, вираз константи дисоціації оцтової кислоти має вигляд:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad (2.3)$$

де $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ – рівноважні концентрації ацетат-іонів, іонів Гідрогену й молекул оцтової кислоти.

Значення константи дисоціації, як константи рівноваги, залежить від природи електроліту й розчинника, від температури, але не залежить від концентрації розчиненої речовини. Чим менше значення константи дисоціації, тим більш слабкий електроліт, а молекули його більш міцні. Константи дисоціації слабких електролітів у водних розчинах при 298 К приведені в додатку 2.

В 1888 р. німецьким ученим В. Оствальдом був установлений взаємозв'язок між ступенем дисоціації й константою дисоціації слабкого електроліту, молекула якого розпадається на два іони. Виведемо математичну формулу, що відбиває цей зв'язок. Напишемо рівняння електролітичної дисоціації слабкого бінарного електроліту, наприклад, ціановодневої кислоти, і на його основі вираз константи дисоціації цієї кислоти:



$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

Виразимо рівноважні концентрації частинок через вихідну концентрацію кислоти в розчині (c , моль/л) і ступінь її дисоціації при цій концентрації.

Ступінь дисоціації може бути виражена як через число молекул, так і через молярні концентрації:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис.}}}{N} = \frac{N_{\text{дис.}} / (N_A \cdot V)}{N / (N_A \cdot V)} = \frac{n_{\text{дис.}} / V}{n / V} = \frac{c_{\text{дис.}}}{c}, \quad (2.4)$$

де N , n – число молекул і кількість речовини молекул розчиненої кислоти; $n_{\text{дис.}}$, $N_{\text{дис.}}$, $c_{\text{дис.}}$ – кількість речовини, число молекул, молярна концентрація молекул кислоти, що дисоціювали, N_A – стала Авогадро; V – об'єм розчину електроліту.

З формули (2.) виражаємо $c_{\text{дис.}}$:

$$c_{\text{дис.}} = \alpha c$$

Рівняння дисоціації ціановодневої кислоти показує, що молярне співвідношення молекул HCN, які розпалися на іони, і іонів H^+ і CN^- , що утворилися, дорівнює 1:1:1, тому молярні концентрації цих частинок однакові й дорівнюють αc .

У загальному випадку, якщо число іонів одного виду, що утворюються при дисоціації однієї молекули, позначити через l , тоді концентрація саме цих іонів у розчині може бути обчислена за формулою:

$$c_{\text{іон.}} = l\alpha c \quad (2.5)$$

Розрахуємо рівноважну концентрацію молекул кислоти HCN, які не розпалися (не дисоціювали) на іони:

$$c_{\text{недис.}} = c_{\text{вих.}} - c_{\text{дис.}} = c - \alpha c = c(1 - \alpha) \quad (2.6)$$

Зведемо в таблицю значення концентрацій частинок у водному розчині HCN:

	HCN	\rightleftharpoons	H^+	+	CN^-
$c_{\text{вих.}}, \text{ моль/л}$	c		0		0
$c_{\text{дис. (утвор.)}}, \text{ моль/л}$ *	αc		αc		αc
$c_{\text{рівн.}}, \text{ моль/л}$	$c(1 - \alpha)$		αc		αc

* $c_{\text{утвор.}}$ – молярні концентрації іонів H^+ і CN^- , що утворилися при дисоціації

Підставимо у вираз константи дисоціації ціановодневої кислоти знайдені рівноважні концентрації частинок:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (2.7)$$

Рівняння (2.7) при малому значенні ступеня дисоціації ($\alpha \rightarrow 0$) перетворюється в рівняння:

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 c \quad (2.8)$$

З рівняння (2.8) виражаємо α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}} = \sqrt{K_d \cdot \frac{1}{c}} \quad (2.9)$$

Рівняння (2.7 – 2.9) є математичними виразами **закону розведення Оствальда**: ступінь дисоціації слабого електроліту збільшується зі збільшенням розведення розчину (зменшенням концентрації електроліту). Свою назву закон одержав у силу наявності пропорційності між ступенем дисоціації й величиною розведення $1/c$. Так, якщо розведення водного розчину оцтової кислоти дорівнює 1 л/моль ($c = 1$ моль/л), ступінь дисоціації становить 0,42 %, а при розведенні 10 л/моль ($c = 0,1$ моль/л) – 1,3 %.

Приклад 2. Обчислити концентрації іонів в 0,01 М водному розчині сульфату Феруму (III).

Розв'язання. Обчислюємо за формулою (2.5) концентрації іонів Fe^{3+} і SO_4^{2-} . Складемо рівняння електролітичної дисоціації солі $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ і визначимо l для кожного іону:



З рівняння видно, що $l(\text{Fe}^{3+}) = 2$ і $l(\text{SO}_4^{2-}) = 3$. Ступінь дисоціації сильного електроліту дорівнює одиниці ($\alpha = 1$). Вихідна концентрація солі в розчині дорівнює $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (за умовою задачі). Тоді,

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 2 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 3 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Приклад 3. Обчислити константу дисоціації деякої слабкої одноосновної кислоти при 298 К і молярну концентрацію кислоти, що не дисоціювала, якщо в 0,001 М водному розчині цієї кислоти концентрація іонів Гідрогену дорівнює $9 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Розв'язання. Припустимо, що формула кислоти – НА. Для розрахунку її константи дисоціації за законом розведення Оствальда попередньо обчислимо ступінь дисоціації кислоти за формулою (2.5):

$$\alpha = \frac{c(\text{H}^+)}{l(\text{H}^+) \cdot c(\text{НА})} = \frac{9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}}{1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}} = 9 \cdot 10^{-4}$$

Таке значення ступеня дисоціації означає, що з кожних 10000 молекул тільки 9 дисоціюють. З огляду на те, що значення α мале, розраховуємо константу дисоціації за рівнянням (2.8):

$$K_d(\text{HA}) = \alpha^2 c(\text{HA}) = (9 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 10^{-3} = 8,1 \cdot 10^{-10}$$

Розрахуємо також концентрацію кислоти, яка не дисоціювала, за формулою (2.6):

$$c_{\text{недис.}} = c(1 - \alpha) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} (1 - 9 \cdot 10^{-4}) = 0,9991 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

2.1.9. Ізотонічний коефіцієнт

Відношення загального числа частинок електроліту в розчині (іонів і молекул у розчині слабого електроліту або тільки іонів у розчині сильного електроліту) до числа розчинених молекул електроліту називається *ізотонічним коефіцієнтом* i :

$$i = \frac{N'}{N} = \frac{N_{\text{іон.}} + N_{\text{недис.}}}{N}, \quad (2.10)$$

де N' – загальне число частинок електроліту в розчині; N – число розчинених молекул електроліту; $N_{\text{іон.}}$, $N_{\text{недис.}}$ – число іонів і число молекул електроліту, що не дисоціювали.

Приклад 1. Розрахувати ізотонічний коефіцієнт, якщо відомо, що в одній і тій же кількості води розчинили: а) 1 моль $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; б) 1 моль NaCl ; в) 1 моль CH_3COOH , причому в останньому випадку розпалися на іони тільки 3% молекул.

Розв'язання. 1 моль кожної речовини містить $6,02 \cdot 10^{23}$ розчинених молекул (або формульних одиниць для NaCl).

а) Глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ – неелектроліт, молекули якого не дисоціюють, тому число частинок глюкози в розчині N' дорівнює числу його розчинених молекул N :

$$i = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1$$

Для неелектролітів $i = 1$.

б) Хлорид Натрію NaCl – сильний електроліт, тому його кристал у водному розчині повністю розпадається на іони:



При розчиненні 1 моль NaCl утворюється $6,02 \cdot 10^{23}$ іонів Na^+ і стільки ж іонів Cl^- ,

сумарне число частинок у розчині збільшується в 2 рази, тоді

$$i = \frac{6,02 \cdot 10^{23} + 6,02 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2$$

в) У розчині CH_3COOH знаходяться $5,84 \cdot 10^{23}$ молекул (97% від $6,02 \cdot 10^{23}$) і при дисоціації $0,18 \cdot 10^{23}$ молекул (3% від $6,02 \cdot 10^{23}$) за рівнянням



утворюється $0,36 \cdot 10^{23}$ іонів (CH_3COO^- і H^+). Загальне число частинок електроліту в розчині й ізотонічний коефіцієнт дорівнюють:

$$N' = 5,84 \cdot 10^{23} + 0,36 \cdot 10^{23} = 6,20 \cdot 10^{23},$$

$$i = \frac{6,20 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,03$$

Ізотонічний коефіцієнт залежить від природи і концентрації розчиненої речовини. Залежність ізотонічного коефіцієнту від природи розчиненої речовини, зокрема, від числа іонів k , на які розпадається молекула електроліту, представлена нижче:

Формула електроліту	k	Значення i
$\text{NaOH}, \text{CH}_3\text{COOH}$	2	≤ 2
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Mg}(\text{OH})_2$	3	≤ 3
$\text{H}_3\text{PO}_4, \text{AlCl}_3$	4	≤ 4

Знайдемо математичний вираз зв'язку між ізотонічним коефіцієнтом і ступенем дисоціації. Поділивши чисельник і знаменник дроби (2.10) на добуток сталої Авогадро й об'єму розчину ($N_A V$) і позначивши

$$\frac{N_{\text{іон.}}}{N_A V} = \frac{n_{\text{іон.}}}{V} = c_{\text{іон.}}, \quad \frac{N_{\text{недис.}}}{N_A V} = \frac{n_{\text{недис.}}}{V} = c_{\text{недис.}}, \quad \frac{N}{N_A V} = \frac{n}{V} = c,$$

одержуємо формулу, яка зв'язує ізотонічний коефіцієнт і молярні концентрації частинок у розчині:

$$i = \frac{c_{\text{іон.}} + c_{\text{недис.}}}{c}, \quad (2.11)$$

де $c_{\text{іон.}}$, $c_{\text{недис.}}$, c – молярні концентрації іонів, недисоційованих і розчинених молекул електроліту.

Виразивши $c_{\text{іон.}}$ і $c_{\text{недис.}}$ через вихідну молярну концентрацію електроліту c у

розчині й ступінь дисоціації (формули 2.5 і 2.6) і підставивши їх у формулу (2.11), одержуємо рівняння, що виражає залежність ізотонічного коефіцієнта від ступеня дисоціації електроліту:

$$i = \frac{k \cdot \alpha \cdot c + c \cdot (1 - \alpha)}{c} = k\alpha + (1 - \alpha), \quad (2.12)$$

де k – кількість іонів, що утворюються при дисоціації однієї молекули електроліту. Якщо $\alpha = 1$, то $i = k$. При $\alpha = 0$ (розчин неелектроліту) ізотонічний коефіцієнт дорівнює 1. Таким чином, ізотонічний коефіцієнт залежно від ступеня дисоціації змінюється в межах: $1 \leq i \leq k$.

Приклад 2. Розрахувати ізотонічний коефіцієнт 0,1 М водного розчину ортофосфорної кислоти, якщо ступінь її дисоціації за першою стадією складає 27%. Дисоціацією за другою й третьою стадіями нехтувати.

Розв'язання. За першою стадією H_3PO_4 дисоціює на два іони, тобто $k = 2$. Підставимо значення k і α в рівняння (2.12):

$$i = k\alpha + (1 - \alpha) = 2 \cdot 0,27 + (1 - 0,27) = 1,27$$

Ізотонічний коефіцієнт визначається за експериментально виміряними колігативними властивостями розчинів: а) осмотичним тиском Π , б) зниженням тиску насиченої пари розчинника над розчином ΔP , в) зниженням температури замерзання розчину $\Delta t_{\text{зам.}}$, г) підвищенням температури кипіння розчину $\Delta t_{\text{кип.}}$:

$$i = \frac{\Pi^{\text{експ.}}}{\Pi^{\text{теор.}}} = \frac{\Delta P^{\text{експ.}}}{\Delta P^{\text{теор.}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам.}}^{\text{експ.}}}{\Delta t_{\text{зам.}}^{\text{теор.}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип.}}^{\text{експ.}}}{\Delta t_{\text{кип.}}^{\text{теор.}}}, \quad (2.13)$$

де $\Pi^{\text{експ.}}$, $\Delta P^{\text{експ.}}$, $\Delta t_{\text{зам.}}^{\text{експ.}}$, $\Delta t_{\text{кип.}}^{\text{експ.}}$ – експериментальні величини, визначені для розчинів електролітів; $\Pi^{\text{теор.}}$, $\Delta P^{\text{теор.}}$, $\Delta t_{\text{зам.}}^{\text{теор.}}$, $\Delta t_{\text{кип.}}^{\text{теор.}}$ – величини для тих же розчинів, розраховані за законами Рауля.

Приклад 3. Водний розчин хлориду Натрію з молярністю 0,1 моль/кг, замерзає при $-0,336$ °С. Обчислити ізотонічний коефіцієнт. Кріоскопічна константа води дорівнює 1,86 град.·кг/моль.

Розв'язання. З урахуванням того, що розчин хлориду Натрію замерзає при $-0,336$ °С, а вода – при 0 °С, обчислимо $\Delta t_{\text{зам.}}^{\text{теор.}}$ розчину:

$$\Delta t_{\text{зам.}}^{\text{теор.}} = t_{\text{зам. H}_2\text{O}} - t_{\text{зам. розч.}} = 0 \text{ } ^\circ\text{C} - (-0,336 \text{ } ^\circ\text{C}) = 0,336 \text{ } ^\circ\text{C}$$

За законом Рауля розрахуємо $\Delta t_{\text{зам.}}^{\text{теор.}}$:

$$\Delta t_{\text{зам.}}^{\text{теор.}} = K_K c_m = 1,86 \text{ град.} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 0,1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} = 0,186 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Далі за формулою (2.13) обчислимо ізотонічний коефіцієнт:

$$i = \frac{\Delta t_{\text{зам.}}^{\text{експ.}}}{\Delta t_{\text{зам.}}^{\text{теор.}}} = \frac{0,336 \text{ } ^\circ\text{C}}{0,186 \text{ } ^\circ\text{C}} = 1,81$$

2.1.10. Методи визначення ступеня дисоціації

Ступінь дисоціації визначають за даними вимірювання колігативних властивостей розчинів і електропровідності розчинів.

За першим методом розрахунок ступеня дисоціації проводиться за формулою

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1}, \quad (2.14)$$

яка виводиться з рівняння (2.12). Значення ізотонічних коефіцієнтів розраховуються за експериментально визначеними колігативними властивостями розчинів електролітів (формула 2.13).

За другим методом ступінь дисоціації електролітів обчислюється за даними електропровідності розчинів (метод Арреніуса):

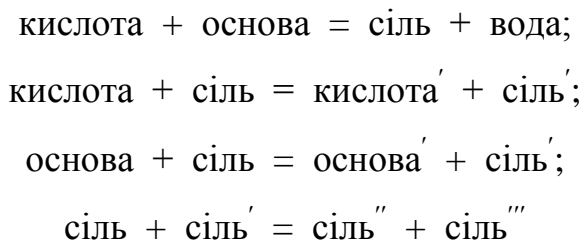
$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}, \quad (2.15)$$

де λ – молярна електропровідність розчину електроліту при даному розведенні, λ_∞ – молярна електропровідність розчину електроліту при нескінченному розведенні (див. підрозд. 2.7).

Ступінь дисоціації сильних електролітів, що визначається методом електропровідності, виявляється меншим за одиницю. Значення його суттєво залежить від концентрації. Ступінь дисоціації сильних електролітів, визначений експериментально, називається *уявним*. Питання залежності уявного ступеня дисоціації від концентрації залишалось відкритим до створення теорії сильних електролітів (підрозд. 2.5) і на її основі теорії електропровідності електролітів (підрозд. 2.7).

2.2. Іонообмінні реакції між електролітами в розчинах

Між електролітами в розчинах можливі реакції обміну іонами. Оскільки електролітами в розчинах є кислоти, основи і солі, то будь-яку реакцію між ними можна представити однією з наступних схем:



Формально написати рівняння реакції обміну іонами в молекулярній формі просто: для цього потрібно поміняти місцями катіони або аніони у вихідній парі електролітів, скласти формули продуктів з урахуванням зарядів іонів і розставити коефіцієнти. Наприклад, для реакції між нітратом Аргентуму AgNO_3 і хлоридом Алюмінію AlCl_3 це повинно бути виконано так:

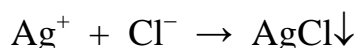


Але обов'язковою умовою перебігу реакцій обміну між електролітами в розчині є виведення з розчину тих або інших іонів. Відповідно до правила К. Бертолле (1803 р.) *іонообмінні реакції перебігають у напрямку утворення осадів, газів, тобто малорозчинних і практично нерозчинних речовин, і слабких електролітів*, інакше в напрямку зменшення концентрації іонів у розчині.

У реакції (рівняння 2.16) приймають участь чотири солі (сильні електроліти), одна з яких (AgCl) – нерозчинна (додаток 3). Тому, за правилом Бертолле, ця реакція перебігає необоротно в напрямку утворення осаду – хлориду Аргентуму.

Суть іонообмінних реакцій виявляється за допомогою рівнянь, записаних в іонно-молекулярній формі. Ця форма рівняння показує, які частки (іони, молекули) беруть участь в утворенні осадів, газів або слабких електролітів. При написанні іонно-молекулярних рівнянь розчинні сильні електроліти записують у виді іонів, оскільки в розчинах вони знаходяться саме в такому стані; розчинні слабкі електроліти, які в розчинах перебувають переважно у виді молекул, і малорозчинні сполуки (осади і газів) записують у виді молекул. Запишемо рівняння (2.16) у повній

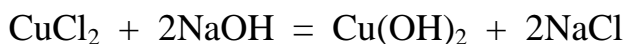
і скороченій іонно-молекулярних формах:



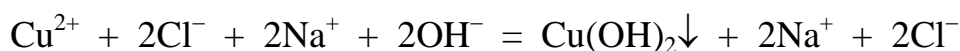
Суть реакції між нітратом Аргентуму та хлоридом Алюмінію в розчині полягає у взаємодії іонів Ag^+ і Cl^- . Реакція перебігає в напрямку утворення осаду AgCl , що приводить до зменшення концентрацій указаних іонів у розчині. Зверніть увагу на те, що в іонообмінних реакціях ступені окиснення всіх елементів залишаються незмінними.

Приклад 1. Скласти рівняння іонообмінних реакцій у молекулярній і іонно-молекулярній формах, а також визначити напрямок їх перебігу: а) між хлоридом Купруму (II) і гідроксидом Натрію; б) між водними розчинами гідроксиду Літію й сірководневої кислоти:

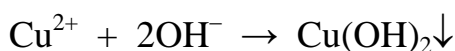
Розв'язання. а) Молекулярна форма рівняння реакції між хлоридом Купруму (II) і гідроксидом Натрію:



Для складання іонно-молекулярної форми рівняння необхідно врахувати наступне. Солі CuCl_2 , NaCl і основа NaOH є сильними електролітами, розчинними у воді, тому записуємо їх у виді іонів. Основа $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – слабкий електроліт, нерозчинний у воді, тому записується у виді молекули. Повна іонно-молекулярна форма рівняння має вид:

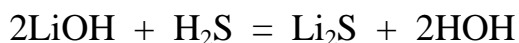


Виключаємо іони Cl^- і Na^+ з рівняння, оскільки вони не беруть участі в реакції. Скорочена іонно-молекулярна форма рівняння:



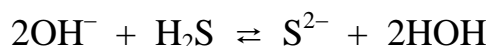
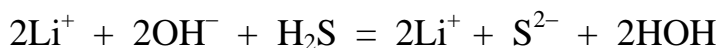
Відповідно до правила Бертолле дана реакція перебігає в напрямку утворення осаду.

б) Напишемо молекулярну форму рівняння іонообмінної реакції між водними розчинами гідроксиду Літію й сірководневої кислоти:



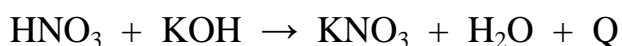
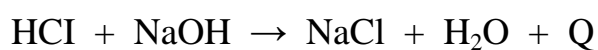
H_2S і HOH – слабкі електроліти, LiOH , Li_2S – сильні електроліти, розчинні у воді.

Іонно-молекулярна форма рівняння має вид:



Слабкі електроліти є й у лівій, і в правій частинах рівняння, тому реакція перебігає як у прямому, так і в зворотному напрямках, тобто є оборотною.

Приклад 2. Російський учений Г.І. Гесс, вивчаючи реакції нейтралізації сильних кислот сильними основами (лугами) в 1842 р., установив, що їх теплові ефекти постійні і не залежать від природи кислот, основ і солей, що утворюються, наприклад:



Пояснити цей факт установленням суті цих реакцій за допомогою іонно-молекулярних форм їх запису.

Розв'язання. Сильні електроліти (кислоти, основи і розчинні солі) перебувають у водному розчині у виді іонів, а слабкий електроліт вода – у виді молекул:



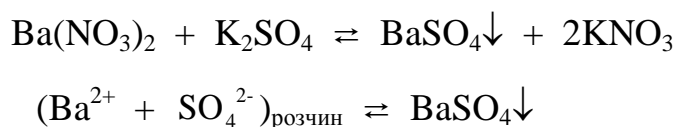
Якщо скоротити в цих рівняннях однакові частинки, то видно, що в обох випадках фактично перебігає реакція між катіонами Гідрогену й гідроксид-іонами з утворенням молекул води:



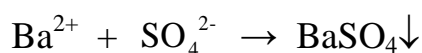
Експериментально виміряється тепловий ефект саме цієї реакції. На кожен моль води, що утворюється, виділяється однакова кількість теплоти (– 57,6 кДж). Таким чином, суть реакції нейтралізації сильних кислот лугами полягає у взаємодії іонів H^+ і OH^- з утворенням молекул води.

Порівнюючи отримане іонно-молекулярне рівняння реакції нейтралізації сильних кислот сильними основами (приклад 2) і реакції сильної основи й слабкої кислоти (приклад 1 б), бачимо, що суть їх неоднакова. Тому зрозуміло, що теплові ефекти таких реакцій теж неоднакові.

На цей час іонообмінні реакції вважаються оборотними, тому що слабкі електроліти, осаді й гази обов'язково є їх учасниками. У розчинах установлюються іонні рівноваги: між іонами й молекулами слабких електролітів, між насиченим розчином малорозчинного електроліту і його осадом, між розчином і газом. Рівновага в реакціях обміну зміщена (часто практично повністю) у бік утворення більш слабких електролітів або менш розчинних речовин (осадів або газів), тобто речовин, які повніше зв'язують відповідні іони. Правило Бертолле лише вказує на напрям зміщення хімічної рівноваги в реакціях іонного обміну. Наприклад, зниження концентрації іонів Барію й сульфат-іонів у розчині суміші нітрату Барію й сульфату Калію відбувається до встановлення фазової рівноваги між насиченим розчином сульфату Барію і його осадом:



Оскільки концентрації іонів у насиченому розчині сульфату Барію дуже малі ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л при 298 К), тому рівновага в реакції обміну значно зміщена вправо (в бік утворення осаду), і реакцію одержання сульфату Барію можна вважати практично необоротною:



У прикладі 1 б іонна рівновага зміщена в бік більш слабого електроліту, тобто води ($K_{\text{д},1}(\text{H}_2\text{S}) = 5,7 \cdot 10^{-8}$; $K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$).

Таким чином, правило Бертолле дозволяє визначити можливість перебігу іонообмінної реакції в розчині й напрямок зміщення рівноваги в ній (іноді зміщення рівноваги відбувається практично повністю).

Реакції в розчинах електролітів, що перебігають за участю різнойменно заряджених іонів, мають малі енергії активації і тому їх швидкості великі.

2.3. Активність. Іонна сила розчину

Теорія електролітичної дисоціації, розроблена С. Арреніусом і розвинена В.О. Кістяківським та І.О. Каблуковим, застосовна тільки для розведених розчинів слабких електролітів. Теорія Арреніуса не змогла пояснити концентраційну

залежність константи дисоціації, експериментально визначений ступінь дисоціації сильних електролітів, менший за одиницю при всіх концентраціях.

Зазначені особливості розчинів сильних електролітів пояснюються тим, що в них, крім сольватаційних ефектів, має місце електростатична взаємодія між іонами, значна навіть у розведених розчинах. При підвищенні концентрації електроліту інтенсивність цієї взаємодії збільшується.

Американський учений Дж. Льюїс запропонував замінити аналітичну концентрацію активною концентрацією (тобто тією, що проявляє себе в дії) й назвав її *активністю* (1907 р.). Активність враховує всі взаємодії частинок, що мають місце в реальному розчині (в розчині електроліту – між іонами, а також між іонами й молекулами розчинника) й приводять якби до зниження їх концентрації в порівнянні з аналітичною концентрацією.

Константа дисоціації, обчислена за аналітичними концентраціями частинок, між якими встановлюється рівновага, називається *аналітичною*, наприклад, як у рівнянні (2.4). Аналітична константа дисоціації виявляється залежною не тільки від природи частинок, температури, але й від концентрації розчиненої речовини (крім дуже розведених розчинів слабких електролітів).

Підстановка активностей замість концентрацій в вираз константи дисоціації дозволяє застосовувати її для опису розчинів слабких електролітів у більш широкому інтервалі концентрацій. Така константа дисоціації називається *істинною* (*термодинамічною*). Її вираз для оцтової кислоти записується так:

$$K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{a(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot a(\text{H}^+)}{a(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

де a – активність.

Активність зв'язана з молярною концентрацією співвідношенням:

$$a = fC, \quad (2.17)$$

де f – коефіцієнт активності*.

Коефіцієнт активності частинок у розчині електроліту показує, у скільки разів

* Поняття «коефіцієнт активності» введено Н. Б'єррумом (1920 р.)

активність (активна концентрація) частинки в даному розчині відрізняється від її аналітичної концентрації. Коефіцієнт активності найчастіше менший за одиницю.

Для нескінченно розведеного розчину, де практично відсутні сили взаємодії частинок розчиненої речовини через їх віддаленість друг від друга, коефіцієнт активності близький до одиниці, а $a \approx c$. Для таких розчинів значення констант дисоціації, обчислених за аналітичними концентраціями й за активностями, збігаються.

Активність, а значить і коефіцієнт активності, залежать від концентрації розчиненої речовини, складу розчину й температури.

Кількісною характеристикою впливу всіх присутніх у розчині іонів (складу розчину) на коефіцієнт активності є величина, запропонована Дж. Льюїсом і М. Рендаллом у 1921 році, – *іонна сила* розчину. Остання характеризує інтенсивність електричного поля, що діє на іони в розчині. Величина іонної сили розчину визначається тільки концентраціями й зарядами іонів, але не їх природою, наприклад, радіусом іонів. *Іонна сила розчину – це половина суми добутків молярної концентрації кожного іона на квадрат його заряду:*

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2, \quad (2.18)$$

де I – іонна сила розчину, c_i і z_i – молярна концентрація і заряд i -го іону.

Дж. Льюїс і М. Рендалл відкрили *емпіричний закон іонної сили*: коефіцієнт активності електроліту є функцією іонної сили розчину, тобто в розчині з даною іонною силою всі електроліти мають коефіцієнти активності, які не залежать від природи й концентрації електроліту, але залежать від числа й заряду іонів, що знаходяться в розчині. Цей закон точно виконується при дуже малих концентраціях електролітів ($< 0,01$ моль/л).

Приклад 1. Обчислити іонну силу 0,001 М розчину хлороводневої кислоти.

Розв'язання. Розрахунок іонної сили виконуємо за формулою (2.18):

$$I = \frac{1}{2} (c_{\text{H}^+} \cdot z_{\text{H}^+}^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2) = \frac{1}{2} (0,001 \cdot 1^2 + 0,001 \cdot 1^2) = 0,001$$

Таким чином, у випадку розбавленого розчину хлороводневої кислоти HCl (бінарного сильного електроліту з однозарядними іонами) іонна сила збігається з

концентрацією.

Приклад 2. Порівняти іонні сили 0,001 М водних розчинів хлороводневої кислоти й сульфату Алюмінію.

Розв'язання. Іонна сила 0,001 М розчину хлороводневої кислоти дорівнює 0,001 (див. приклад 1). Розрахуємо іонну силу 0,001 М розчину $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$I = \frac{1}{2} (c_{\text{Al}^{3+}} \cdot z_{\text{Al}^{3+}}^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (0,002 \cdot 3^2 + 0,003 \cdot 2^2) = 0,015$$

Отже, іонна сила другого розчину (при їх однаковій концентрації) більша із-за більшої кількості іонів і більшого заряду іонів.

Приклад 3. Показати вплив введення іншого сильного електроліту на іонну силу розчину (на прикладі розчину, в 1 л якого розчинено 0,001 моль HCl і 0,001 моль CaCl_2).

Розв'язання.

$$I = \frac{1}{2} (c_{\text{H}^+} \cdot z_{\text{H}^+}^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2 + c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot z_{\text{Ca}^{2+}}^2) =$$
$$= \frac{1}{2} (0,001 \cdot 1^2 + 0,003 \cdot 1^2 + 0,001 \cdot 2^2) = 0,004$$

Іонна сила 0,001 М розчину хлороводневої кислоти дорівнює 0,001 (див. приклад 1). Отже, при введенні в цей розчин електроліту з більшим числом і зарядом іонів (CaCl_2) іонна сила збільшується на 0,003 і основний вклад в неї забезпечується саме ним.

2.4. Термодинамічна теорія розчинів сильних електролітів

Класифікація різноманітних розчинів за їх термодинамічними властивостями дозволяє поділити їх на ідеальні і неідеальні (реальні). Ідеальні розчини – це такі, в яких однакові сили взаємодії між молекулами розчинника А, між молекулами розчиненої речовини В, між молекулами розчинника й розчиненої речовини, тобто $F(\text{A-A}) = F(\text{B-B}) = F(\text{A-B})$. У реальних розчинах ця умова не виконується, поперед усього, із-за значної електростатичної взаємодії між іонами.

Термодинамічні властивості розчинів електролітів, як і усіх інших розчинів, звичайно, підрозділяють на інтенсивні й екстенсивні. До інтенсивних відносяться ті властивості розчинів, які не залежать від кількості речовини й однакові для всієї системи. Це такі, як температура, тиск, концентрація, густина, молярний об'єм і інші молярні властивості. У протилежність інтенсивним екстенсивні властивості

розчинів пропорційні кількості речовини, залежать від маси розчину. До екстенсивних відносяться такі властивості розчинів, як об'єм, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса. Якщо, наприклад, маси всіх компонентів, які входять до розчину, збільшити в n разів при постійних температурі і тиску, то його інтенсивні властивості (концентрація, молярний об'єм і інші) не змінюються, а екстенсивні (загальний об'єм, енергія Гіббса) також зростають у n разів. Тобто, екстенсивні термодинамічні властивості розчинів можуть змінюватися за рахунок зміни кількості їх компонентів.

С метою врахування зміни екстенсивних термодинамічних властивостей розчину при зміні його складу Дж. Льюїсом введені парціальні молярні величини. *Парціальною молярною величиною* i -го компонента розчину називають частинну похідну екстенсивної функції стану за кількістю речовини одного з компонентів за сталості температури, тиску і кількості речовини всіх інших компонентів. Припустимо, що Φ – деяка екстенсивна функція стану. Відповідна їй парціальна молярна величина i -го компонента визначається так:

$$\bar{\Phi}_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j},$$

де n_i – кількість речовини i -го компонента, n_j – кількість речовини всіх інших компонентів.

З визначення похідної випливає, що парціальна молярна величина уявляє собою відношення малої зміни даної екстенсивної функції стану при додаванні до розчину нескінченно малої кількості i -го компонента при сталості тиску, температури і кількості речовини n_j інших компонентів.

Парціальні молярні величини – інтенсивні функції стану, які зв'язані з екстенсивною функцією стану Φ співвідношенням:

$$\Phi = \sum_i n_i \cdot \bar{\Phi}_i, \quad (2.19)$$

тобто екстенсивна функція стану дорівнює сумі добутків кількості речовини кожного компонента на його відповідну парціальну молярну величину.

Найбільше значення серед парціальних молярних величин має парціальна

молярна енергія Гіббса, яка називається *хімічним потенціалом* (μ):

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$$

У відповідності з рівнянням (2.19) енергія Гіббса ΔG розчину, що складається з n_1 моль розчинника й n_2 моль розчиненої речовини, виражається рівнянням:

$$\Delta G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

З останньої формули випливає, що для визначення енергії Гіббса розчину треба попередньо розрахувати хімічні потенціали компонентів розчину. Хімічний потенціал i -го компонента ідеального розчину залежить від його концентрації в розчині:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i,$$

де μ_i° – стандартний хімічний потенціал i -го компонента при $c_i = 1$.

Уся термодинаміка неідеальних розчинів, зокрема, розчинів електролітів, була отримана із термодинаміки ідеальних розчинів шляхом заміни концентрації на активність:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (2.20)$$

де μ_i° - стандартний хімічний потенціал i -го компонента при $a_i = 1$.

З урахуванням (2.19) рівняння (2.20) запишемо у виді:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i + RT \ln f_i$$

Відміну реальних розчинів від ідеальних у цьому рівнянні виражено членом $RT \ln f_i$, який є мірою взаємодії іонів між собою і з молекулами розчинника, молекул розчинника між собою, і тому названого неідеальною складовою хімічного потенціалу. Остання відбиває зміну енергії Гіббса при переносі 1 моль розчиненого електроліту з реального розчину в ідеальний, у якому відсутні, поперед усього, взаємодії між іонами. Тоді, насамперед, неідеальна складова – це електростатична складова енергії Гіббса взаємодії іонів у реальному розчині, який містить один моль електроліту.

Величина хімічного потенціалу сильного електроліту $\mu (A_m B_n)$ складається з хімічних потенціалів катіонів і аніонів:

$$\mu_{A_m B_n} = m\mu_{A^{n+}} + n\mu_{B^{m-}} \quad (2.21)$$

Хімічні потенціали іонів визначаються за рівняннями:

$$\mu_{A^{n+}} = \mu_{A^{n+}}^{\circ} + RT \ln a_{A^{n+}} \quad (2.22)$$

$$\mu_{B^{m-}} = \mu_{B^{m-}}^{\circ} + RT \ln a_{B^{m-}}, \quad (2.23)$$

де $\mu_{A^{n+}}^{\circ}$ і $\mu_{B^{m-}}^{\circ}$ – стандартні хімічні потенціали катіонів і аніонів при $a = 1$.

З урахуванням співвідношень (2.20), (2.22) і (2.23) рівняння (2.21) перетворюється в рівняння (2.24)

$$\mu_{A_m B_n}^{\circ} + RT \ln a_{A_m B_n} = m(\mu_{A^{n+}}^{\circ} + RT \ln a_{A^{n+}}) + n(\mu_{B^{m-}}^{\circ} + RT \ln a_{B^{m-}}) \quad (2.24)$$

Ураховуючи

$$\mu_{A_m B_n}^{\circ} = m\mu_{A^{n+}}^{\circ} + n\mu_{B^{m-}}^{\circ},$$

після математичних перетворень у рівнянні (2.24) отримуємо

$$\ln a_{A_m B_n} = m \ln a_{A^{n+}} + n \ln a_{B^{m-}}$$

Звідси активність електроліту $A_m B_n$ дорівнює добутку активностей іонів у степенях їх стехіометричних коефіцієнтів:

$$a_{A_m B_n} = a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n \quad (2.25)$$

У той же час усіма відомими експериментальними методами активність окремих іонів визначити не вдається. Але експериментально можливо визначити коефіцієнт активності електроліту й розрахувати його активність $a_{A_m B_n}$. Уводиться припущення, що іони мають деяку середню активність a_{\pm} , яка уявляє собою середнє геометричне з активностей іонів і зв'язана з активністю електроліту:

$$a_{\pm} = \sqrt[m+n]{a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n} = \sqrt[m+n]{a_{A_m B_n}},$$

де $a_{A_m B_n}$ – експериментально визначена активність електроліту.

Для бінарного електроліту АВ середня активність іонів зв'язана з

активностями окремих іонів і електроліту формулою:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{A^+} \cdot a_{B^-}} = \sqrt{a_{AB}}$$

Приклад 1. Визначити середню активність іонів у розчині нітрату Алюмінію $Al(NO_3)_3$, якщо активність електроліту, що визначена експериментально, дорівнює $2,87 \cdot 10^{-8}$.

Розв'язання. $Al(NO_3)_3 \rightarrow Al^{3+} + 3NO_3^-$, $m = 1$, $n = 3$

$$a_{\pm} = \sqrt[m+n]{a_{A_mB_n}} = \sqrt[1+3]{2,87 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

Поряд з поняттям середньої активності іонів введено поняття середнього коефіцієнта активності іонів, який для електроліту A_mB_n розраховується за формулою:

$$f_{\pm} = \sqrt[m+n]{f_{A^{n+}}^m \cdot f_{B^{m-}}^n}$$

Виведемо формулу, що зв'язує середній коефіцієнт активності іонів з коефіцієнтом активності сильного електроліту, використовуючи формули (2.17) і (2.25):

$$f_{A_mB_n} \cdot c = f_{A^{n+}}^m \cdot (mc)^m \cdot f_{B^{m-}}^n \cdot (nc)^n,$$

де c , mc і nc – молярні концентрації електроліту A_mB_n , його катіонів і аніонів, відповідно.

Звідси:

$$f_{A_mB_n} = f_{\pm}^{m+n} \cdot m^m \cdot n^n \cdot c^{m+n-1}$$

тобто f_{\pm} можна розраховувати з експериментально визначеного $f_{A_mB_n}$.

Приведемо також корисне рівняння, яке відбиває зв'язок між активністю електроліту, середньою іонною активністю і середнім іонним коефіцієнтом активності:

$$a_{A_mB_n} = a_{\pm}^{m+n} = f_{\pm}^{m+n} \cdot m^m \cdot n^n \cdot c^{m+n} \quad (2.26)$$

Приклад 2. Визначити середній коефіцієнт активності іонів у 0,01 М водному розчині $Al(NO_3)_3$, якщо активність електроліту $2,87 \cdot 10^{-8}$.

Розв'язання. Середня іонна активність нітрату Алюмінію, що розрахована в прикладі 1, дорівнює $1,3 \cdot 10^{-2}$. Із рівняння (2.26):

$$f_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{c} \cdot m+n \sqrt{\frac{1}{m^m \cdot n^n}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} \cdot \sqrt[4]{\frac{1}{1 \cdot 3^3}} = 0,57$$

Для розрахунку активностей окремих іонів необхідно зробити додаткове припущення. Дж. Льюїс, беручи до уваги близькість властивостей іонів K^+ і Cl^- (рухливість іонів, іонний радіус, заряд і інше), прийняв, що $f_{K^+} = f_{Cl^-}$, а значить:

$$f_{K^+} = f_{Cl^-} = f_{\pm}$$

Це припущення дозволило розрахувати коефіцієнти активності окремих іонів. Наприклад, знаючи f_{\pm} для іонів хлороводню й f_{Cl^-} , можна знайти коефіцієнт активності іона Гідрогену за формулою:

$$f_{H^+} = \frac{f_{\pm}^2}{f_{Cl^-}}$$

Формула для теоретичного розрахунку коефіцієнта активності іона була виведена П. Дебаєм і Е. Хюккелем (див. підрозділ 2.5).

2.5. Електростатична теорія розчинів сильних електролітів

Подальший розвиток теорія розчинів електролітів одержала в роботах наступного покоління вчених, насамперед, голландського вченого П. Дебая і його учня, німецького вченого Е. Хюккеля (електростатична теорія сильних електролітів, 1923-1925 рр.), датського фізико-хіміка Н. Б'єррума (теорія утворення іонних пар, 1926 р.), американського вченого Л. Онсагера (теорія електропровідності розведених розчинів електролітів, 1926 р.).

Головною причиною залежності властивостей розчинів сильних електролітів від концентрації П. Дебай і Е. Хюккель вважали зміну енергії розчинів, обумовлену електростатичною взаємодією між іонами. При створенні теорії вони виходили з того, що: 1) дисоціація сильних електролітів повна, 2) іони знаходяться в тепловому русі, 3) між іонами існують сили електростатичної взаємодії.

Електростатичні сили взаємодії іонів прагнуть установити впорядкований розподіл їх у розчині, при якому кожний іон оточений тільки іонами протилежного знака, але цьому протидіє тепловий рух. Ці протилежні тенденції приводять до того, що навколо будь-якого іона в розчині втримуються іони різних знаків, однак, у

середньому навколо кожного позитивного іона є надлишок негативних іонів, а навколо кожного негативного – надлишок позитивних. Розподіл іонів навколо центрального іона, у якому переважають іони протилежного знака в порівнянні із центральним іоном, був названий *іонною атмосферою* (рис. 2.3 а). Всі іони в розчині рівноправні, навколо кожного з них формується іонна атмосфера й у той же час кожний центральний іон входить до складу іонної атмосфери будь якого іншого іона. Сумарний заряд іонів іонної атмосфери дорівнює за значенням і протилежний за знаком заряду центрального іона.

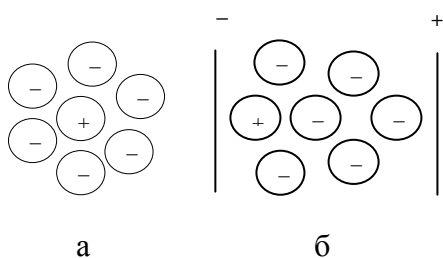


Рис. 2.3 Іонна атмосфера навколо центрального іона (катиона): а) – симетрична (в відсутності електричного поля); б) – асиметрична (при русі в електричному полі).

Дебай і Хюккель прийняли, що неідеальна складова хімічного потенціалу $RT \ln f_i$ (підрозд. 2.4) дорівнює додатковій потенційній енергії центрального іона, обумовленій його взаємодією з іонною атмосферою. Це дало їм можливість відкрити закон, який установлює залежність коефіцієнта активності іонів від іонної сили водного розчину (*граничний закон Дебая-Хюккеля*):

$$\lg f = -0,51 z^2 \sqrt{I}, \quad (2.27)$$

де f – коефіцієнт активності іона, z – заряд іона, I – іонна сила розчину.

Рівняння (2.27) застосовне для водних розчинів електролітів при 298 К і дає задовільні результати для розчинів з іонною силою не вище за 0,02. Закон Дебая - Хюккеля є теоретичним обґрунтуванням емпіричного закону іонної сили Льюїса й Рендалла (підрозд.2.3).

При виконанні розрахунків ученими були зроблені наступні допущення:

- 1) взаємодія окремих іонів між собою замінена їх взаємодією з іонними атмосферами;
- 2) дискретні заряди іонів усередині іонної атмосфери замінені безперервним полем;
- 3) розглядалися розведені розчини, для яких зневажали власним об'ємом іонів, представляючи їх математичними точками, що несуть певний заряд;
- 4) розчинник являє собою безперервне середовище з певною діелектричною

проникністю, зміна якої поблизу іона в розчині не враховується.

У силу зроблених допущень теорія Дебая й Хюккеля застосовна лише для досить розведених розчинів сильних електролітів з концентраціями не вище за 0,01 моль/л. Спроби вдосконалити теорію з огляду на розміри іонів розширюють межі її застосовності для водних розчинів бінарних електролітів з однозарядними іонами до концентрацій 0,1 – 0,5 моль/л.

Приклад 1. Обчислити активність іонів Гідрогену в 0,001 М розчині хлороводневої кислоти.

Розв'язання. Іонна сила 0,001 М розчину хлороводневої кислоти дорівнює 0,001 (розрахунки див. у підрозд. 2.3, приклад 1). Розрахуємо коефіцієнт активності й активність іонів Гідрогену за формулами 2.27, 2.17:

$$\lg f_{\text{H}^+} = -0,51 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{10^{-3}} = -0,016$$
$$f_{\text{H}^+} = 10^{-0,016} = 0,96; \quad a_{\text{H}^+} = 0,96 \cdot 0,001 = 0,00096$$

Незважаючи на те, що аналітична концентрація іонів H^+ в 0,001 М розчині хлороводневої кислоти дорівнює 0,001 моль/л, стан іонів у цьому розчині відповідає їх активній концентрації 0,00096 моль/л.

Приклад 2. Показати, як позначиться на активності іонів Гідрогену введення в розчин іншого сильного електроліту (на прикладі розчину, в 1 л якого розчинені 0,001 моль HCl і 0,001 моль CaCl_2).

Розв'язання. Активність іонів Гідрогену в 0,001 М розчині хлороводневої кислоти дорівнює 0,00096 моль/л (приклад 1). При додаванні в 1 л такого розчину 0,001 моль CaCl_2 іонна сила його змінюється до 0,004 (приклад 3, підрозд. 2.3). Розрахуємо коефіцієнт активності й активність іонів H^+ у цьому розчині за формулами 2.27, 2.17:

$$\lg f_{\text{H}^+} = -0,51 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,004} = -0,032; \quad f_{\text{H}^+} = 10^{-0,032} = 0,93$$
$$a_{\text{H}^+} = 0,93 \cdot 0,001 = 0,00093$$

Аналітична концентрація іонів Гідрогену в розчині, в 1 л якого розчинені 0,001 моль HCl і 0,001 моль CaCl_2 , складає 0,001 моль/л, однак вони поведуться в розчині так, нібито їх концентрація всього 0,00093 моль/л. Отже, *активність іонів*

при введенні в розчин іншого сильного електроліту зменшується.

Теорія П. Дебая й Е. Хюккеля знайшла подальший розвиток у працях П. Дебая й Л. Онсагера, які вивчали електропровідність розчинів електролітів. Уявлення про іонну атмосферу дозволило пояснити зменшення визначених за електропровідністю значень ступеня дисоціації сильних електролітів наявністю двох додаткових видів гальмувань, що зазнають іони, які перебувають в електричному полі. На ці іони діють рушійні сили (зовнішнє поле) і сили гальмування з боку навколишнього середовища. У розчині слабого електроліту гальмування зв'язане, головним чином, з подоланням опору, викликаного в'язкістю розчину. У розчині сильного електроліту, крім цього гальмування, необхідно враховувати гальмуючу дію іонної атмосфери.

При розміщенні розчину сильного електроліту в електричному полі центральний іон рухається в одну сторону (ліворуч на рис. 2.3 б), а оточуюча його іонна атмосфера – у протилежну. Рух центрального іона в електричному полі супроводжується руйнуванням іонної атмосфери в одному його положенні (через те, що іон виходить із неї) і безперервним формуванням атмосфери в нових положеннях іона. Більш повільне формування нової іонної атмосфери в порівнянні з руйнуванням попередньої приводить до порушення симетрії іонної атмосфери: кількість іонів протилежного заряду за центральним іоном (праворуч на рис. 2.3 б) виявляється більшою, ніж перед ним, тому за ним утворюється як би хвіст із протилежно заряджених іонів. Спрямоване переміщення центрального іона гальмується внаслідок електростатичного притягання його до «хвоста» асиметричної іонної атмосфери, що приводить до зменшення електропровідності розчину.

Центральний іон пересувається не в нерухомому розчиннику, а в розчиннику, що переміщається йому назустріч разом з іонною атмосферою, оскільки молекули розчинника входять до її складу (сольватують іони з іонної атмосфери). Таким чином, центральний іон, що рухається в електричному полі, додатково гальмується розчинником, що рухається йому назустріч.

У результаті додаткових гальмуючих ефектів за даними електропровідності

одержують занижене значення ступеня дисоціації сильного електроліту (уявного ступеня дисоціації).

Електропровідність концентрованих розчинів сильних електролітів зменшується також внаслідок утворення *іонних пар** і інших асоціатів. В іонній парі іони зберігають свої сольватні оболонки, у цьому відмінність іонної пари від «іонної молекули». Нейтральні іонні пари (K^+A^- , $K^{2+}A^{2-}$) не беруть участь у переносі електрики. Заряджені іонні пари $(K^{2+}A^-)^+$, $(K^+A^{2-})^-$, що утворюються з іонів різного по величині заряду, вносять в електропровідність значно менший внесок у порівнянні з неасоційованими іонами. Одночасне зіткнення трьох іонів малоймовірно. Трійники в основному утворюються при зіткненні іонної пари з іоном. Трійники можуть бути зарядженими $[(K^+A^-K^+)^+]$, $[(A^-K^+A^-)^-]$ і електрично нейтральними $[(A^-K^{2+}A^-)$, $(K^+A^{2-}K^+)]$. Точно встановлене утворення таких асоціатів, як $BaCl^+$, $AgCl_2^-$, $LiCl_2^-$. Ступінь асоціації іонів зростає зі збільшенням зарядів і зменшенням радіусів частинок, зі зменшенням діелектричної проникності розчинника.

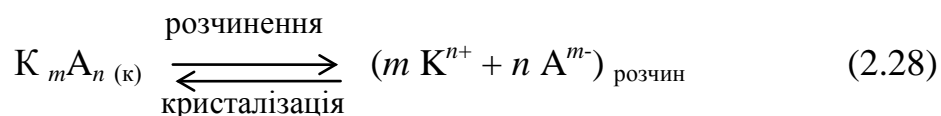
2.6. Малорозчинні електроліти. Добуток розчинності

Розчинність електролітів у додатку 3 позначається буквами „р” (розчинні), „м” (малорозчинні) й „н” (нерозчинні). Для перших розчинність (маса розчиненої речовини в 100 г води) більша за 1 г, для других знаходиться в межах від 1 г до 0,01 г, для третіх – менша за 0,01 г. Звідси зрозуміло, що зовсім нерозчинних речовин не існує, тому малорозчинними будемо називати речовини з позначками „м” і „н”. Підкреслимо, що малорозчинні електроліти можуть бути сильними, наприклад, $BaSO_4$, $Ca(OH)_2$, Ag_2CO_3 , і слабкими ($Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$) електролітами.

При контакті малорозчинного кристалічного електроліту з водою утворюється розбавлений розчин, який містить тільки іони розчиненої речовини не тільки у випадку сильного, але й в випадку слабого електроліту, тому що в його дуже розбавленому розчині $\alpha = 1$. При достатньому часі контакту досягається стан насиченості розчину. Цей стан характеризується встановленням гетерогенної

* Теорія утворення іонних пар була запропонована В. К. Семенченко (1922 р.) і розвинена Н. Б'єррумом (1926 р.).

рівноваги між твердою фазою (кристалом електроліту) і рідкою фазою (насиченим розчином малорозчинного електроліту, для якого характерна незначна концентрація іонів):



Фізичний процес розчинення кристалу супроводжується хімічним процесом – електролітичною дисоціацією, оборотний процес (кристалізація) – асоціацією іонів у кристал. Константа рівноваги цього гетерогенного процесу має вид:

$$K = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

Величина K визначається добутком концентрацій іонів у розчині й одночасно характеризує розчинність електроліту, тому називається *добутком розчинності* (ДР):

$$\text{ДР} (K_m A_n) = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

Добуток розчинності малорозчинного електроліту дорівнює добутку концентрацій іонів (у степенях їх стехіометричних коефіцієнтів) у його насиченому розчині. Добуток розчинності, будучи константою рівноваги, залежить від природи розчиненої речовини й розчинника, від температури, але не залежить від концентрацій іонів. Значення ДР малорозчинних електролітів при певній температурі приводяться в довідниках (див. додаток 4).

Насичений розчин малорозчинного електроліту є розчином розбавленим. У такому розчині концентрації іонів практично співпадають з їх активностями. Якщо ж цей розчин містить інші речовини, які підвищують його іонну силу, то тоді треба розрахунок ДР треба проводити з використанням активностей за формулою:

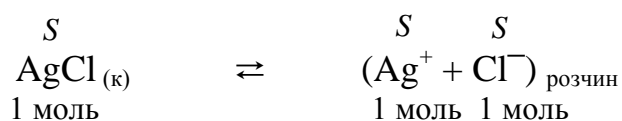
$$\text{ДР} (K_m A_n) = a_{K^{n+}}^m \cdot a_{A^{m-}}^n = f_{K^{n+}}^m \cdot [K^{n+}]^m \cdot f_{A^{m-}}^n \cdot [A^{m-}]^n$$

Добуток розчинності застосовується для кількісної характеристики розчинності малорозчинних електролітів.

Приклад 1. Розрахувати розчинність (моль/л) малорозчинних солей $AgCl$, $AgBr$, AgI за значеннями їх добутків розчинності, які при температурі 298 К відповідно дорівнюють: $1,78 \cdot 10^{-10}$; $5,3 \cdot 10^{-13}$; $8,3 \cdot 10^{-17}$. Виявити зв'язок між ДР цих

солей і їх розчинностями.

Розв'язання. У насиченому розчині малорозчинної солі (наприклад, AgCl) установлюється гетерогенна рівновага:



Молярне співвідношення солі, катіонів і аніонів складає: 1:1:1. Якщо розчинність солі (виражену через молярну концентрацію) позначити S , моль/л, то молярні концентрації іонів Ag^+ і Cl^- у розчині теж будуть дорівнювати S . Підставивши концентрації іонів у вираз ДР, отримуємо зв'язок ДР солі з її розчинністю:

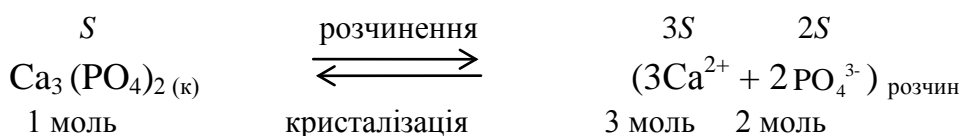
$$\text{ДР (AgCl)} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S^2$$

Звідси: $S = \sqrt{\text{ДР}}$. Розчинності вищезазначених солей, розраховані за цією формулою, відповідно складають $1,3 \cdot 10^{-5}$; $7,3 \cdot 10^{-7}$; $9,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Порівнюючи отримані розчинності малорозчинних солей з їх ДР, робимо висновок: *чим менший добуток розчинності малорозчинного електроліту, тим менша його розчинність.*

На розчинність малорозчинного електроліту впливає присутність інших електролітів, зокрема, з однойменними іонами.

Приклад 2. Порівняти розчинність ортофосфату Кальцію у воді (ДР = $2 \cdot 10^{-29}$ при 298 К) і в 0,001 М водному розчині хлориду Кальцію при тій же температурі.

Розв'язання. У насиченому розчині малорозчинної солі (ортофосфату Кальцію) установлюється гетерогенна рівновага:



Якщо розчинність солі складає S , моль/л, то тоді молярні концентрації іонів у розчині дорівнюють: $[\text{Ca}^{2+}] = 3S$ моль/л і $[\text{PO}_4^{3-}] = 2S$ моль/л. Підставивши концентрації іонів у вираз ДР, отримуємо зв'язок ДР солі з її розчинністю:

$$\text{ДР} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 27 \cdot 4S^5 = 108S^5$$

Виразимо розчинність ортофосфату Кальцію у воді з цього рівняння й розрахуємо її:

$$S = \sqrt[5]{\frac{ДР}{108}} = \sqrt[5]{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{108}} = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}$$

У цьому розчині $[Ca^{2+}] = 3S = 3 \cdot 7,1 \cdot 10^{-7} = 2,13 \cdot 10^{-6}$ (моль/л), $[PO_4^{3-}] = 2S = 2 \cdot 7,1 \cdot 10^{-7} = 1,42 \cdot 10^{-6}$ (моль/л).

Далі розрахуємо розчинність $Ca_3(PO_4)_2$ у 0,001 М водному розчині хлориду Кальцію. Позначимо її через S'' . Збільшення концентрації іонів Ca^{2+} у розчині двох солей у порівнянні з насиченим розчином однієї солі приводить до зміщення гетерогенної рівноваги у насиченому розчині $Ca_3(PO_4)_2$ ліворуч і зменшенню розчинності цієї солі, тобто $S'' < S'$. Концентрація іонів Ca^{2+} у цьому розчині дорівнює $(3S'' + 1 \cdot 10^{-3})$ моль/л. Оскільки $3S'' \ll 1 \cdot 10^{-3}$, то величиною $3S''$ можна нехтувати й уважати, що $[Ca^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрація PO_4^{3-} у цьому розчині дорівнює $2S''$. Розрахуємо S'' , використовуючи значення добутку розчинності $Ca_3(PO_4)_2$:

$$ДР = [Ca^{2+}]^3 \cdot (2S'')^2$$

$$S'' = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{ДР}{[Ca^{2+}]^3}} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{(10^{-3})^3}} = 7,0 \cdot 10^{-11} \text{ (моль/л)}$$

Розчинність $Ca_3(PO_4)_2$ у 0,001 М водному розчині хлориду Кальцію значно менша ніж у чистій воді. Отже, *розчинність малорозчинного електроліту зменшується в присутності інших більш розчинних електролітів з однойменними іонами.*

У приведеному прикладі розрахунок розчинності ортофосфату Кальцію в розчині хлориду Кальцію виконаний без урахування іонної сили розчину, яка створюється іонами хлориду Кальцію й впливає на активності іонів малорозчинного електроліту.

Приклад 3. Обчислити розчинність ортофосфату Кальцію в 0,001 М водному розчині хлориду Кальцію при 298 К з урахуванням іонної сили розчину.

Розв'язання. Іонна сила 0,001 М розчину $CaCl_2$ дорівнює 0,003 (підрозд. 2.3, приклад 3). Записавши добуток розчинності $Ca_3(PO_4)_2$ через активності іонів Ca^{2+} , PO_4^{3-} , виразимо розчинність солі:

$$ДР = a^3(Ca^{2+}) \cdot a^2(PO_4^{3-}) = f^3(Ca^{2+}) \cdot f^2(PO_4^{3-}) \cdot [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$$

$$S = \frac{1}{2} [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\text{ДР}}{f^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot f^2(\text{PO}_4^{3-}) \cdot [\text{Ca}^{2+}]^3}}$$

Обчислимо розчинність ортофосфату Кальцію за цією формулою, спочатку розрахувавши коефіцієнти активності іонів $f(\text{Ca}^{2+})$ і $f(\text{PO}_4^{3-})$ за формулою (2.27):

$$\lg f(\text{Ca}^{2+}) = -0,51 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,003} = -0,112; f(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-0,112} = 0,77$$

$$\lg f(\text{PO}_4^{3-}) = -0,51 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0,003} = -0,251; f(\text{PO}_4^{3-}) = 10^{-0,251} = 0,56$$

$$S = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{0,77^3 \cdot 0,56^2 \cdot (10^{-3})^3}} = 1,86 \cdot 10^{-12} \text{ (моль/л)}$$

Розчинність малорозчинного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у присутності сильного електроліту з однойменними іонами дійсно зменшується, але при використанні активностей замість концентрацій іонів у розрахунках отримане більш високе значення розчинності: $18,6 \cdot 10^{-11}$ моль/л замість $7,0 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

Можна показати, що розчинність електроліту K_mA_n без урахування іонної сили розчину зв'язана з його добутком розчинності рівнянням:

$$\text{ДР} = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}; S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ДР}}{m^m \cdot n^n}}$$

З підвищенням іонної сили розчину коефіцієнти активності іонів малорозчинного електроліту зменшуються й тому його розчинність трохи зростає (сольовий ефект):

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ДР}}{m^m \cdot n^n \cdot f^m(\text{K}^{n+}) \cdot f^n(\text{A}^{m-})}}$$

Енергія Гіббса розчинення твердого електроліту $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ має вид:

$$\Delta G = -RT \ln \text{ДР} + RT \ln \text{ДК} = RT \ln (\text{ДК} \cdot \text{ДР}^{-1}),$$

де ДК – добуток концентрацій іонів (у розчині, що розглядається) в степенях їх стехіометричних коефіцієнтів.

Наприклад, добуток концентрацій для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ визначається за формулою:

$$\text{ДК} = c^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{PO}_4^{3-})$$

Розчинення є самочинним процесом, якщо $\Delta G < 0$, це можливе при $\text{ДК} < \text{ДР}$. Отже, при добутку концентрацій іонів у відповідних степенях ДК меншим за добуток розчинності ДР цього малорозчинного електроліту, розчин є ненасиченим, тому кристали електроліту розчиняються. При $\Delta G = 0$ ($\text{ДК} = \text{ДР}$) розчин є

насиченим, система знаходиться в рівновазі: в одиницю часу в розчин переходить стільки іонів, скільки їх знову повертається в осад. При $\Delta G > 0$ (ДК > ДР) процес розчинення електроліту є термодинамічне неможливим. Це означає, що розчин пересичений, у ньому самочинно може перебігати процес кристалізації (утворення осаду).

Приклад 4. Визначити, який процес (розчинення чи кристалізація) буде перебігати самочинно, якщо змішати водні розчини $5 \cdot 10^{-3}$ М хлориду Кальцію об'ємом 100 см^3 і 400 см^3 $1 \cdot 10^{-3}$ М ортофосфату Натрію й 1 моль кристалічного ортофосфату Кальцію.

Розв'язання. Обчислимо концентрації солей після розведення їх при змішуванні. Загальний об'єм розчинів солей 500 см^3 . Кількості речовини CaCl_2 і Na_3PO_4 у вихідних розчинах становлять:

$$n(\text{CaCl}_2) = V(\text{CaCl}_2) \cdot c'(\text{CaCl}_2) = 0,1 \text{ л} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n(\text{Na}_3\text{PO}_4) = V(\text{Na}_3\text{PO}_4) \cdot c'(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,4 \text{ л} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Тоді молярні концентрації солей і іонів Ca^{2+} і PO_4^{3-} після розведення відповідно дорівнюють:

$$c(\text{CaCl}_2) = n(\text{CaCl}_2) / V = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} / 0,5 \text{ л} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = c(\text{Ca}^{2+})$$

$$c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = n(\text{Na}_3\text{PO}_4) / V = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} / 0,5 \text{ л} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = c(\text{PO}_4^{3-})$$

Розрахувавши добуток концентрацій іонів Ca^{2+} і PO_4^{3-} у відповідних степенях (ДК) у даному розчині, порівняємо його з добутком розчинності ДР малорозчинного ортофосфату Кальцію ($2 \cdot 10^{-29}$ при 298 К):

$$\text{ДК} = c^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{PO}_4^{3-}) = (1 \cdot 10^{-3})^3 \cdot (8 \cdot 10^{-4})^2 = 6,4 \cdot 10^{-24}$$

$$6,4 \cdot 10^{-24} > 2 \cdot 10^{-29}$$

Оскільки ДК іонів Ca^{2+} і PO_4^{3-} в одержаному при змішуванні розчині більший за ДР ортофосфату Кальцію, процес розчинення кристалів $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ є термодинамічно неможливим, розчин є пересиченим відносно цієї солі й самочинно перебігає протилежний процес – кристалізація.

2.7. Електропровідність розчинів електролітів

Електропровідність розчинів електролітів (іонних провідників) – це здатність

їх проводити електричний струм за рахунок направленої руху іонів під дією зовнішнього електричного поля. Електропровідність іонних провідників уступає електропровідності електронних провідників: внаслідок більшої маси іонів швидкість їх руху в електричному полі значно менша ніж швидкість руху електронів.

Під час руху в розчині іони зазнають гальмуючу дію розчинника, яка збільшується при підвищенні його в'язкості. Розчинник також сприяє зниженню швидкості руху іонів, збільшуючи їх розміри при сольватації.

Концентрація електроліту в розчині, визначаючи концентрацією іонів, також впливає на швидкість їх руху. При значних концентраціях рух іонів гальмується в зв'язку зі зростанням в'язкості розчину. У розчинах сильних електролітів іонні атмосфери, що утворюються навколо кожного з іонів, а також іонні асоціати (підрозд. 2.5) додатково і істотно гальмують рух іонів.

Зростання температури збільшує інтенсивність хаотичного теплового руху частинок, що перешкоджає направленої руху іонів. Але підвищення інтенсивності руху частинок приводить до зменшення розмірів сольватних оболонок іонів і збільшення швидкості їх руху. Як правило, електропровідність розчинів електролітів збільшується при підвищенні температури.

Кількісно явище електропровідності характеризується однойменною величиною. Електропровідність провідника – величина, зворотна його опору R (Ом). Опір провідника зв'язаний з його питомим опором ρ (Ом · м), довжиною l (м) і площиною поперечного перерізу S (м²):

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

Питомий опір розчину електроліту – це опір розчину, розташованого між електродами площею 1 м² на відстані 1 м друг від друга. Величина, зворотна питомому опору, називається *питомою електропровідністю* κ (каппа):

$$\kappa = 1/\rho$$

Питома електропровідність – це електропровідність розчину, що знаходиться між двома паралельними електродами площею 1 м², розташованими

на відстані 1 м друг від друга. Одиницею виміру питомої електропровідності є $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, де См – сименс. Величина питомої електропровідності розчину електроліту залежить від природи електроліту (величини зарядів і радіусів сольватованих іонів), його концентрації і ступеня дисоціації, природи розчинника (діелектричної проникності, здатності сольватувати іони, в'язкості), температури розчину й т.д.

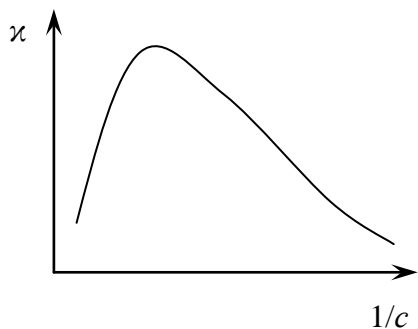


Рис. 2.4 Залежність питомої електропровідності розчинів електролітів від розведення

Питома електропровідність розчинів електролітів при розведенні змінюється так, як концентрація іонів у розчині слабого електроліту (рис. 2.4, 2.5). В області малих розведень (концентровані розчини) питома електропровідність розчинів електролітів збільшується при розведенні, але з різних причин для сильних і слабких електролітів.

У концентрованих розчинах слабких електролітів електропровідність визначається насамперед концентрацією іонів, а не швидкістю їх руху. Концентрація іонів за формулою (2.5) пропорційна добутку молярної концентрації електроліту і ступеня його дисоціації. Як відомо, при розведенні концентрація електроліту зменшується (рис.2.5, крива 1), а ступінь дисоціації слабого електроліту збільшується (рис.2.5, крива 2).

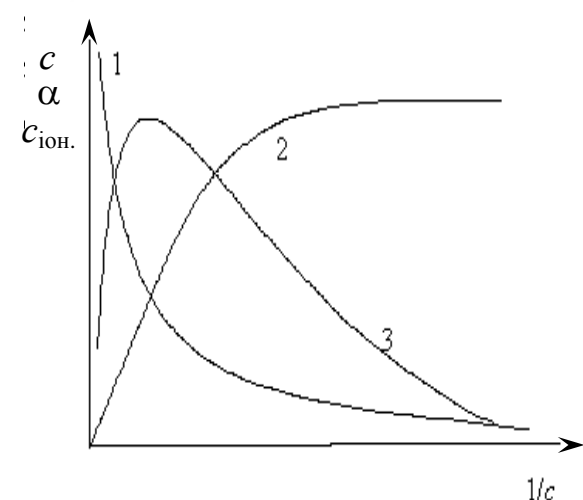


Рис. 2.5 Залежність концентрації слабого електроліту (1), ступеня його дисоціації (2) і концентрації іонів (3) від розведення

Природно, величина (α або c), що при розведенні змінюється в більшій мірі, у першу чергу, впливає на зміну концентрації іонів.

У вищезазначеній області малих розведень концентрація іонів зростає при розведенні (рис. 2.5, крива 3) тому, що ступінь дисоціації збільшується швидше, ніж зменшується концентрація електроліту.

При розведенні концентрованих розчинів сильних електролітів починають руйнуватися іонні атмосфери, іонні

асоціати, що підвищує швидкість руху іонів і питому електропровідність (рис. 2.4). З іншого боку, з розведенням зменшується концентрація іонів. Питома електропровідність розчину зростатиме, поки швидкість руху іонів зростає більше при розведенні, ніж зменшується концентрація іонів.

Однак при досягненні певного розведення електропровідність починає зменшуватися. У розведених розчинах електролітів швидкість руху іонів майже не залежить від їх концентрації із-за відсутності взаємодій між іонами. В області великих розведень електропровідність розчинів, будучи пропорційною концентрації іонів, зменшується з розведенням. Ступінь дисоціації слабких електролітів у цій області розведень збільшується повільніше, ніж зменшується концентрація електроліту, і тому концентрація іонів зменшується (рис. 2.5).

Поряд з питомою електропровідністю використовується *молярна (еквівалентна) електропровідність λ^** . *Молярна електропровідність – це електропровідність розчину об'ємом V , що містить 1 моль еквівалентів розчиненої речовини й перебуває між двома паралельними електродами з відстанню між ними 1 м.* Одиницею виміру молярної електропровідності є $\text{См} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Об'єм розчину V , постійний для питомої електропровідності (1 м^3), для молярної електропровідності повинен бути таким, щоб у ньому був розчинений 1 моль еквівалентів електроліту. Молярна й питома електропровідності зв'язані між собою співвідношенням:

$$\lambda = \kappa \cdot V = \kappa / c_{\text{ек}} \quad (2.29)$$

де V – об'єм розчину (м^3), що містить 1 моль еквівалентів електроліту (розведення), $c_{\text{ек}}$ – молярна концентрація еквівалентів електроліту, $\text{моль}/\text{м}^3$.

Молярна електропровідність збільшується при розведенні розчину (зменшенні концентрації розчиненої речовини, див. рівн. (2.29)). Вона прагне до деякого граничного максимального значення λ_{∞} (молярної електропровідності при нескінченному розведенні), якщо $c_{\text{ек}} \rightarrow 0$.

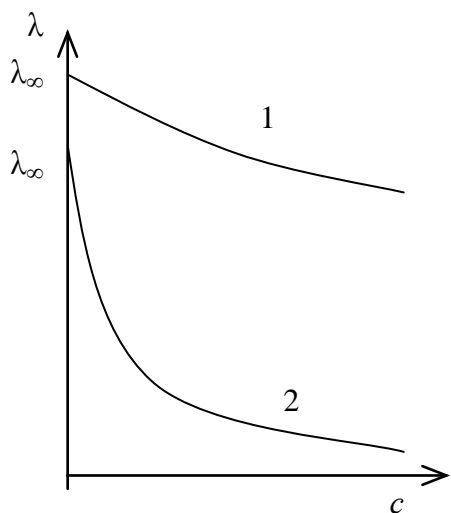
Залежність молярної електропровідності сильних електролітів від кореня

* Поняття „молярна електропровідність” запропоноване російським ученим Р.Е. Ленцем.

квадратного з концентрації лінійна і описується емпіричним рівнянням Кольрауша (1885 р.), яке називається *законом квадратного кореня*:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{c_{\text{ек.}}},$$

де a – постійна величина. Екстраполяція експериментальної залежності молярної



електропровідності від концентрації сильних і слабких електролітів на вісь ординат ($c_{\text{ек.}} = 0$) дозволяє визначити λ_{∞} (рис. 2.6).

Причина залежності молярної електропровідності від концентрації сильного електроліту полягає в електростатичній взаємодії іонів. Утворення іонних атмосфер й іонних пар зменшує швидкість руху іонів в електричному полі, тому електропровідність такого розчину буде менша за ту, яку можна було б очікувати при заданій концентрації. З розведенням розчину

Рис. 2.6 Залежність молярної електропровідності сильного (1) і слабого (2) електролітів від концентрації

відстань між іонами збільшується, сили взаємодії зменшуються й, відповідно, збільшується молярна електропровідність. При нескінченному розведенні, при якому взаємовплив іонів стає незначним, електропровідність досягає максимального значення – λ_{∞} .

Л. Онсагер урахував вплив гальмуючих ефектів електростатичної взаємодії іонів на електропровідність розчинів сильних електролітів, теоретично обґрунтував емпіричне рівняння Кольрауша (1926 р.).

Відношення молярної електропровідності розчину сильного електроліту при даному розведенні до електропровідності при нескінченному розведенні дозволяє розрахувати уявний ступінь дисоціації й оцінити вплив іонних взаємодій на швидкість руху іонів в електричному полі (підрозд. 2.5). Значення ступеня дисоціації хлориду калію, обчислені при 18 °С за електричною провідністю його водних розчинів, показують, що з ростом концентрації уявний ступінь дисоціації зменшується:

$c(\text{КСІ}), \text{ моль/л}$	0,01	0,1	1	2
$\alpha_{\text{уяв.}}, \%$	94,2	86,2	75,6	71,2

Однак зменшення уявного ступеня дисоціації в розчинах сильних електролітів при збільшенні концентрації обумовлено не утворенням молекул, як це відзначалося вище. Наприклад, ступінь дисоціації сильного електроліту 94,2% означає, що, незважаючи на повну його дисоціацію, взаємодії між іонами (утворення іонних атмосфер, іонних пар і т.д.) приводять до зменшення електропровідності й уявного зниження ступеня дисоціації на 5,8%.

У розведених розчинах слабких електролітів електростатичну взаємодію іонів можна не враховувати: при незначному вмісті іони перебувають на великій відстані друг від друга. Збільшення молярної, як і питомої, електропровідності цих розчинів з розведенням обумовлено збільшенням кількості іонів внаслідок збільшення ступеня дисоціації електроліту. Вимір електропровідності розведених розчинів слабких електролітів дозволяє обчислити їх ступені дисоціації при даному розведенні (метод Арреніуса, підрозд. 2.5).

Приклад. Обчислити ступінь і константу дисоціації деякої слабкої кислоти НА з молярною концентрацією $10 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ за даними питомої й молярної електропровідностей: $\kappa = 0,05 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, $\lambda_{\infty} = 0,0205 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Розв'язання. Ступінь дисоціації слабких електролітів у розведених розчинах обчислюється за даними молярної електропровідності при даному розведенні λ і молярної електропровідності при нескінченному розведенні λ_{∞} (рів. 2.15). Спочатку розрахуємо молярну електропровідність при даному розведенні розчину електроліту через питому електропровідність і молярну концентрацію еквівалентів електроліту за формулою 2.29 з огляду на те, що $c(\text{НА}) = c_{\text{ек.}}(\text{НА})$:

$$\lambda = \kappa / c_{\text{ек.}}(\text{НА}) = 0,05 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1} / 10^2 (\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Тоді ступінь дисоціації електроліту дорівнює:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}}{205 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}} = 2,45 \cdot 10^{-2}$$

Відповідно до закону розведення Оствальда константа дисоціації слабкого

бінарного електроліту зв'язана зі ступенем його дисоціації й молярною концентрацією електроліту (рівняння 2.7):

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{(2,45 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 10 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}}{1 - 0,0245} = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Отже, вивчення електропровідності водних розчинів електролітів дозволило розділити їх на сильні і слабкі електроліти. У перших молярна електропровідність велика й мало змінюється (зменшується) з концентрацією через електростатичну взаємодію іонів. Електропровідність концентрованих розчинів слабких електролітів мала, але значно змінюється з розведенням внаслідок збільшення ступеня дисоціації (рис. 2.6).

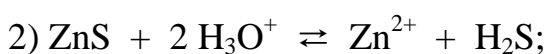
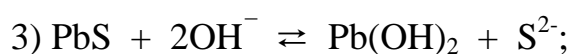
Контрольні завдання

1. Указати, які з перелічених нижче сполук відносяться до слабких і які до сильних електролітів: HCN, Sr(OH)₂, K₂SO₄, HMnO₄, H₂SiO₃, Mg(OH)₂, HNO₃, CH₃COOH, KOH, NH₄OH, NaF, H₂S.

2. Написати рівняння електролітичної дисоціації гідроксиду Феруму (III) і хлориду Феруму (III). Пояснити, у якому випадку дисоціація є оборотною й ступінчатою.

3. Написати рівняння реакції іонного обміну в молекулярній і іонно-молекулярній формі між: а) гідрокарбонатом Кальцію й гідроксидом Кальцію; б) карбонатом Кальцію й вугільною кислотою. При написанні рівнянь урахувати, що кислі солі розчинні у воді.

4. Привести для кожного з перелічених нижче рівнянь реакцій по два рівняння в молекулярній формі:



5. Обчислити концентрацію іонів Гідрогену в 0,01М розчині HCl, якщо уявний ступінь дисоціації хлороводневої кислоти дорівнює 95%.

Відповідь: $9,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

6. Обчислити уявний ступінь дисоціації й ізотонічний коефіцієнт хлориду

Барію, якщо в 0,1 М розчині цієї солі концентрація хлорид-іонів дорівнює 0,16 моль/л.

Відповідь: 0,8; 2,6

7. Обчислити концентрацію іонів H^+ і молекул, що не дисоціювали, в 0,1 М розчині CH_3COOH при 298 К.

Відповідь: $1,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 0,0987 моль/л

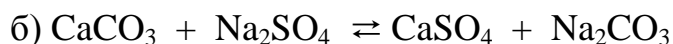
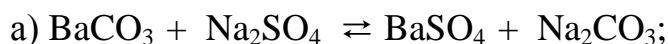
8. Обчислити ступінь дисоціації й ізотонічний коефіцієнт гідроксиду амонію NH_4OH в 0,1 М і 0,01 М розчинах при 298 К.

Відповідь: $1,34 \cdot 10^{-2}$ і 1,01; $4,24 \cdot 10^{-2}$ і 1,04

9. Обчислити, у якому співвідношенні знаходяться концентрації іонів Гідрогену в 0,01 М розчинах хлороводневої й оцтової кислот при 298 К?

Відповідь: 23,58

10. Визначити, використовуючи добутки розчинності малорозчинних солей, напрями зміщення хімічних рівноваг у наступних реакціях:



Написати рівняння реакцій у іонно-молекулярній формі.

11. До розчинів, які містять іони Ba^{2+} і Pb^{2+} з однаковими концентраціями, поступово додають розчин хромату Калію K_2CrO_4 . Який осад, хромату Барію або Плюмбуму, утворюється першим? Для відповіді треба використати добутки розчинності солей.

12. Розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 291 К складає $8,21 \cdot 10^{-2}$ г у 100 г води. Розрахувати концентрацію іонів OH^- у його насиченому розчині й добуток розчинності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за цієї температури, допускаючи, що густина такого розбавленого розчину дорівнює густині води (1 г/мл).

Відповідь: $5,48 \cdot 10^{-6}$; $2,22 \cdot 10^{-2}$ моль/л

13. Визначити, чи утворюється осад хромату Аргентуму Ag_2CrO_4 при зливанні рівних об'ємів розчинів з концентраціями іонів Ag^+ і CrO_4^{2-} 0,1 і 0,01 моль/л відповідно? Обчислити розчинність (моль/л) цієї солі при 298 К.

Відповідь: утворюється; $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

14. Обчислити розчинність $\text{Fe}(\text{OH})_3$ у 0,01М розчині FeCl_3 і концентрацію іонів OH^- у цьому розчині при 298 К.

Відповідь: $4,9 \cdot 10^{-13}$; $1,47 \cdot 10^{-2}$ моль/л

15. Обчислити розчинність AgCl (моль/л) в 0,01 М розчині хлориду Натрію при 298 К з урахуванням іонної сили розчину.

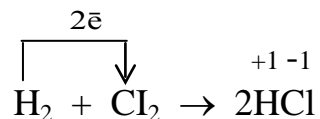
Відповідь: $2,25 \cdot 10^{-8}$ моль/л

3. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ В РОЗЧИНАХ

3.1. Електронна теорія окисно-відновних реакцій

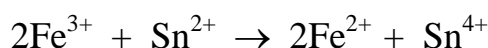
Реакції, під час перебігу яких відбувається зміна ступенів окиснення елементів внаслідок перенесення електронів від одних частинок (атомів, молекул, іонів) до інших, називаються окисно-відновними (ОВР). Таке визначення цих реакцій відповідає електронній теорії ОВР, яка склалася на початку ХХ століття. Значний вклад у створення електронної теорії ОВР зробив український учений Л.В. Писаржевський.

Зазначимо, що положення про повне перенесення електронів від одних частинок до інших є досить умовним, бо в більшості реакцій відбувається тільки перерозподіл електронної густини між частинками. Це тільки зручний прийом для полегшення написання рівнянь реакцій та підбору коефіцієнтів. Лише умовно можна вважати, що атом Гідрогену втрачає один електрон, набуваючи ступеня окиснення +1, а атом Хлору його приймає, набуваючи ступеня окиснення -1, у нижчеприведеній реакції:



За експериментальними даними ефективний заряд Гідрогену в хлороводні приблизно дорівнює +0,17, а хлору -0,17, тобто ефективні заряди елементів значно менші за ступені їх окиснення.

Повний перенос електронів має місце в ОВР з участю іонів, що відбуваються в розчинах електролітів. Наприклад, у реакції



кожний іон Sn^{2+} віддає два електрони, а кожний іон Fe^{3+} приймає один електрон.

Обов'язковими учасниками будь-якої ОВР є відновник і окисник. Відновником називається частинка, яка віддає електрони (скорочено відновник позначається буквосполученням *Red* від латинського *reducteur*). Відновні властивості може виявляти частинка, яка містить елемент, що знаходиться в найнижчому або проміжному ступенях окиснення. Наприклад, відновниками можуть бути: нітрит-іон

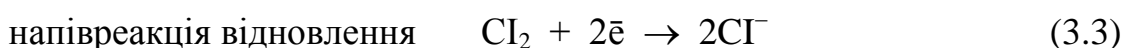
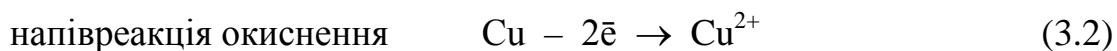
NO_2^- за рахунок елемента Нітрогену у проміжному ступені окиснення +3, сульфат-іон SO_4^{2-} , оскільки елемент Сульфур у ньому має проміжний ступінь окиснення +4, сульфід-іон S^{2-} з найнижчим ступенем окиснення Сульфуру –2. Під час перебігу ОВР ступінь окиснення елемента, що обумовлює відновні властивості відновника, збільшується. Наприклад, у реакції



відновник Cu знаходиться в ступені окиснення 0, який внаслідок віддачі електронів зростає до +2.

Частинка, яка приєднує електрони, називається *окисником* (скорочено окисник позначається буквосполученням *Ox* від латинського *oxydant*). Окисні властивості притаманні частинкам, що містять елемент у найвищому та проміжному ступенях окиснення. Окисниками можуть бути: нітрат-іон $(\overset{+5}{\text{N}}\text{O}_3)^-$, нітрит-іон $(\overset{+3}{\text{N}}\text{O}_2)^-$, сульфат-іон $(\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_4)^{2-}$ і інші. Під час перебігу ОВР ступінь окиснення елемента, що обумовлює окисні властивості окисника, зменшується. У реакції (3.1) ступінь окиснення елемента Хлору, що входить до складу простої речовини Cl_2 , із-за приєднання електронів зменшується від 0 до –1.

ОВР складається з двох взаємозв'язаних процесів (напівреакцій) – окиснення і відновлення, оскільки віддача електронів відновником завжди супроводжується одночасним їх приєднанням до окисника. *Окиснення* – це віддача електронів частинками, *відновлення* – приєднання електронів частинками. У реакції (3.1) можна виділити дві напівреакції:



Таким чином, у реакції (3.1) відновник Cu віддає електрони й окиснюється, а окисник Cl_2 приєднує електрони і відновлюється.

Реагент і продукт будь-якої напівреакції, до складу яких входить один і той же елемент у різних ступенях окиснення, називаються *спряженими частинками*.

Наприклад, у напівреакції (3.2) спряженими частинками є атоми і катіони Купруму, у напівреакції (3.3) – молекули хлору й хлорид-іони. Спряжені частинки – це складові частини окисно-відновної системи (ОВ-системи) або ОВ-пари, причому одна зі спряжених частинок називається *окисненою формою* (з більшим ступенем окиснення елемента), позначається *ox*, а друга – *відновленою формою* (містить елемент у меншому ступені окиснення), *red*. Поняття окисненої й відновленої форм речовини в ОВ-системі введено для того, щоб підкреслити можливу оборотність напівреакції в ній. Так, іон Cu^{2+} для реакції, зворотної по відношенню до (3.2), буде окисником, а іон Cl^- для реакції, зворотної для (3.3), – відновником. У загальному виді оборотна напівреакція в ОВ-системі записується рівнянням:



ОВ-система позначається як $ox|red$, тобто на першому місці записується окиснена форма речовини, після вертикальної риски – відновлена форма. У реакції (3.1) можна виділити дві ОВ-системи: $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ і $\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$.

Різні ОВ-системи мають неоднакові окисні властивості (здатність до приєднання електронів окисником) і відновні властивості (здатність до віддачі електронів відновником). Окисні, як і відновні властивості ОВ-систем, кількісно характеризуються величинами окисно-відновних потенціалів (ОВ-потенціалів), які вимірюють за допомогою електродів.

3.2. Поняття про електрод і електродний потенціал

Електрод – це система, що складається з провідника I роду (електронного провідника, наприклад, металу, графіту), який контактує з провідником II роду (іонним провідником, наприклад, розчином електроліту).

Якщо пластинку з активного металу (Mg, Zn) занурити у водний розчин його солі, то на межі поділу метал – розчин мають місце процеси, які ілюструє рисунок 3.1. У вузлах кристалічної решітки металу знаходяться катіони й атоми, між якими вільно рухаються валентні електрони (так званий електронний газ). Внаслідок іон-дипольної взаємодії між катіонами з поверхні металу й диполями води, а також теплового руху частинок відбувається перехід гідратованих катіонів у розчин, а на

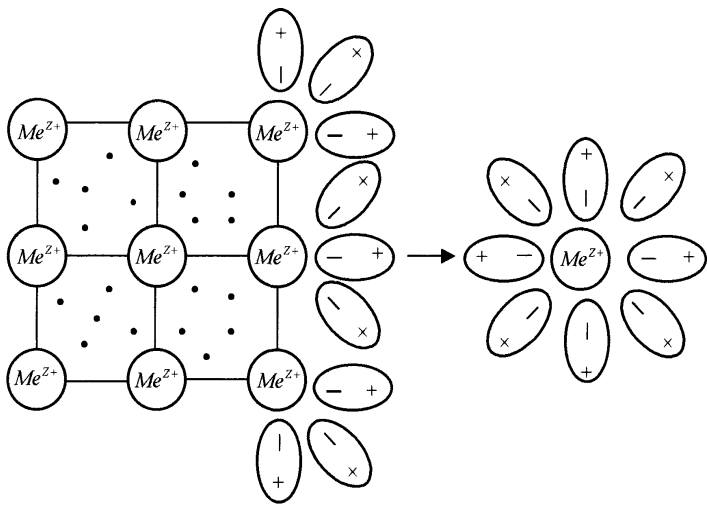
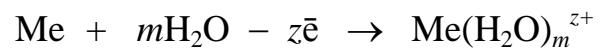


Рис. 3.1 Гідратаційні явища на поверхні металу, зануреного у воду

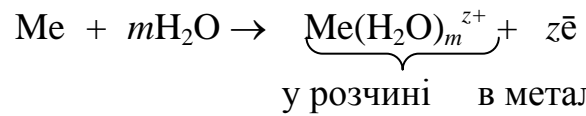
зменшує його електричний потенціал* відносно розчину. Накопичення ж катіонів у розчині заряджає його позитивно й електричний потенціал розчину стає більшим відносно металевої пластинки (рис. 3.2 а). Більшість катіонів накопичується в шарі розчину, що прилягає до металевої пластинки, внаслідок електростатичної взаємодії між катіонами в розчині й надлишковими електронами на поверхні металу. Заряджена поверхня металу разом із зарядженим шаром розчину називається *подвійним електричним шаром*† (рис. 3.2). Різницю електричних потенціалів, інакше стрибок потенціалу, що виникає на межі електронний провідник – іонний провідник, раніше називали електродним потенціалом. Сучасні вчені уточнили поняття електродного потенціалу (про це дивись в кінці підрозділу).

Одночасно з окисненням металу розвивається протилежний процес. Катіони металу з розчину підходять до поверхні металевої пластинки, вбудовуються в

металевій пластинці залишаються електрони. Цей процес є окисненням, відбивається рівнянням:



або



Накопичення на поверхні металу надлишку електронів приводить до появи на ньому негативного заряду й

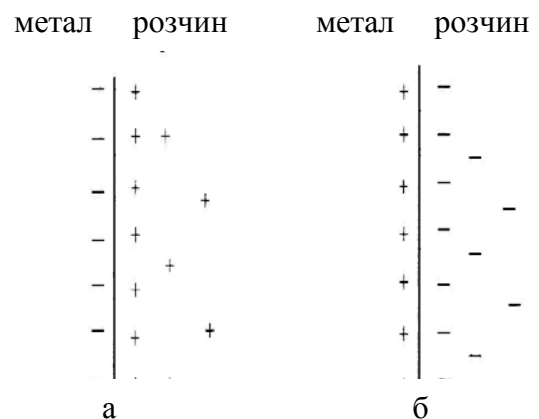


Рис. 3.2 Подвійний електричний шар на межі поділу: а) активний метал – розчин його солі, б) неактивний метал – розчин його солі

* Електричний потенціал даної фази (системи) дорівнює роботі, що здійснюється при перенесенні частинки з елементарним електричним зарядом із нескінченно віддаленої точки в вакуумі в дану фазу (систему).

† Механізм його виникнення, заснований на гідратаційних явищах, був запропонований Л. В. Писаржевським (1912 - 1914 рр.). Вище описано тільки обмінний механізм утворення подвійного електричного шару, хоч відомі й інші, наприклад, за рахунок специфічної адсорбції катіонів і аніонів на поверхні металу.

кристалічну решітку металу й відновлюються:



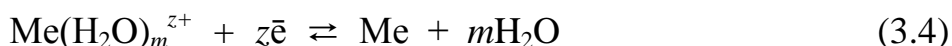
Процеси окиснення й відновлення, які самочинно перебігають на межі поділу електронний провідник – іонний провідник, називаються *електродними реакціями*.

Кожному наступному катіону все трудніше відриватися від металевої пластинки в зв'язку зі зростанням її негативного заряду, тобто швидкість переходу катіонів металу в розчин зменшується. Зростання негативного заряду поверхні металу прискорює швидкість переходу катіонів металу з розчину на метал за тієї ж причини (наявність електростатичної взаємодії). Таким чином, різниця електричних потенціалів, що виникла, гальмує процес окиснення й прискорює процес відновлення. При деякому значенні стрибка потенціалу швидкості окиснення й відновлення зрівнюються, тобто встановлюється динамічна рівновага електродної реакції:



Стрибок потенціалу, який відповідає рівновазі електродної реакції, називається *рівноважним*.

Слід зазначити, що згідно з міжнародним погодженням (Стокгольм, 1953 р.) електродні реакції записуються в бік відновлення:



Для спрощення гідратаційну воду в рівняння не включають і тоді рівняння (3.4) виглядає так:



У процесі досягнення рівноваги електродної реакції при зануренні малоактивного металу (Cu, Ag) у розчин його солі швидкість реакції відновлення катіонів металу з розчину перебільшує швидкість окиснення металу, тому що катіони цих металів – сильні окисники, а самі метали – слабкі відновники. У стані рівноваги загальний заряд катіонів у кристалічній решітці металу перевищує загальний заряд електронів в електронному газі металу. Металева пластинка заряджується позитивно, а приелектродний шар розчину – негативно (рис. 3.2 б).

Негативний заряд розчину створюється аніонами солі, які після відновлення катіонів солі залишаються некомпенсованими. Зазначений розподіл зарядів приводить до збільшення електричного потенціалу металу відносно розчину і зменшення електричного потенціалу розчину відносно металу.

Абсолютну величину електричного потенціалу точки фази виміряти неможливо із-за невизначеності початку відліку – це нескінченно віддалена точка у вакуумі відповідно з поняттям електричного потенціалу (дивись зносину на стор. 62). Потенціал точки фази є відносним, якщо визначається по відношенню до умовно вибраної точки відліку (початку відліку). Щодо різниці електричних потенціалів між двома точками однієї фази, то відомо, що вона визначається тільки електричною роботою, яку необхідно здійснити, щоб перенести елементарний електричний заряд з однієї точки в другу. Різниця відносних електричних

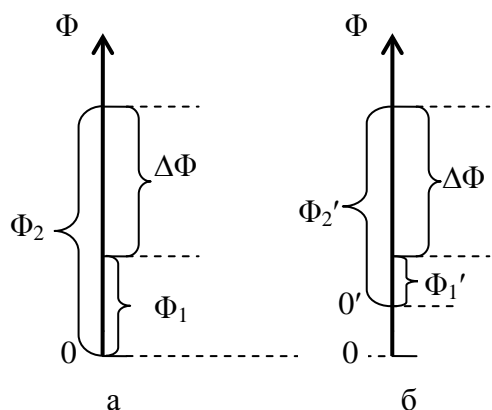


Рис. 3.3 Схеми відносних шкал потенціалів

потенціалів між точками фази по відношенню до однієї умовно вибраної точки відліку буде дорівнювати різниці відносних електричних потенціалів по відношенню до другої теж умовно вибраної точки відліку, тобто є абсолютною величиною. Вона не залежить від вибору точки відліку. Покажемо це.

Позначимо відносний електричний потенціал однієї з точок у даній фазі Φ_1 (відносно точки відліку, потенціал якої умовно приймемо рівним 0), другої – Φ_2 , ($\Phi_2 > \Phi_1$), різницю між ними $\Delta\Phi$ ($\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1$) (рис. 3.3 а). Змінимо точку відліку 0 на 0'. Відносно нової точки відліку відносні потенціали вибраних точок фази будуть іншими (Φ_1' і Φ_2'), але різниця між ними $\Delta\Phi$ – буде та ж сама (рис. 3.3 б).

При перенесенні зарядженої частинки з однієї точки в другу буде здійснюватися не тільки електрична робота, але й хімічна, якщо точки, між якими визначається різниця потенціалів, знаходяться в різних фазах (наприклад, метал – розчин солі, як у металевому електроді). Хімічна робота обумовлена взаємодією зарядженої частинки із частинками, що утворюють фазу. Енергія цієї взаємодії для

різних фаз неоднакова. Експериментально визначається сумарний енергетичний ефект, що включає електричну й хімічну роботу, але не окремі його складові. Це означає, що неможливо виміряти різницю тільки електричних потенціалів для двох точок, які знаходяться в різних фазах.

Ця проблема була вирішена, таким чином. Вимірюється електрорушійна сила (ЕРС) для системи, що складається з електрода, який досліджується, і електрода порівняння (відносна точка відліку). Відзначимо, що в цьому разі вимірюється різниця електричних потенціалів двох точок, що знаходяться в одній фазі, а саме в металевому провіднику, що з'єднує два електроди. Доведено, що ЕРС системи з двох електродів складається з рівноважних стрибків потенціалів на усіх межах поділу фаз у цій системі, у тому числі в неї входить і рівноважний стрибок потенціалу на межі метал – розчин електроліту на електроді, що досліджується. При заміні цього електрода значення ЕРС змінюється, але пропорційно значенню стрибка потенціалу на електроді, що замінюється. Таким чином, значення ЕРС досить добре відбиває властивості кожного електрода, що вивчається. Потенціал електрода, виміряний по відношенню до стандартного водневого електрода (див. підрозд. 3.4), називається *окисно-відновним потенціалом* (позначається ϕ). ОВ - потенціал електрода дорівнює ЕРС системи, що складається з даного електрода й стандартного водневого електрода.

3.3. Рівняння Нернста

Значення ОВ-потенціалу електрода залежить від природи електрода, температури і від співвідношення між концентраціями учасників електродної реакції і визначається *рівнянням Нернста* (1889 р.)*. Це рівняння для електродної реакції $ox + z\bar{e} \rightleftharpoons red$ має вид:

$$\phi_{ox/red} = \phi_{ox/red}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[ox]}{[red]}, \quad (3.6)$$

де ϕ° – стандартний ОВ-потенціал, В; R – універсальна газова стала, $R = 8,31$

* Нернст Вальтер – німецький фізик і хімік, лауреат Нобелівської премії, розробив теорію електрорушійної сили гальванічних елементів.

Дж/(моль·К); F – стала Фарадея, $F = 96485$ Кл/моль; T – температура, К; $[ox]$, $[red]$ – вихідні концентрації окисненої й відновленої форм учасників електродної реакції, z – число електронів у рівнянні електродної реакції.

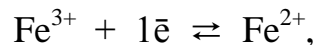
У вказаному виді рівняння (3.6) використовують для досить розбавлених розчинів. Для концентрованих розчинів у нього замість концентрацій підставляють активності учасників електродних реакцій.

Стандартний ОВ-потенціал – це потенціал електрода, що знаходиться в стандартних умовах, тобто вихідна концентрація (точніше, активність) іонів, що визначають потенціал електрода, дорівнює 1 моль/л і вихідний тиск газу, якщо він є в електроді, – 1 атм (101,3 кПа). Значення стандартних ОВ-потенціалів деяких ОВ-систем приведені в додатках 5 і 6.

Для практичного використання рівняння (3.6) зручно перейти від натурального логарифма до десяткового й підставити чисельні значення сталих величин R і F . Для стандартної температури 298 К одержуємо:

$$\varphi_{ox/red} = \varphi_{ox/red}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[ox]}{[red]} \quad (3.7)$$

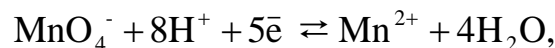
Наприклад, для електродної реакції



рівняння Нернста виглядає так:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]},$$

а для реакції



одержуємо:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c_{\text{MnO}_4^-} \cdot c_{\text{H}^+}^8}{c_{\text{Mn}^{2+}}}$$

В останньому рівнянні під знаком логарифму відсутня концентрація води, яка в розчинах залишається постійною (за винятком дуже концентрованих розчинів). Ця постійна величина введена в значення φ° .

3.4. Типи ОВ-електродів і їх ОВ-потенціали

Будь-який ОВ-електрод містить ОВ-систему. У цьому підрозділі приведена класифікація електродів на основі природи окисненої й відновленої форм ОВ-систем.

Електрод, відновлена форма ОВ-системи якого є металом, називається *металевим* електродом. Такий електрод уявляє собою металеву пластинку, занурену в розчин солі цього ж металу. Скорочений запис металевого електрода наступний: $Me^{z+}|Me$. Електродна реакція на металевому електроді записується рівнянням (3.5), у якому Me^{z+} і Me – відповідно окиснена й відновлена форми ОВ-системи.

Рівняння для розрахунку ОВ-потенціалу металевого електрода* можна отримати з рівняння (3.7), якщо врахувати, що концентрація металу, як твердої речовини, величина стала й входить в значення φ^0 :

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{0,059}{z} \lg [Me^{z+}] \quad (3.8)$$

Ряд металів, розташованих у порядку зростання значень стандартних ОВ-потенціалів металевих електродів, утворених ними, називається *електрохімічним рядом напруг металів* (додаток 5).

Приклад 1. Розрахувати ОВ-потенціал нікелевого електрода, якщо концентрація катіонів Нікелю в розчині дорівнює: а) 0,01 моль/л; б) 0,001 моль/л.

Розв'язання. Значення стандартного ОВ-потенціалу нікелевого електрода $\varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0$ дорівнює $-0,250$ В (додаток 5). За рівнянням (3.8) розрахуємо:

$$\text{а) } \varphi_{Ni^{2+}/Ni} = -0,250 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,250 + \frac{0,059 \cdot (-2)}{2} = -0,309 \text{ (В) ;}$$

$$\text{б) } \varphi_{Ni^{2+}/Ni} = -0,250 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,250 + \frac{0,059 \cdot (-3)}{2} = -0,339 \text{ (В)}$$

Електрод, у якому окиснена (або відновлена) форма ОВ-системи є газом, називається *газовим*. Будь-який газовий електрод уявляє собою систему, що складається з металевого провідника, який контактує одночасно з газом і з

* За історичних обставин ОВ-потенціал такої ОВ-системи називають електродним потенціалом металу.

розчином, що містить іони або молекули того елемента, який утворює газ. Функція металевого провідника полягає у відведенні в зовнішнє електричне коло або підведенні із зовнішнього кола електронів для електродної реакції. З цього випливає вимога до металевого провідника: він не повинен посилати в розчин свої катіони, тобто приймати участь у електродній реакції. Цій вимозі задовольняють метали з

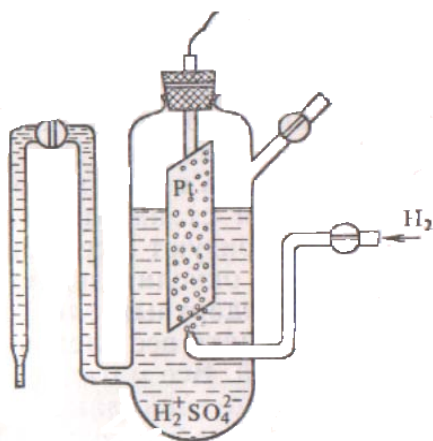
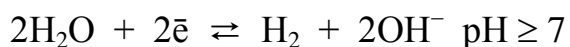
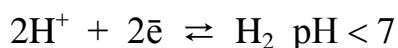


Рис. 3.4 Водневий електрод

великими значеннями ОВ-потенціалів, такі, як золото, платина, а також графіт. Найбільш часто використовується платина. Як приклади газових електродів розглянемо водневий і кисневий електроди.

Водневий електрод уявляє собою систему, що складається з платинованої платини (тобто платини, електролітично вкритої шаром губчатої платини для збільшення поверхні і тому здатної добре адсорбувати газ), яка одночасно контактує з розчином електроліту

(кислоти або лугу) і з газоподібним воднем (рис. 3.4). Чистий водень пропускається через розчин під постійним тиском. Газ частково поглинається розвиненою поверхнею платини. Достатня кількість водню на поверхні платини забезпечує перебіг оборотних реакцій на електроді:



У водневому електроді водень є відновленою формою, а катіони Гідрогену (у вільному виді або в складі молекул води) – окисненою формою ОВ-системи. Схематичні записи водневого електрода в кислому й у лужному середовищах наступні: $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$ і $\text{H}_2\text{O} | \text{H}_2, \text{Pt}$.

У стандартному водневому електроді концентрація (точніше, активність) іонів Гідрогену дорівнює 1 моль/л, а тиск водню – 1атм (101,3 кПа). Прийнято, що стандартний ОВ-потенціал водневого електрода дорівнює нулю за будь-якої

температури ($\Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0,000 \text{ В}$). Стандартний водневий електрод є електродом порівняння при визначенні ОВ-потенціалів інших електродів.

Для водневого електрода в кислому середовищі у відповідності з рівнянням електродної реакції рівняння Нернста (3.7) приймає вид:

$$\Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} = 0.059 \lg[\text{H}^+] - 0.0295 \lg p_{\text{H}_2} \quad (3.9)$$

У знаменнику дроби під знаком логарифму концентрація водню замінена пропорційною величиною – тиском. Необхідність заміни обумовлена стандартизацією газових електродів: використовується тиск, а не концентрація газів. З рівняння (3.9) випливає, що ОВ-потенціал водневого електроду залежить від концентрації іонів Гідрогену в розчині й тиску водню. При тиску водню, що дорівнює 1 атм (101,3 кПа), залежність потенціалу водневого електрода від кислотності розчину встановлює рівняння:

$$\Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg[\text{H}^+] = -0,059 \text{ рН} \quad (3.10)$$

Приклад 2. Розрахувати ОВ-потенціал водневого електрода при 298 К, якщо платинова пластинка занурена у водний розчин електроліту за наступних умов: а) $[\text{H}^+] = 10^{-10}$ моль/л; б) рН = 0; в) рН = 7; г) рН = 14. Тиск водню в електроді 1 атм (101,3 кПа).

Розв'язання. Для розрахунку ОВ-потенціалу водневого електрода використовуємо рівняння (3.10).

$$\text{а) } \Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg[\text{H}^+] = 0,059 \lg 10^{-10} = 0,059 \cdot (-10) = -0,590 \text{ (В)};$$

$$\text{б) } \Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН} = -0,059 \cdot 0 = 0 \text{ (В)};$$

$$\text{в) } \Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ (В)};$$

$$\text{г) } \Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН} = -0,059 \cdot 14 = -0,826 \text{ (В)}$$

Рівняння для розрахунку ОВ-потенціалу водневого електрода в лужному середовищі співпадає з рівнянням (3.10) для кислого середовища. Доведемо це. Рівняння Нернста (3.7) для електродної реакції в лужному середовищі приймає вид:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} &= \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{p_{\text{H}_2} \cdot [\text{OH}^-]^2} = \\ &= \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \lg p_{\text{H}_2} - 0,059 \lg [\text{OH}^-]\end{aligned}$$

При $p_{\text{H}_2} = 1$ атм отримане рівняння перетворюється в наступне, якщо виразити концентрацію OH^- через іонний добуток води:

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\circ} - 0,059 \lg \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} = \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\circ} - 0,059 \lg K_{\text{H}_2\text{O}} + 0,059 \lg [\text{H}^+]$$

або з урахуванням того, що $\lg [\text{H}^+] = -\text{pH}$:

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\circ} - 0,059 \lg K_{\text{H}_2\text{O}} - 0,059 \text{pH}, \quad (3.11)$$

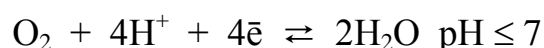
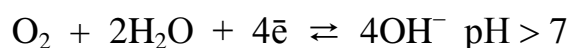
де $\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\circ}$ – стандартний потенціал водневого електрода в лужному середовищі (активність гідроксид-іонів 1 моль/л), $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – іонний добуток води, при температурі 298 К дорівнює $1 \cdot 10^{-14}$.

У лужному середовищі $\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\circ} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ при $\text{pH}=14$, указаних в другому з вказаних водневих електродів активність іонів Гідрогену дорівнює $1 \cdot 10^{-14}$ моль/л, а активність гідроксид-іонів така ж, як і в першому, тобто 1 моль/л. У рівняння (3.11) підставимо чисельні значення $\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\circ}$ у лужному середовищі (це – 0,826 В, див. приклад 2 г у цьому підрозділі) і іонний добуток води:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} &= -0,826 - 0,059 \cdot \lg 10^{-14} - 0,059 \text{pH} = -0,826 - 0,059 \cdot (-14) - 0,059 \text{pH} = \\ &= -0,826 + 0,826 - 0,059 \text{pH} = -0,059 \text{pH}\end{aligned}$$

Отримане рівняння співпадає з рівнянням (3.10).

Кисневий електрод уявляє собою систему, яка складається з платинованої платини, що одночасно контактує з газоподібним киснем і з розчином електроліту (лугу або кислоти). Електродна реакція, що перебігає на кисневому електроді, у залежності від кислотності середовища може бути представлена рівняннями:



Кисень у ньому є окисненою формою, а гідроксид-іони (у вільному виді або в складі молекул води) – відновленою формою ОВ-системи. Схематичні записи кисневого електрода в лужному і в кислому середовищах наступні: $\text{OH}^- | \text{O}_2, \text{Pt}$ і $\text{H}_2\text{O} | \text{O}_2, \text{Pt}$.

Рівняння Нернста (3.7) для ОВ-потенціалу кисневого електрода в лужному середовищі при 298 К приймає вигляд:

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4} \quad (3.12)$$

Виражаємо концентрацію іонів OH^- через іонний добуток води:

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} + 0,01471 \lg p_{\text{O}_2} - 0,0591 \lg K_{\text{H}_2\text{O}} + 0,0591 \lg [\text{H}^+]$$

Підставляємо значення стандартного ОВ-потенціалу кисневого електрода $\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ}$, який дорівнює $+0,401 \text{ В}^*$, іонного добутку води, заміняємо $\lg [\text{H}^+]$ на $-\text{pH}$ і одержуємо:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} &= 0,401 + 0,01471 \lg p_{\text{O}_2} - 0,059 \cdot (-14) - 0,059 \text{pH} = \\ &= 1,228 + 0,01471 \lg p_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH} \end{aligned}$$

При тиску кисню в системі 1 атм (101,3 кПа) залежність ОВ-потенціалу кисневого електрода від кислотності розчину відбивається рівнянням:

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,228 - 0,059 \text{pH} \quad (3.13)$$

Приклад 3. Визначити ОВ-потенціал кисневого електрода при 298 К, якщо платинова пластинка занурена у водний розчин електроліту з: а) $\text{pH} = 0$; б) $\text{pH} = 7$; в) $\text{pH} = 14$. Тиск кисню в електроді 1 атм (101,3 кПа).

Розв'язання. Для розрахунку ОВ-потенціалу кисневого електрода використовуємо рівняння (3.13):

$$\text{а) } \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,228 - 0,059 \cdot 0 = +1,228 \text{ (В)};$$

$$\text{б) } \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,228 - 0,059 \cdot 7 = +0,815 \text{ (В)};$$

$$\text{в) } \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,228 - 0,059 \cdot 14 = +0,402 \text{ (В)}$$

* Розрахунок $\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ}$ у лужному середовищі наведено у [3]

Рівняння для розрахунку ОВ-потенціалу кисневого електрода в кислому середовищі співпадає з рівнянням (3.13) для лужного середовища. Доведемо це. Рівняння Нернста (3.7) для електродної реакції в кислому середовищі приймає вид:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{0,059}{4} \lg(p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4) = \\ &= \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{0,059}{4} \lg p_{\text{O}_2} + \frac{0,059}{4} \lg[\text{H}^+]^4 = \\ &= \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{0,059}{4} \lg p_{\text{O}_2} + 0,059 \lg[\text{H}^+]\end{aligned}$$

Якщо $p_{\text{O}_2} = 1$ атм, то:

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + 0,059 \lg[\text{H}^+] = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - 0,059 \text{pH} \quad (3.14)$$

де $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ – стандартний потенціал кисневого електрода в кислому середовищі (концентрація іонів Гідрогену 1 моль/л).

У кислому середовищі $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ при $\text{pH} = 0$, тому що в другому з указаних кисневих електродів концентрація іонів Гідрогену дорівнює 1 моль/л, тобто така ж, як і в першому електроді. В рівняння (3.14) підставимо чисельне

значення $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ в кислому середовищі (+1,228 В, дивись приклад 3 а в цьому підрозділі):

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,228 - 0,059 \text{pH}$$

Отримане рівняння співпадає з рівнянням (3.13).

Графічно залежність рівноважних ОВ-потенціалів водневого й кисневого електродів від кислотності середовища (pH) представлена на рис. 3.5. З рисунка видно, що при збільшенні pH (зменшенні концентрації катіонів Гідрогену в електродному електроліті) ОВ-потенціали як водневого, так

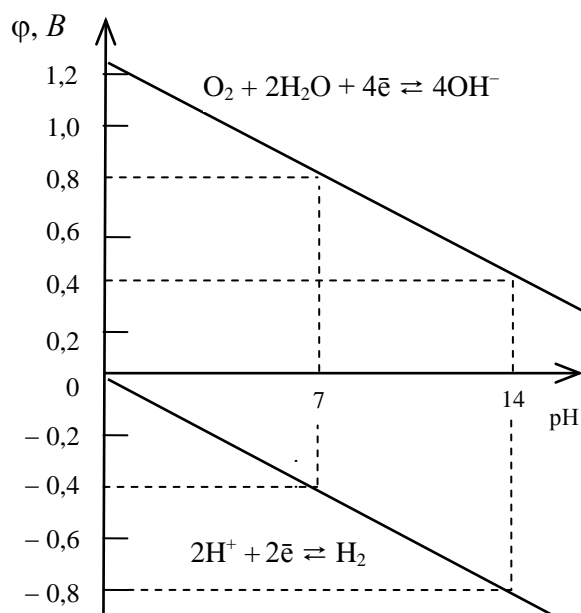
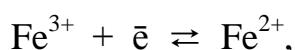


Рис. 3.5 Залежність рівноважних потенціалів водневого й кисневого електродів від pH

і кисневого електродів зменшуються.

Всі електроди за своєю суттю є окисно-відновними, але раніше „окисно-відновними (редокс) електродами” називали лише ті з них, у яких окиснена й відновлена форма ОВ-системи знаходяться в розчині. Такі електроди уявляють собою пластинку з провідника I роду (платини, іншого неактивного металу, графіту), занурену в розчин, що містить одночасно окиснену й відновлену форми речовини. Запис ОВ-електрода в загальному виді наступний: *ox, red*|Pt, тобто ліворуч від вертикальної риски записуються окиснена й відновлена форми ОВ-системи, що знаходяться в розчині, після вертикальної риски – матеріал провідника першого роду. Наприклад, схема ОВ-електрода, електродна реакція в якому



записується у виді $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}$. ОВ-потенціали ОВ-електродів розраховують за рівнянням (3.7), яке для вищезазначеного електрода має вид:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (3.15)$$

Приклад 4. Розрахувати ОВ-потенціал електрода $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}$, якщо концентрація іонів Fe^{2+} у 100 разів перевищує концентрацію іонів Fe^{3+} .

Розв'язання. Стандартний ОВ-потенціал електрода $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}$ дорівнює +0,771 В (див. додаток 6). Тоді за рівнянням (3.15) розрахуємо його ОВ-потенціал:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,771 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{100} = +0,771 - 0,118 = 0,653 \text{ (В)}$$

3.5. Аналіз властивостей ОВ-систем за значеннями їх ОВ-потенціалів

ОВ-потенціали використовують для характеристики як відновних, так і окисних властивостей ОВ-систем.

Чим більший ОВ-потенціал, тим сильніші окисні властивості окисненої форми речовини у відповідній ОВ-системі, тобто здатність до приєднання електронів і відновлення. Одночасно тим слабкіші відновні властивості, тобто здатність відновленої форми речовини до віддачі електронів і окиснення. Велике значення ОВ-потенціалу ОВ-системи $\text{Au}^{3+}|\text{Au}$ (+1,498 В) свідчить про те, що катіон Au^{3+} є

сильним окисником, у той час як атом Au – слабкий відновник. Мале значення ОВ-потенціалу ОВ-системи Na^+/Na ($-2,714$ В) дає можливість зробити висновок про те, що атом Na – сильний відновник, тоді як катіон Na^+ – слабкий окисник.

Більш сильний окисник знаходиться в тій з ОВ-систем, якій відповідає більший ОВ-потенціал. Так, катіон Au^{3+} з ОВ-системи $\text{Au}^{3+}|\text{Au}$ ($+1,498$ В) більш сильний окисник, ніж катіон Na^+ з ОВ-системи Na^+/Na ($-2,714$ В).

Більш сильний відновник знаходиться в ОВ-системі з меншим значенням ОВ-потенціалу: атом Na з ОВ-системи Na^+/Na ($-2,714$ В) більш сильний відновник, ніж атом Au з ОВ-системи $\text{Au}^{3+}|\text{Au}$ ($+1,498$ В).

Приклад. Визначити, як змінюються відновні властивості металів і окисні властивості їх іонів у електрохімічному ряді напруг металів. Указати найбільш і найменш активні відновники, а також окисники в цьому ряді.

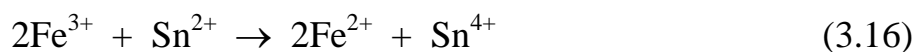
Розв'язання. В електрохімічному ряді напруг значення стандартних ОВ-потенціалів (додаток 5) збільшуються зверху вниз (або зліва направо в залежності від розташування даних у таблиці), тому відновні властивості атомів металів зменшуються, а окисні властивості іонів металів збільшуються у вказаних напрямках. На початку ряду напруг знаходяться найсильніші відновники – найактивніші метали (Li, K, Ca, Na), їх ОВ-потенціали найменші, у кінці ряду знаходяться малоактивні (Cu, Ag, Hg) і неактивні метали (Pt, Au) з найбільшими ОВ-потенціалами. На початку ряду напруг розташовані катіони металів (Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+), які є найбільш слабкими окисниками, їх ОВ-потенціали найменші. Найбільш сильні окисники (Pt^{2+} , Au^{3+} , Au^+) знаходяться в кінці ряду (мають найбільші ОВ-потенціали).

Якщо ОВ-потенціал ОВ-системи використовувати для характеристики відновних і окисних властивостей відновника й окисника, то його можна позначати φ_{Red} і φ_{Ox} відповідно.

3.6. Напрямок самочинного перебігу окисно-відновних реакцій

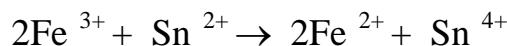
Термодинамічна умова самочинного перебігу всіх реакцій, у тому числі й ОВР, за сталих температури і тиску наступна: $\Delta G < 0$.

Приклад 1. Визначити можливість перебігу наступної ОВР у розчині:



Висновок зробити на основі прогнозу знаку ΔG для цієї реакції.

Розв'язання. Знак ΔG визначаємо, користуючись рівнянням Гіббса ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$). Розрахуємо ΔH^0 й ΔS^0 реакції, використовуючи взяті з таблиць стандартні ентальпії утворення і стандартні ентропії іонів:



$$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad -46,39 \quad -10,5 \quad -87,17 \quad -2,43$$

$$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad -309,17 \quad -22,7 \quad -130,96 \quad -226,1$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= [2\Delta H_{298}^0(\text{Fe}^{2+}) + \Delta H_{298}^0(\text{Sn}^{4+})] - [2\Delta H_{298}^0(\text{Fe}^{3+}) + \Delta H_{298}^0(\text{Sn}^{2+})] = \\ &= [2 \cdot (-87,17) + (-2,43)] - [2 \cdot (-46,39) + (-10,5)] = -73,49 (\text{кДж}) \end{aligned}$$

Оскільки $\Delta H_{298}^0 < 0$, то реакція – екзотермічна.

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= [2S_{298}^0(\text{Fe}^{2+}) + S_{298}^0(\text{Sn}^{4+})] - [2S_{298}^0(\text{Fe}^{3+}) + S_{298}^0(\text{Sn}^{2+})] = \\ &= [2 \cdot (-130,96) + (-226,1)] - [2 \cdot (-309,17) + (-22,7)] = +153,02 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right) \end{aligned}$$

Реакція супроводжується збільшенням невпорядкованості, тому що $\Delta S_{298}^0 > 0$.

Знаки теплового ефекту реакції (ΔH) і зміни ентропії в реакції (ΔS) зберігаються за будь-яких температур, оскільки мало залежать від температури. З рівняння Гіббса випливає: якщо $\Delta H < 0$, а $\Delta S > 0$, то завжди $\Delta G < 0$, тобто екзотермічна реакція зі збільшенням невпорядкованості можлива за всіх температур.

Якщо створені умови для оборотного й дуже повільного перебігу ОВР (таке проведення процесу називається термодинамічно оборотним), то робота, яку система виробляє при перебігу реакції, є максимальною: $A = A_{\text{max}}$. Це є електрична робота по переносу електронів від відновника до окисника. Вона дорівнює зменшенню енергії Гіббса в реакції:

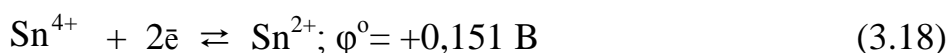
$$\Delta G = -zF(\varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}}),$$

де z – кількість речовини електронів (моль), що приймають участь в струмоутворюючій реакції.

Енергія Гіббса ΔG самочинної ОВР має від'ємний знак, отже, для збереження знаку „–” в правій частині вищезазначеного рівняння вираз у дужках повинен мати додатний знак, тобто $(\varphi_{Ox} - \varphi_{Red}) > 0$, а це означає, що $\varphi_{Ox} > \varphi_{Red}$. Це співвідношення між ОВ-потенціалами окисника і відновника – електрохімічна умова для самочинного перебігу ОВР, тому що ОВ-потенціали є поняттям електрохімії.

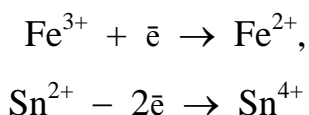
Ця умова, зокрема, означає, що одна з двох напівреакцій відновлення, ОВ-потенціал якої більший, примушує другу напівреакцію перебігати в зворотному напрямі, тобто як окиснення. У такому разі відновник з напівреакції окиснення буде постачати електрони окиснику з напівреакції відновлення.

Приклад 2. Написати рівняння ОВР у розчині на основі наступних даних:

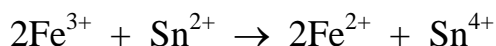


Яка реакція перебігає: відновлення катіонів Fe^{3+} катіонами Sn^{2+} чи відновлення катіонів Sn^{4+} катіонами Fe^{2+} ?

Розв'язання. Напівреакція (3.17) (з більшим ОВ-потенціалом) буде самочинно перебігати в бік відновлення, а напівреакція (3.18) під впливом напівреакції (3.17) – у бік окиснення:



Помножимо напівреакцію відновлення на 2 (оскільки кількість електронів, які приєднуються в напівреакції відновлення, повинна дорівнювати кількості електронів, які віддаються в напівреакції окиснення). Далі підсумуємо обидві напівреакції для того, щоб отримати рівняння ОВР:



В цій ОВР катіони Fe^{3+} є окисниками, які відновлюються катіонами Sn^{2+} .

3.7. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій методом іонно-електронного балансу

Метод іонно-електронного балансу (інша назва – метод напівреакцій) дозволяє, на відміну від метода електронного балансу, не тільки знайти

стехіометричні коефіцієнти в рівнянні ОВР, але й скласти формули продуктів, якщо для реакції відомі тільки вихідні речовини, а також визначити напрямок самочинного перебігу реакції.

Цей метод, базуючись на законах збереження атомів і електронів, полягає у використанні принципу адитивності (підсумовуванні напівреакцій для складання рівнянь ОВР, що перебігають у розчинах. З таблиць ОВ-потенціалів (додатки 5 і 6) виписуються дві напівреакції відновлення за участю окисника і відновника, далі напівреакція за участю окисника (з більшим ОВ-потенціалом) зберігається як відновлення, а друга напівреакція (за участю відновника) переписується в бік окиснення. Підсумовувати можна тільки такі напівреакції відновлення й окиснення, у яких кількість електронів однакова. Якщо ж кількості електронів у напівреакціях різні, то їх треба зрівняти, вводячи додаткові множники, що встановлюють електронний баланс. Останні знаходяться шляхом поділення найменшого спільного кратного для кількостей електронів, що приймають участь у напівреакціях, на кількість електронів, що приймають участь в даній напівреакції. Для знаходження стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні ОВР додаткові множники помножують на коефіцієнти в рівняннях напівреакцій.

Приклад. Визначити можливість перебігу наступної ОВР у розчині:



Якщо реакція можлива, то методом іонно-електронного балансу скласти рівняння в іонно-молекулярному та молекулярному видах.

Розв'язання. 1. Визначаємо, які іони є у вихідному розчині суміші сильних електролітів внаслідок явища електролітичної дисоціації. Це іони: K^+ , MnO_4^- , Fe^{2+} , SO_4^{2-} , H^+ .

2. Визначаємо окисник та відновник. Для цього серед вищезазначених іонів знаходимо потенційні окисники (містять елемент у вищому або проміжному ступенях окиснення і потенційні відновники (містять елемент у нижчому або проміжному ступенях окиснення), виписуємо ОВ-системи за їх участю, а також відповідні стандартні ОВ-потенціали з додатків 5 і 6. З нижчеприведеної схеми

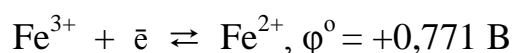
видно, що катіон Fe^{2+} може бути як окисником, так і відновником, бо елемент Ферум знаходиться в проміжному ступені окиснення +2. Будучи окисником, іон Fe^{2+} приєднує електрони, перетворюючись в атом Fe, будучи відновником – віддає електрони, утворюючи катіон Fe^{3+} .

Потенційні						
окисники		й	відновники			
K^+ ,	$(\text{MnO}_4)^{-} + \text{H}^+$,	H^+ ,	$(\text{SO}_4)^{2-}$,	Fe^{2+}	Fe^{2+}	
Відповідні ОВ-системи						
K^+/K ,	$\text{MnO}_4^- + \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$,	H^+/H_2 ,	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+/\text{H}_2\text{SO}_3$,	Fe^{2+}/Fe ,	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	
Відповідні стандартні ОВ-потенціали						
$\varphi^0, \text{В}$	-2,924	+1,507	0,000	+0,170	-0,440	+0,771

З п'яти потенційних окисників визначаємо найбільш сильний (з найбільшим ОВ-потенціалом). Це перманганат-іон у кислому середовищі. Відновник один – катіон Fe^{2+} .

3. Визначаємо можливість самочинного перебігу реакції. Порівнюючи ОВ-потенціали окисника (+1,507 В) і відновника (+0,771 В), приходимо до висновку, що реакція в стандартних умовах самочинно перебігає оскільки $\varphi_{\text{Ox}}^0 > \varphi_{\text{Red}}^0$.

4. У додатку 6 знаходимо рівняння оборотних напівреакцій за участю іонів MnO_4^- і Fe^{2+} та відповідні стандартні ОВ-потенціали:

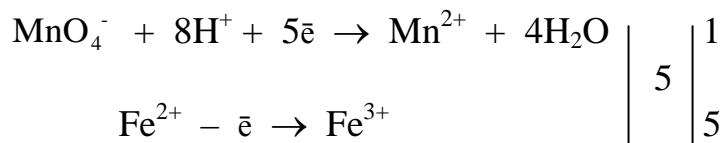


5. Записуємо напівреакцію за участю окисника MnO_4^- у бік відновлення, а напівреакцію з відновником Fe^{2+} – у бік окиснення:

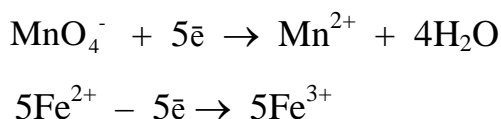


6. Складаємо електронний баланс, тобто зрівнюємо кількість приєднаних (5) і відданих (1) електронів шляхом знаходження найменшого спільного кратного для

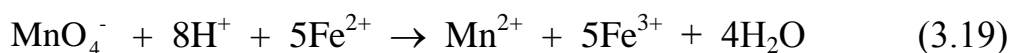
них. Найменше спільне кратне „5” і „1” дорівнює п’яти. Тоді додаткові множники для першої напівреакції – 1, для другої – 5:



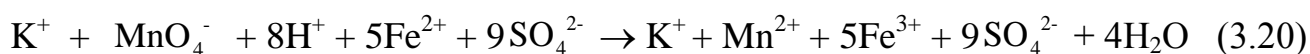
Додаткові множники помножуємо на коефіцієнти перед кожною частинкою. Отримуємо напівреакції відновлення й окиснення, у яких кількість приєднаних і відданих електронів однакова:



7. Отримуємо скорочене іонно-молекулярне рівняння ОВР, підсумовуючи напівреакції відновлення й окиснення:



8. Складаємо повне іонно-молекулярне рівняння реакції. Згадаємо, що вихідними речовинами в реакції є KMnO_4 , H_2SO_4 і FeSO_4 . За складом зазначених молекул робимо висновок, що протиіоном до одного аніона MnO_4^- буде один катіон K^+ , до восьми катіонів H^+ – чотири аніона SO_4^{2-} , усього до п’яти катіонів Fe^{2+} – п’ять аніонів SO_4^{2-} , усього 9 аніонів SO_4^{2-} . Додання вказаної кількості протиіонів до лівої й правої частини скороченого іонно-молекулярного рівняння (3.19) дозволяє отримати повну форму іонно-молекулярного рівняння:



9. Складаємо рівняння реакції в молекулярному виді. Для цього кожен іон з рівняння (3.20) треба зв’язати з іоном протилежного знаку (протиіоном) у молекулу. У лівій частині рівняння 1 катіон K^+ з 1 аніоном MnO_4^- утворює одну молекулу KMnO_4 , 8 катіонів H^+ з 4 аніонами SO_4^{2-} – 4 молекули H_2SO_4 , 5 катіонів Fe^{2+} з 5 аніонами SO_4^{2-} – 5 молекул FeSO_4 . Проводимо подібні операції в правій частині. З рівняння видно, що справа знаходяться 1 катіон K^+ і 5 катіонів Fe^{3+} . Оскільки формули їх сульфатів K_2SO_4 і $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, то коефіцієнти перед ними дрібні – 0,5 і 2,5.

Молекулярна форма рівняння:

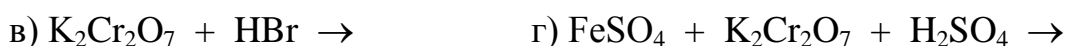
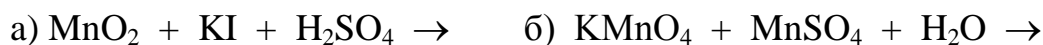


Для позбавлення від дрібних коефіцієнтів множимо всі коефіцієнти на два:



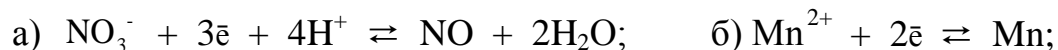
Контрольні завдання

1. Визначити можливість перебігу наступних ОВР у розчинах:



Якщо реакція можлива, то методом іонно-електронного балансу скласти рівняння в іонно-молекулярному та молекулярному видах.

2. Написати рівняння Нернста для наступних електродних реакцій:



3. Скласти рівняння можливих ОВР у іонно-молекулярному виді, виходячи з напівреакцій, що представлені в пункті 2 контрольного завдання. При складанні рівнянь необхідно зіставляти стандартні ОВ-потенціали напівреакцій і визначати, яка з напівреакцій буде перебігати в бік відновлення і яка – в бік окиснення.

4. Розрахувати ОВ-потенціал свинцевого електрода, якщо концентрація катіонів Pb^{2+} у електродному електроліті дорівнює: а) $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; б) $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; в) 1 моль/л.

Відповідь: $-0,215$ В; $-0,176$ В; $-0,126$ В

5. Розрахувати концентрацію катіонів Mg^{2+} у електроліті магнієвого ОВ-електрода, якщо його ОВ-потенціал дорівнює $-2,422$ В.

Відповідь: 10^{-2} моль/л

6. За якої молярної концентрації іонів цинку Zn^{2+} ОВ-потенціал цинкового електрода буде дорівнювати стандартному ОВ-потенціалу хромового електрода Cr^{3+}/Cr ?

Відповідь: 4,41 моль/л

7. Розрахувати, як зміниться ОВ-потенціал електрода $\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}$, якщо

концентрація катіонів Cd^{2+} зменшиться в 10 разів.

Відповідь: зменшиться на 0,0295 В

8. Розрахувати ОВ-потенціал водневого електрода, якщо тиск водню в електроді – 1 атм (101,3 кПа), а в електроліті: а) концентрація іонів Гідрогену H^+ дорівнює $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) $\text{pH} = 3$; в) концентрація гідроксид-іонів OH^- дорівнює $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л; г) $\text{pOH} = 12$.

Відповідь: $-0,295$ В; $-0,177$ В; $-0,236$ В; $-0,118$ В

9. Розрахувати, як зміниться концентрація іонів Гідрогену в електродному електроліті, якщо ОВ-потенціал водневого електрода $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$ збільшується на 0,177 В.

Відповідь: збільшиться в 10^3 разів

10. Розрахувати ОВ-потенціал кисневого електрода, якщо тиск кисню в електроді – 1 атм (101,3 кПа), а в електроліті: а) концентрація іонів Гідрогену дорівнює $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; б) $\text{pH} = 2$; в) концентрація гідроксид-іонів дорівнює $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л; г) $\text{pOH} = 11$.

Відповідь: 1,051 В; 1,11 В; 0,874 В; 1,051 В

11. Розрахувати ОВ-потенціал електрода: а) $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$, якщо $c(\text{Fe}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а $c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-} | \text{Pt}$, якщо $c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Відповідь: 0,594 В; 2,04 В

12. Розрахувати концентрацію іонів Sn^{2+} в електроді $\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}$, якщо ОВ-потенціал електрода дорівнює 0,1805 В, концентрація іонів $\text{Sn}^{4+} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Відповідь: $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

13. Розрахувати добуток розчинності AgI , якщо відомо, що величина ОВ-потенціалу срібного електрода в насиченому розчині AgI дорівнює 0,327 В.

Відповідь: $1 \cdot 10^{-16}$

14. Розрахувати ОВ-потенціал срібного електрода, зануреного в насичений розчин Ag_2SO_4 ($\text{ДР} = 7,7 \cdot 10^{-5}$). Як необхідно змінити концентрацію іонів Аргентуму, щоб ОВ-потенціал цього електрода дорівнював 0,706 В?

Відповідь: 0,724 В; зменшити в 2 рази

15. Розрахувати ΔG°_{298} третьої реакції з контрольного завдання 1, використовуючи стандартні ОВ-потенціали напівреакцій ОВР. За знаком ΔG°_{298} визначити напрям зміщення рівноваги в цій реакції.

4. ХІМІЧНИЙ ЕКВІВАЛЕНТ РЕЧОВИНИ. ЗАКОН ЕКВІВАЛЕНТІВ

У хімію введено уявлення про те, що будь-яка речовина складається з формульних одиниць. Формульні одиниці речовин – це реально існуючі частинки, такі як атоми, молекули, іони, радикали, і реально існуючі сукупності іонів (наприклад, Na^+ і Cl^- в кристалах NaCl , де остання формула є формулою умовної молекули кристала, яка відбиває його склад).

4.1. Поняття про еквівалент, еквівалентне число й фактор еквівалентності

Хімічний еквівалент або *еквівалент* E – це формульна одиниця речовини або її частина, яка в кислотно-основних і іонообмінних реакціях рівноцінна одному іону Гідрогену, а в окисно-відновних реакціях – одному електрону. Наприклад, еквівалентом гідроксиду Натрію завжди є його ціла формульна одиниця. Еквівалент цієї речовини записується, як $\frac{1}{1}\text{NaOH}$. Еквівалентами сірчаної кислоти можуть бути її ціла формульна одиниця ($\frac{1}{1}\text{H}_2\text{SO}_4$) або її частини ($\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$, $\frac{1}{6}\text{H}_2\text{SO}_4$, $\frac{1}{8}\text{H}_2\text{SO}_4$) у залежності від реакції за її участю, у кожній з яких H_2SO_4 проявляє себе тільки як один з вищевказаних еквівалентів. Число, яке показує, яка частина формульної одиниці B є еквівалентом у даній реакції, називається *фактором еквівалентності* f_B . Тоді зрозуміло, що еквівалент будь-якої речовини визначають за формулою:

$$E(B) = f_B \cdot B$$

Еквіваленти гідроксиду Натрію й сірчаної кислоти:

$$E(\text{NaOH}) = f_{\text{NaOH}} \cdot \text{NaOH} = \frac{1}{1}\text{NaOH}$$

$$E(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{1}\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ або } \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4, \frac{1}{6}\text{H}_2\text{SO}_4, \frac{1}{8}\text{H}_2\text{SO}_4$$

У знаменнику фактора еквівалентності знаходиться так зване *еквівалентне число* z . Це число показує, якій кількості еквівалентів рівноцінна одна формульна одиниця речовини в даній реакції або кількість еквівалентів, що містяться в одній формульній одиниці. Наприклад, формульна одиниця сірчаної кислоти може бути рівноцінною одному, двом, шести, восьми еквівалентам у залежності від реакції за її участю. Фактор еквівалентності є зворотною величиною по відношенню до

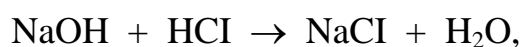
еквівалентного числа:

$$f_B = \frac{1}{z},$$

Визначення еквівалентних чисел речовини неоднакове для кислотно-основних, іонообмінних і окисно-відновних реакцій.

4.2. Визначення еквівалентів речовин у кислотно-основних і іонообмінних реакціях

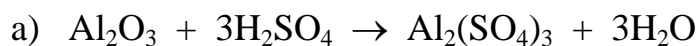
З рівнянь кислотно-основної реакції в молекулярній і іонно-молекулярній формах



видно, що іон Na^+ обмінюється на один іон H^+ , іон OH^- обмінюється на один іон Cl^- , один гідроксид-іон OH^- реагує з одним іоном Гідрогену H^+ , тобто однозарядні іони еквівалентні. Виходячи з цього, поняття еквівалента для кислотно-основних і іонообмінних реакцій, що приведене вище, можна поширити: це формульна одиниця або її частина, яка реагує (приєднує або обмінюється) з одним іоном Гідрогену або з одним іншим однозарядним іоном.

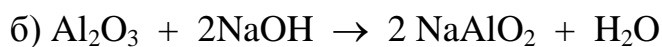
Приклад 1. Визначити еквівалент Al_2O_3 в реакції: а) з H_2SO_4 ; б) з NaOH .

Розв'язання. Визначаємо еквівалент оксиду, виходячи з поняття еквіваленту для кислотно-основних реакцій.



Одна формульна одиниця оксиду Al_2O_3 реагує з 6 іонами Гідрогену, значить, з одним іоном Гідрогену реагує $\frac{1}{6}$ її частина. Формула еквіваленту оксиду: $E(\text{Al}_2\text{O}_3) =$

$$\frac{1}{6} \text{Al}_2\text{O}_3.$$



Одна формульна одиниця оксиду Al_2O_3 реагує з 2 іонами Na^+ . З одним іоном Na^+ реагує $\frac{1}{2}$ її частина. $E(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3.$

Еквівалентні числа оксидів, що приймають участь в кислотно-основних реакціях, також можна визначити за формулами

для основного оксиду:

$$z = N_{\text{о.з.}} \cdot z_{\text{о.з.}}, \quad (4.1)$$

де $N_{\text{о.з.}}$ – кількість основних залишків, що утворюються з однієї формульної одиниці оксиду, $z_{\text{о.з.}}$ – заряд основного залишку;

для кислотного оксиду:

$$z = N_{\text{к.з.}} \cdot |z_{\text{к.з.}}|, \quad (4.2)$$

де $N_{\text{к.з.}}$ – кількість кислотних залишків, що утворюються з однієї формульної одиниці оксиду, $|z_{\text{к.з.}}|$ – абсолютна величина заряду кислотного залишку.

За формулою (4.1) еквівалентне число для оксиду Al_2O_3 , який проявляє основні властивості (приклад 1а) дорівнює 6, тому що з однієї формульної одиниці оксиду утворюються два основні залишки із зарядом +3. Якщо цей оксид проявляє кислотні властивості (приклад 1б), то за формулою (4.2) його еквівалентне число дорівнює 2, тому що з однієї формульної одиниці оксиду утворюються два кислотні залишки із зарядом –1.

Еквівалентне число речовини, що приймає участь у іонообмінній реакції, можна розраховувати за формулою:

$$z = |\text{сумарний заряд іонів, що обмінюються в одній формульній одиниці}|$$

Можливість розрахунку z , таким чином, обумовлена тим, що катіон Гідрогену, відносно якого розраховується еквівалент будь-якої речовини, однозарядний.

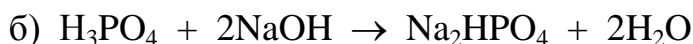
Еквівалентне число кислоти дорівнює основності кислоти в даній реакції, тобто кількості іонів Гідрогену, що обмінюються в одній її формульній одиниці.

Приклад 2. Визначити еквівалент фосфорної кислоти в реакції з гідроксидом Натрію при молярному співвідношенню кислоти й основи: а) 1:1; б) 1:2; в) 1:3.



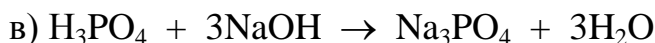
Тільки один іон Гідрогену у формульній одиниці H_3PO_4 обмінюється на один іон Натрію, значить основність H_3PO_4 в цій реакції дорівнює одиниці. Тому:

$$z = 1; f = \frac{1}{1}; E(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{1}\text{H}_3\text{PO}_4$$



Два іони Гідрогену у формульній одиниці H_3PO_4 обмінюються на два іони Натрію, значить основність H_3PO_4 в цій реакції дорівнює двом. Тому:

$$z = 2; f = \frac{1}{2}; E(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2}\text{H}_3\text{PO}_4$$

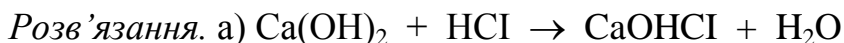


Три іони Гідрогену у формульній одиниці H_3PO_4 обмінюються на три іони Натрію, основність H_3PO_4 в цій реакції дорівнює трьом. Тому:

$$z = 3; f = \frac{1}{3}; E(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$$

Еквівалентне число основи дорівнює її кислотності в даній реакції, тобто кількості гідроксид-іонів, що обмінюються в одній її формульній одиниці.

Приклад 3. Визначити еквівалент гідроксиду Кальцію в реакції з хлороводневою кислотою при молярному співвідношенню основи і кислоти: а) 1:1; б) 1:2.



Тільки один гідроксид-іон в формульній одиниці $\text{Ca}(\text{OH})_2$ обмінюється на хлорид-іон, значить кислотність основи в даній реакції дорівнює одиниці. Тому:



Два гідроксид-іона у формульній одиниці $\text{Ca}(\text{OH})_2$ обмінюються на два хлорид-іона, кислотність основи дорівнює двом. Тоді:

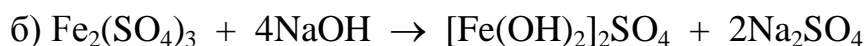
$$z = 2; f = \frac{1}{2}; E(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2}(\text{Ca}(\text{OH})_2)$$

Приклад 4. Визначити еквівалент $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в іонообмінній реакції з гідроксидом натрію з утворенням гідроксиду Феруму (III) і основних солей.



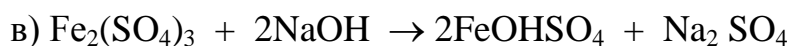
Усі три сульфат-іони у формульній одиниці $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ обмінюються на гідроксид-іони. Тоді:

$$z = 6; f = \frac{1}{6}; E(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{6}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$$



Два з трьох сульфат-іонів в формульній одиниці $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ обмінюються на гідроксид-іони. Тоді:

$$z = 4; f = \frac{1}{4}; E(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{4}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$$



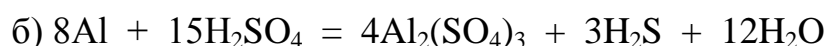
Один з трьох сульфат-іонів в формульній одиниці $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ обмінюється на гідроксид-іони. Тоді:

$$z = 2; f = \frac{1}{2}; E(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{2}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$$

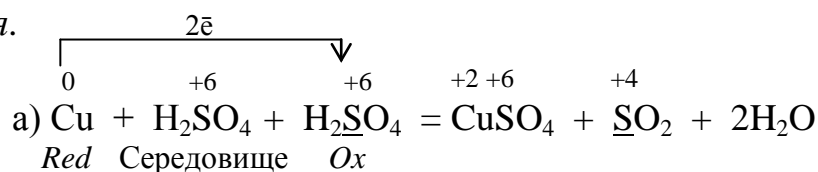
4.3. Визначення еквівалентів речовин у окисно-відновних реакціях

Еквівалент речовини в ОВР – це формульна одиниця речовини або її частина, яка приєднує (віддає) один електрон.

Приклад 1. Визначити еквіваленти металів і сірчаної кислоти в наступних ОВР:



Розв'язання.

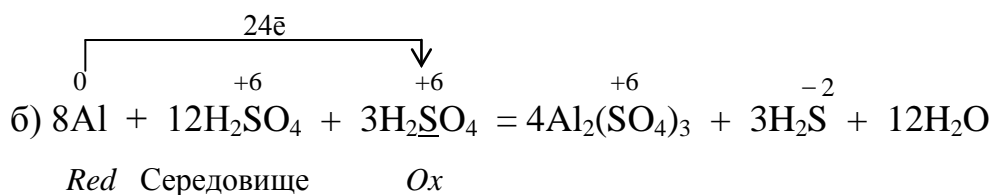


Формульна одиниця Cu віддає два електрони, тому:

$$z = 2; f = \frac{1}{2}; E(\text{Cu}) = \frac{1}{2}(\text{Cu})$$

Формульна одиниця H_2SO_4 , яка виконує роль окисника, приймає два електрони, тому:

$$z = 2; f = \frac{1}{2}; E(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$$



Вісім формульних одиниць Al віддають 24 електрони, а одна – 3, тому:

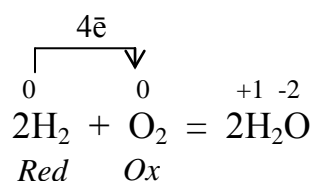
$$z = 3; f = \frac{1}{3}; E(\text{Al}) = \frac{1}{2}(\text{Al})$$

Три формульні одиниці H₂SO₄ приймають 24 електрони, а одна – 8, тому:

$$z = 8; f = \frac{1}{8}; E(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{8}(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

Приклад 2. Визначити еквіваленти водню і кисню, використовуючи реакцію їх між собою з утворенням води.

Розв'язання.



Дві формульні одиниці H₂ віддають чотири електрони, а одна – два електрони, тому:

$$z = 2; f = \frac{1}{2}; E(\text{H}_2) = \frac{1}{2}(\text{H}_2)$$

Одна формульна одиниця O₂ приймає чотири електрони, тому:

$$z = 4; f = \frac{1}{4}; E(\text{O}_2) = \frac{1}{2}(\text{O}_2)$$

4.4. Кількісні характеристики еквівалентів. Закон еквівалентів

Кількість речовини еквівалентів речовини В (символ $n_{\text{ек.}}(\text{В})$, моль) – фізична величина, яка пропорційна числу еквівалентів речовини В (символ $N_{\text{ек.}}(\text{В})$):

$$n_{\text{ек.}}(\text{В}) = \frac{N_{\text{ек.}}(\text{В})}{N_{\text{А}}}$$

Один моль еквівалентів речовини містить $6,02 \cdot 10^{23}$ еквівалентів цієї речовини.

Молярна маса еквівалентів речовини ($M_{\text{ек.}}$, г/моль) – це маса одного молю еквівалентів речовини. Розраховується за формулою:

$$M_{\text{ек.}}(\text{В}) = M(f \cdot \text{В}) = f \cdot M(\text{В}),$$

де $M(\text{В})$ – молярна маса формульної одиниці речовини В, г/моль.

Приклад 1. Розрахувати молярну масу еквівалентів сірчаної кислоти ($z = 2$), водню ($z = 2$) і кисню ($z = 4$).

Розв'язання. Для сірчаної кислоти:

$$E(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4; M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 = 49 \text{ (г/моль)}$$

Для водню й кисню відповідно:

$$E(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \text{H}_2; M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\right) = \frac{1}{2} M(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \cdot 2 = 1 \text{ (г/моль)}$$

$$E(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \text{O}_2; M\left(\frac{1}{4} \text{O}_2\right) = \frac{1}{4} M(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \cdot 32 = 8 \text{ (г/моль)}$$

Молярний об'єм еквівалентів газу V ($V_{\text{ек.}}$, л/моль) – це об'єм одного молю еквівалентів газу. Розраховується за формулою (нормальні умови):

$$V_{\text{ек.}}(\text{B}) = f \cdot V_m,$$

де V_m – молярний об'єм газу за нормальних умов, дорівнює 22,4 моль/л.

Приклад 2. Розрахувати молярні об'єми еквівалентів водню ($z = 2$) і кисню ($z = 4$) за нормальних умов.

Розв'язання. $V_{\text{ек.}}(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 11,2 \text{ (л/моль)}, V_{\text{ек.}}(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \cdot 22,4 = 5,6 \text{ (л/моль)}$

Кількість речовини еквівалентів, $n_{\text{ек.}}(\text{B})$. Розраховується за формулою:

$$n_{\text{ек.}}(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{M_{\text{ек.}}(\text{B})} = \frac{V_0(\text{B})}{V_{\text{ек.}}(\text{B})}$$

Приклад 3. Розрахувати кількість речовини еквівалентів водню ($z = 2$) й кисню ($z = 4$): а) в 44,8 л H_2 (н.у.); б) в 16 г O_2 .

Розв'язання.

$$\text{а) } n\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\right) = \frac{V_0(\text{H}_2)}{V_{\text{ек.}}(\text{H}_2)} = \frac{44,8 \text{ л}}{11,2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 4 \text{ моль},$$

$$\text{б) } n\left(\frac{1}{4} \text{O}_2\right) = \frac{m(\text{O}_2)}{M_{\text{ек.}}(\text{O}_2)} = \frac{16 \text{ г}}{8 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 2 \text{ моль}$$

Покажемо зв'язок між кількістю речовини еквівалентів і кількістю речовини формульних одиниць речовини B :

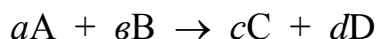
$$n_{\text{ек.}}(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{M_{\text{ек.}}(\text{B})} = \frac{m(\text{B})}{f \cdot M(\text{B})} = \frac{1}{f} n(\text{B}) = z \cdot n(\text{B})$$

Приклад 4. Розрахувати кількість речовини еквівалентів у кількості речовини молекулярного кисню ($z = 4$), що дорівнює 5 моль.

Розв'язання.

$$n\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right) = 4 \cdot 5 = 20 \text{ (моль)}$$

Закон еквівалентів: кількості речовин еквівалентів усіх учасників даної реакції однакові. Математичний запис закону еквівалентів для реакції, рівняння якої записано в загальному виді,



наступний:

$$n_{\text{ек.}}(A) = n_{\text{ек.}}(B) = n_{\text{ек.}}(C) = n_{\text{ек.}}(D)$$

У навчальній літературі поширене інше формулювання закону еквівалентів: маси реагуючих без залишків речовин відносяться між собою як молярні маси їх еквівалентів. Математичний запис закону еквівалентів у цьому формулюванні:

$$m(A) : m(B) : m(C) : m(D) = M_{\text{ек.}}(A) : M_{\text{ек.}}(B) : M_{\text{ек.}}(C) : M_{\text{ек.}}(D)$$

Для вихідних речовин закон еквівалентів має вигляд:

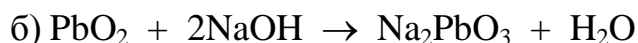
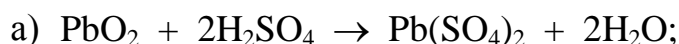
$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M_{\text{ек.}}(A)}{M_{\text{ек.}}(B)}$$

Молярна маса еквівалентів речовини використовуються в електрохімії для розрахунку електрохімічного еквівалента, а молярна маса і молярний об'єм еквівалентів речовини – для розрахунку за законами Фарадея (див. розд. 6). Друге з приведених формулювань закону еквівалентів – це не що інше, як другий закон Фарадея.

Контрольні завдання

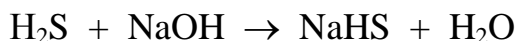
1. Визначити еквівалент FeCl_3 в іонообмінній реакції з гідроксидом Калію при молярному співвідношенні а) 1 : 1; б) 1 : 2; в) 1 : 3

2. Розрахувати молярні маси еквівалентів оксиду Плюмбуму (IV) у реакціях:



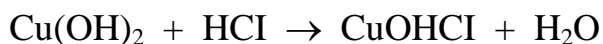
Відповідь: 59,75 г/моль; 119,5 г/моль

3. Обчислити молярну масу еквівалентів H_2S , виходячи з рівняння:



Відповідь: 34 г/моль

4. Обчислити молярну масу еквівалентів $\text{Cu}(\text{OH})_2$, виходячи з рівняння:

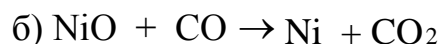
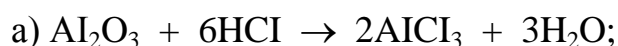


Відповідь: 98 г/моль

5. Визначити кількість речовини еквівалентів, що міститься в парах металів і газів: а) натрію масою 230 г і кальцію масою 200 г; б) водню об'ємом 33,6 л і кисню об'ємом 28 л за нормальних умов?

Відповідь: а) по 10 моль еквівалентів; б) 3 й 5 моль еквівалентів

6. Визначити фактори еквівалентності, еквіваленти й молярні маси еквівалентів всіх речовин, які беруть участь в реакціях:



Відповідь: а) 1/6, 1/6 Al_2O_3 , 17 г/моль; 1/1; 1/1 HCl ; 36,5 г/моль; 1/3, 1/3 AlCl_3 , 44,5 г/моль; 1/2, 1/2 H_2O , 9 г/моль; б) 1/2, 1/2 NiO ; 37,5 г/моль; 1/2, 1/2 CO , 14 г/моль; 1/2, 1/2 Ni , 29,5 г/моль; 1/2, 1/2 CO_2 ; 22 г/моль

7. Мідь утворює два оксиди, в одному з яких масова частка Купруму 88,9 %, а в другому – 80 %. Визначити молярні маси еквівалентів Купруму в обох оксидах.

Відповідь: 64 г/моль, 32 г/моль

8. Для розчинення металу масою 8,4 г потрібна сірчана кислота масою 7,35 г (реакція протікає з повним витисненням водню із сірчаної кислоти). Визначити молярну масу еквівалентів металу й об'єм водню (н.у.), який виділяється.

Відповідь: 56 г/моль; 1,68 л

9. Гідроксид металу масою 2,6 г обробили сірчаною кислотою й одержали сульфат металу масою 5,7 г. Визначити молярну масу еквівалентів металу.

Відповідь: 9 г/моль

10. Двовалентний метал масою 0,35 г витиснув з кислоти водень об'ємом 209 мл (температура 20 °С і тиск 102,3 кПа). Визначити молярну масу еквівалентів й атомів металу. Який це метал?

Відповідь: 20 г/моль, 40 г/моль, Са

5. ЗАКОНИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ (ЗАКОНИ ФАРАДЕЯ)

Перші кількісні закони електрохімії були відкриті англійським ученим М. Фарадеєм (1833-1834 рр.). Вони встановлюють залежність між кількістю електрики, що проходить через електрохімічну систему, і масою або об'ємом речовин, які прореагували на електродах. За цими законами можна робити розрахунки для електрохімічних процесів, що мають місце в гальванічному елементі, електролізері і при електрохімічній корозії.

Перший закон Фарадея. Маса речовини, яка прореагувала (або утворилася) на електроді, пропорційна кількості електрики, що пройшла через електрохімічну систему:

$$m = k_e \cdot Q = k_e \cdot I \cdot \tau, \quad (5.1)$$

де m – маса речовини, г; k_e – електрохімічний еквівалент, г/Кл; Q – кількість електрики, Кл; I – сила струму, А; τ – час проходження електричного струму через розчин електроліту, с.

З формули (5.1) випливає, що електрохімічний еквівалент уявляє собою масу речовини, яка прореагувала (або утворилася) на електроді, у результаті проходження через розчин електроліту одного кулона електрики. Наприклад, $k_e(\text{Ag}) = 1,118 \cdot 10^{-3}$ г/Кл, $k_e(\text{Zn}) = 3,389 \cdot 10^{-4}$ г/Кл.

Другий закон Фарадея. Маса різних речовин, які прореагували (або утворилися) на електродах при проходженні однієї й тієї ж кількості електрики, пропорційні молярним масам їх еквівалентів:

$$m(\text{A}): m(\text{B}): \dots = M_{\text{ек.}}(\text{A}): M_{\text{ек.}}(\text{B}): \dots \quad (5.2)$$

або

$$n_{\text{ек.}}(\text{A}) = n_{\text{ек.}}(\text{B}) = \dots \quad (5.3)$$

Зверніть увагу, що математичний запис другого закону Фарадея і закону еквівалентів однаковий, тобто другий закон Фарадея є законом еквівалентів для електрохімічних реакцій.

З'ясуємо зв'язок між електрохімічним і хімічним еквівалентами речовини. Для електрохімічного перетворення 1 моль еквівалентів речовини потрібний 1 моль

електронів, що впливає з поняття еквівалента для ОВР. Кількість електрики, що переносить 1 моль електронів, дорівнює одному фарадею ($1F = 96485$ Кл). Маса речовини, що перетворюється на електроді при проходженні $1F$ електрики, дорівнює молярній масі еквівалентів цієї речовини. Якщо в формулу (5.1) підставити $m = M_{\text{ек.}}$, $q = F$, то отримаємо зв'язок між електрохімічним і хімічним еквівалентами речовини:

$$M_{\text{ек.}} = k_e \cdot F, \text{ звідки } k_e = M_{\text{ек.}}/F$$

Останній вираз дозволяє з'єднати обидва закони Фарадея в *об'єднаний закон*:

$$m = \frac{M_{\text{ек.}} \cdot I \cdot \tau}{F} \quad (5.3)$$

Для газів цей закон має вид:

$$V_o = \frac{V_{\text{ек.}} \cdot I \cdot \tau}{F} \quad (5.4)$$

Приклад 1. Розрахувати масу водню і об'єм кисню (н.у.), що виділяються при пропусканні електричного струму силою 20 А на протязі 67 годин через водний розчин гідроксиду Калію.

Розв'язання. За формулами (5.3) і (5.4):

$$m(\text{H}_2) = \frac{M_{\text{ек.}}(\text{H}_2) \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 20 \text{ А} \cdot 67 \cdot 3600 \text{ с}}{96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}} = 50 \text{ г}$$

$$V_o(\text{O}_2) = \frac{V_{\text{ек.}}(\text{O}_2) \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{5,6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 20 \text{ А} \cdot 67 \cdot 3600 \text{ с}}{96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}} = 280 \text{ л}$$

Приклад 2. Яка маса H_2SO_4 утворюється біля нерозчинного анода при електролізі розчину сульфату Натрію, якщо на аноді виділяється кисень об'ємом 1,12 л (н.у.)? Обчислити об'єм водню (н.у.), який виділяється на катоді.

Розв'язання. У відповідності з другим законом Фарадея при електролізі на катоді, на аноді, у катодному й анодному електролітах утворюються однакові кількості речовин еквівалентів:

$$n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right) = n\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right)$$

За даними умови прикладу розрахуємо кількість речовини еквівалентів кисню:

$$n\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right) = \frac{V_0(\text{O}_2)}{V_m\left(\frac{1}{2}\text{O}_2\right)} = \frac{1,12 \text{ л}}{5,6 \text{ л/моль}} = 0,2 \text{ моль}$$

Тоді:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0,2 \text{ моль} \cdot 49 \text{ г/моль} = 9,8 \text{ г},$$

$$V_0(\text{H}_2) = n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right) \cdot V_m\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right) = 0,2 \text{ моль} \cdot 11,2 \text{ л/моль} = 2,24 \text{ л}$$

Приклад 3. Однакову кількість електрики пропущено через електролізери, у яких знаходяться водні розчини CuBr_2 і $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Визначити маси металів, які виділились на катодах, якщо на аноді першого електролізера виділився Br_2 масою 1,598 г.

Розв'язання. Розрахуємо кількість речовини еквівалентів Br_2 :

$$n\left(\frac{1}{2}\text{Br}_2\right) = \frac{m(\text{Br}_2)}{M\left(\frac{1}{2}\text{Br}_2\right)} = \frac{1,598 \text{ г}}{79,90 \text{ г/моль}} = 0,02 \text{ моль}$$

За другим законом Фарадея такі ж кількості речовин еквівалентів міді й ртуті утворюються на катодах електролізерів:

$$n\left(\frac{1}{2}\text{Br}_2\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{Cu}\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{Hg}\right)$$

Розрахуємо маси міді й ртуті:

$$m(\text{Cu}) = n\left(\frac{1}{2}\text{Cu}\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Cu}\right) = 0,02 \text{ моль} \cdot 31,775 \text{ г/моль} = 0,636 \text{ г}$$

$$m(\text{Hg}) = n\left(\frac{1}{2}\text{Hg}\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Hg}\right) = 0,02 \text{ моль} \cdot 100,295 \text{ г/моль} = 2,006 \text{ г}$$

Приклад 4. Визначити силу струму в гальванічному елементі, якщо за 3 години його роботи маса мідного катода збільшилася на 0,2500 г.

Розв'язання. Розрахуємо силу струму за формулою (5.3):

$$I = \frac{m(\text{Cu}) \cdot F}{M\left(\frac{1}{2}\text{Cu}\right) \cdot \tau} = \frac{0,2500 \text{ г} \cdot 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}}{31,773 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 180 \text{ с}} = 0,07 \text{ А}$$

Приклад 5. При корозії технічного алюмінію в кислому середовищі на протязі 90 с утворилося 0,18 л водню (н.у.). Розрахувати силу струму корозії й масу алюмінію, що підвергся корозії за цей час.

Розв'язання. За формулою (5.4) розрахуємо силу струму корозії:

$$I = \frac{V_o \cdot F}{V_{\text{ек.}} \cdot \tau} = \frac{0,18 \text{ л} \cdot 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}}{11,2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 90 \text{ с}} = 17,23 \text{ А}$$

Масу алюмінію, що кородував, розрахуємо за формулою (5.3):

$$m(\text{Al}) = \frac{M_{\text{ек.}}(\text{Al}) \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{26,982 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 17,23 \text{ А} \cdot 90 \text{ с}}{3 \cdot 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,14 \text{ г}$$

Контрольні завдання

1. Розрахувати електрохімічні еквіваленти заліза, яке отримано електролізом водних розчинів FeCl_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Відповідь: $2,894 \cdot 10^{-4}$ г/Кл, $1,929 \cdot 10^{-4}$ г/Кл

2. Обчислити електрохімічний еквівалент міді, якщо маса міді, що виділилася при проходженні електричного струму силою 1 А на протязі 5 хв. через водний розчин її солі, дорівнює 0,09879 г.

Відповідь: $3,293 \cdot 10^{-4}$ г/Кл

3. Розрахувати масу води, яка розклалась при електролізі водного розчину сульфату Калію з нерозчинним анодом, а також об'єм O_2 (н.у.), маси КОН і H_2SO_4 , що були отримані при електролізі, якщо на катоді виділився H_2 об'ємом 1,12 л (н.у.).

Відповідь: 2,7 г; 0,56 л; 5,6 г; 4,9 г.

4. Визначити час проходження електричного струму силою 0,3 А через розчин сульфату Купруму (II) для того, щоб утворилася мідь масою 6,35460 г.

Відповідь: 64319 с або 17,9 год.

5. Яка кількість електрики повинна пройти через розчин у електролізері для того, щоб отримати в катодному електроліті КОН масою 2,8 г?

Відповідь: 4824 Кл

6. Визначити силу струму, який треба пропускати на протязі 2 годин через розчин нітрату Аргентуму для того, щоб виділити 15 г срібла?

Відповідь: 1,86 А

7. При електролізі водного розчину NaNO_3 в катодному електроліті накопичився NaOH масою 4 г. Обчислити об'єм водню (н.у.) й масу кисню, які виділилися на катоді й аноді відповідно.

Відповідь: 1,12 л; 0,8 г

8. Під час роботи гальванічного елемента Даніеля-Якобі, маса анода зменшилась на 0,2 г. Визначити кількість електрики, що отримана.

Відповідь: $Q = 590$ Кл

9. Під час роботи гальванічного елемента, утвореного з кадмієвого і свинцевого електродів, маса катода збільшилась на 0,15 г. Розрахувати, на скільки зменшилась маса анода.

Відповідь: 0,28 г

10. При роботі корозійного елемента, що утворився на стику алюмінієвих і мідних проводів у кислому середовищі, на мідному катоді виділився водень об'ємом 1,12 мл. Розрахувати масу алюмінію, який кородував.

Відповідь: 0,0009 г

6. КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОДНИХ РЕАКЦІЙ

Електрохімічна система з розімкнутим електричним колом знаходиться в рівноважному стані й на її електродах установлюються рівноважні потенціали. При замиканні електричного кола система переходить із рівноважного стану в нерівноважний. Цей перехід супроводжується відхиленням потенціалу електрода від рівноважного. Закони перебігу реакцій на електродах при потенціалах, відмінних від рівноважного, вивчає *електрохімічна кінетика*, яка почала інтенсивно розвиватися, починаючи з 1930 року, у результаті досліджень Т. Ердей-Груза, М. Фольмера й радянських учених на чолі з О. М. Фрумкіним.

6.1. Поняття про швидкість електродної реакції

Електродні реакції є гетерогенними, тому що відбуваються на межі поділу електронний провідник – іонний провідник. *Швидкість електродної реакції* v , як гетерогенної, визначається кількістю речовини іонів n (або масою іонів m), що переходять з електронного провідника в іонний провідник або в зворотному напрямі на одиниці тієї частини площі S електронного провідника, яка знаходиться в контакті з іонним провідником, в одиницю часу:

$$v = \pm \frac{n}{S\tau} = \pm \frac{m}{SM\tau}, \quad (6.1)$$

де τ – час перебігу реакції, M – молярна маса речовини.

При урахуванні закону Фарадея (рівняння 5.3), а також формул для розрахунку молярної маси еквівалентів речовини (розд. 4) і густини струму j на електроді ($j = \frac{I}{S}$) рівняння (6.1) перетворюється в (6.2):

$$v = \frac{M\tau}{zFMSt} = \frac{j}{zF},$$
$$j = zFv, \quad (6.2)$$

де z – число електронів, що приймають участь в електродній реакції, F – стала Фарадея.

З формули (6.2) видно, що густина струму на будь-якому електроді прямо пропорційна швидкості електродної реакції з коефіцієнтом пропорційності zF , тому

густина струму є мірою швидкості. В електрохімії зручно характеризувати швидкість електродної реакції густиною струму, а також виражати її в струмових одиницях (зокрема, в міжнародній системі одиниць „СІ” в $A \cdot m^{-2}$).

6.2. Струм обміну

На будь-якому електроді одночасно перебігають реакції окиснення і відновлення (підрозд. 3.2). Реакцію окиснення називають *анодною*, а відновлення – *катодною*. Електричний струм, що виникає в результаті анодної реакції, називається *анодним*, у результаті катодної реакції – *катодним струмом*. Анодний струм, як і катодний, уявляє собою потік іонів, що рухається в електроліті від одного електрода до другого.

На аноді, що знаходиться в нерівноважному стані, завжди з більшою швидкістю перебігає анодна реакція. Реакція, що перебігає на електроді з більшою швидкістю, вважається прямою, а з меншою – зворотною. Таким чином, прямою реакцією на аноді є анодна. Відповідно, на катоді прямою є катодна реакція.

Позначимо силу струму, що виникає при перебігу прямої реакції, \vec{I} , а при перебігу зворотної реакції – \vec{I}' . Сумарна сила струму I на електроді розраховується за формулою:

$$I = \vec{I} - \vec{I}'$$

На електроді, що знаходиться в рівноважному стані, сили анодного і катодного струмів однакові, тому що швидкість анодної реакції дорівнює швидкості катодної реакції. Сумарний струм на електроді в рівноважному стані дорівнює нулю. Сила струму прямої або зворотної реакції, яка віднесена до одиниці площі поверхні електрода при його рівноважному потенціалі, називається *струмом обміну* (*густиною струму обміну j^0*).

Струм обміну служить кінетичною характеристикою рівноваги на електроді, тому що характеризує швидкість обміну зарядженими частинками між електронним і іонним провідниками. Струм обміну залежить від матеріалу електронного провідника, складу розчину електроліту, природи учасників електродної реакції і температури. Величина його змінюється в широких межах.

6.3. Поляризація електродів і поляризаційні криві

Електродною поляризацією називається явище зміни потенціалу електрода під струмом у порівнянні з рівноважним потенціалом. Поляризація електрода відбувається при підведенні або відведенні електронів. При підведенні електронів до електрода їх кількість на поверхні електронного провідника може збільшуватися, змінюючи будову подвійного електричного шару. Це можливо, якщо кількість електронів, які підводяться до електрода, перевищує ту, що витрачається на перебіг реакції відновлення. Будова подвійного електричного шару не змінюється, якщо всі електрони, що підводяться до електрода, витрачаються на реакцію відновлення. При відведенні електронів від електрода їх кількість на електронному провіднику може зменшуватися, змінюючи будову подвійного шару. Це можливо, якщо кількість електронів, які відводяться від електрода, перевищує ту, що вивільнюється при перебігу на ньому реакції окиснення. Будова подвійного електричного шару не змінюється, якщо всі електрони, що вивільнюється при окисненні, відводяться від електрода.

Наслідком зміни будови подвійного електричного шару є зміна електродного потенціалу, тобто поляризація електрода. Електрод, у якому при його поляризації відбувається тільки зміна будови подвійного електричного шару, називається *ідеально поляризуємим*. Ідеальна поляризація електродів спостерігається при малих струмах обміну, які обумовлюють практичну відсутність електродних реакцій. Прикладом ідеально поляризуємих електродів є благородні метали (слабкі відновники) у водних розчинах, наприклад, у водних розчинах сульфатів лужних металів, катіони яких – слабкі окисники. Але поляризація більшості електродів не може відбуватися до нескінченності, тому що в якийсь момент часу досягається потенціал перебігу якої-небудь електродної реакції.

Електрод, у якому майже всі електрони, що підводяться до нього, витрачаються на перебіг електродної реакції відновлення на катоді, або майже всі електрони, що вивільнюються при перебігу електродної реакції окиснення на аноді, відводяться від нього, називається *неполяризуємим*. Струми обміну таких електродів великі. На практиці всі електроди в тій або іншій мірі поляризуються. Так, металеві

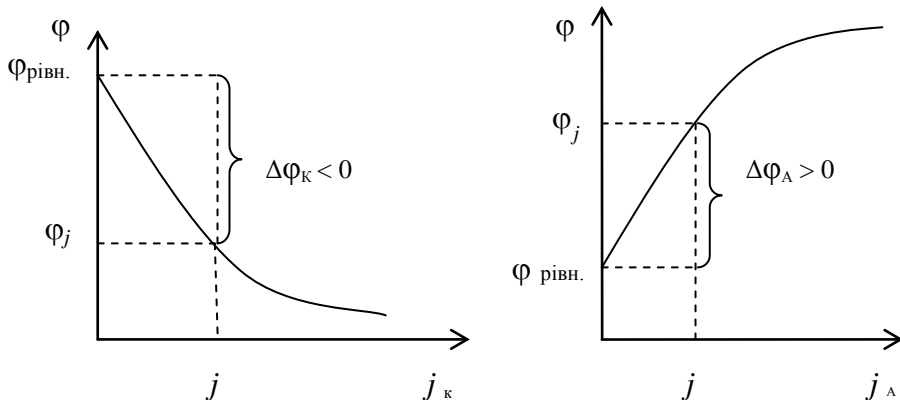
електроди поляризуються мало, а газові – сильно.

Поляризація електрода, яка відбувається при підведенні електронів до електрода, є *катодною* й називається так тому, що викликає збільшення швидкості катодної реакції, електрод стає катодом. *Анодна поляризація* електрода відбувається при відведенні електронів від електрода й називається анодною тому, що приводить до збільшення швидкості анодної реакції, електрод стає анодом.

Величина електродної поляризації $\Delta\phi$ уявляє собою різницю між потенціалом електрода під струмом ϕ_j і його рівноважним потенціалом $\phi_{\text{рівн.}}$:

$$\Delta\phi = \phi_j - \phi_{\text{рівн.}} \quad (6.3)$$

Залежність потенціалу електрода від густини струму на ньому відбиває *поляризаційна крива*. Катодна й анодна поляризаційні криві представлені на рис. 6.1, з якого видно, що потенціал катодно поляризованого електрода зменшується у порівнянні з рівноважним, а анодно поляризованого електрода – збільшується. Катодна поляризація $\Delta\phi_k$ є від'ємною величиною тому, що $\phi_j < \phi_{\text{рівн.}}$. Анодна поляризація на відміну від катодної є додатною величиною, тому що $\phi_j > \phi_{\text{рівн.}}$.



Розглянемо причину поляризації електрода при перебігу на ньому електродної реакції. Електродний процес, який є гетерогенним, складається з декількох стадій. На металевому

Рис. 6.1 Катодна і анодна поляризаційні криві

електроді $\text{Me}^{z+} | \text{Me}$ електродний процес складається з двох стадій. При підведенні до нього електронів це стадії:

1) підведення реагентів Me^{z+} до поверхні металу;

2) власне електродна реакція $\text{Me}^{z+} + z\bar{e} \rightarrow \text{Me}$. При її перебігу катіони Me^{z+} , що ввійшли в подвійний шар, приєднуючи електрони й дегідратуючись, вбудовуються в кристалічну решітку металу.

При відведенні електронів стадії електродного процесу наступні:

1) власне електродна реакція $Me - z\bar{e} \rightarrow Me^{z+}$, яка перебігає в результаті іон-дипольної взаємодії катіонів Me^{z+} з кристалічної решітки металу й молекул води з розчину, внаслідок гідратовані катіони переходять в подвійний шар, електрони залишаються на поверхні металу;

2) відведення продуктів Me^{z+} від поверхні металу.

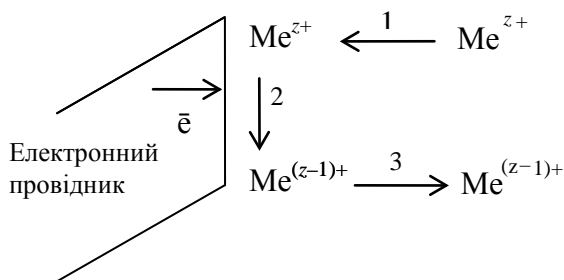


Рис. 6.2 Стадії електродного процесу на ОВ-електроді

$\rightarrow Me^{(z-1)+}$, у якій відбувається перехід електронів через межу поділу фаз, приєднання електронів іонами Me^{z+} , зміна зарядів іонів від $+z$ до $+(z-1)$, а також перебудова їх гідратаційних оболонок;

3) відведення продуктів $Me^{(z-1)+}$ від поверхні електронного провідника.

Стадії підведення реагентів, а також відведення продуктів, називаються стадіями транспортування.

Поляризація даного ОВ-електрода відсутня, якщо всі електрони, що поступають на електронний провідник, миттєво знімаються з нього іонами Me^{z+} . Це можливо за умови, що іони Me^{z+} миттєво переміщуються з об'єму розчину до електронного провідника, миттєво відновлюються й іони $Me^{(z-1)+}$ миттєво відходять від реакційної поверхні вглиб розчину, звільнюючи місце наступним іонам. При миттєвому перебігу всіх стадій електрони на електронному провіднику не накопичуються, будова подвійного електричного шару не змінюється, а, значить, потенціал електрода при проходженні струму залишається постійним. Але всі стадії перебігають з кінцевими швидкостями, що обумовлює накопичення електронів і виникнення електродної поляризації. Отже, причиною поляризації електрода є сповільненість перебігу тієї чи іншої стадії.

Швидкість електродного процесу, який складається з декількох послідовних стадій, визначається швидкістю найбільш повільної стадії. Залежно від стадії, яка гальмує процес (транспортування чи власне електродна реакція) розрізняють дифузійну й електрохімічну поляризацію.

6.4. Дифузійна поляризація

Поляризація, яка обумовлена уповільненим перебігом стадій транспортування, називається *дифузійною*. Наприклад, при підведенні електронів до металевого електрода концентрація катіонів металу біля його поверхні зменшується при великій швидкості їх відновлення й повільній дифузії з об'єму розчину. Наслідком є накопичення електронів на металі, зменшення його потенціалу відносно розчину, тобто поляризація електрода.

При відведенні електронів з металевого електрода велика швидкість окиснення, а також повільна дифузія катіонів від поверхні металу збільшують їх концентрацію біля його поверхні, що перешкоджає подальшому перебігу окиснення. Наслідком є зменшення кількості електронів на металі, збільшення його потенціалу відносно розчину, тобто поляризація електрода.

Перемішування розчину зменшує дифузійну поляризацію.

Отримаємо формулу для розрахунку дифузійної поляризації $\Delta\varphi_{\text{диф.}}$ металевого електрода, електроліт якого уявляє собою розведений розчин з концентрацією іонів металу c_v . При відсутності струму ОВ-потенціал електрода можна розрахувати за рівнянням:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me, рівн.}} = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg c_v$$

Дифузійна поляризація металевого електрода приводить до зміни поверхневої концентрації іонів металу до c_s . ОВ-потенціал електрода під струмом обчислюється за рівнянням:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me, } j} = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg c_s$$

Тоді,

$$\Delta\varphi_{\text{диф.}} = \varphi_j - \varphi_{\text{рівн.}} = \frac{0,059}{z} \lg \frac{c_s}{c_v} \quad (6.4)$$

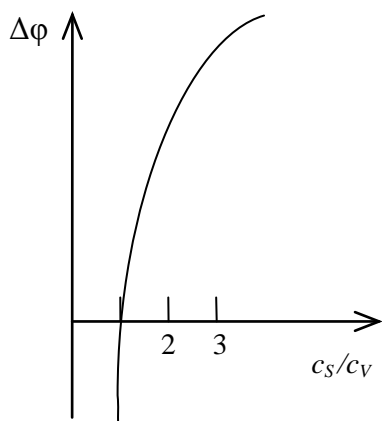


Рис. 6.3 Залежність між $\Delta\varphi_{\text{диф.}}$ і співвідношенням c_s/c_v

Залежність між $\Delta\varphi_{\text{диф.}}$ і співвідношенням c_s/c_v за рівнянням (6.4) представлена на рис. 6.3, з якого видно, що при $c_s \rightarrow 0$ дифузійна поляризація прагне до $-\infty$. На практиці поляризація ніколи не може досягти нескінченності. Наприклад, у процесі катодної поляризації мідного електрода досягається потенціал розряду іонів Гідрогену, при якому реакція їх відновлення перебігає одночасно з осадженням міді.

Приклад. Срібна пластинка занурена в 0,01 М розчин нітрату Аргентуму. Обчислити концентрацію іонів Аргентуму поблизу поверхні електрода при його дифузійній поляризації, що дорівнює 59,2 мВ.

Розв'язання. Концентрацію іонів Ag^+ у поверхні катода знайдемо з рівняння (6.4):

$$\lg c_s = \frac{z \Delta\varphi_{\text{диф.}}}{0,059} + \lg c_v = -\frac{1 \cdot 0,059}{0,059} + \lg 10^{-2} = -3; c_s = 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

6.5. Електрохімічна поляризація

Поляризація, яка виникає із-за уповільненого перебігу власне електродної реакції, називається *електрохімічною*. Мала швидкість власне електродної реакції обумовлена її великою енергією активації. Наслідком електрохімічної поляризації електрода є зменшення енергії активації настільки, що реакція стає можливою.

Для електродного процесу $ox + z\bar{e} \rightleftharpoons red$, рівняння якого записано в загальному виді, складемо кінетичні рівняння катодної й анодної реакцій:

$$v_k = k_k c_{ox}; v_a = k_a c_{red}$$

Отримані вирази для v_k і v_a , а також для k_k і k_a з рівняння Арреніуса для катодної і анодної реакцій ($k_k = A_k \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт.,к}}}{RT}}$ і $k_a = A_a \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт.,а}}}{RT}}$) підставимо в рівняння (6.2). Отримуємо:

$$j_k = zFk_k c_{ox} = zFA_k c_{ox} e^{-\frac{E_{\text{акт.,к}}}{RT}} \quad (6.5)$$

$$j_A = zFk_A c_{red} = zFA_A c_{red} e^{-\frac{E_{акт., А}}{RT}}, \quad (6.6)$$

де j_K, j_A – густини струмів катодної й анодної реакцій, $v_K, v_A, k_K, k_A, A_K, A_A, E_{акт.,K}$ і $E_{акт.,A}$ – швидкості, константи швидкості, передекспонентні множники і енергії активації катодної і анодної реакцій, c_{ox} і c_{red} – молярні концентрації окисненої і відновленої форм учасників електродної реакції.

Найважливішою особливістю електродної реакції в порівнянні з хімічною є залежність енергії активації, а, значить, і швидкості, від величини потенціалу електрода під струмом ϕ_j . Для того щоб показати це, розкладемо енергію активації електрохімічної реакції на хімічний і електричний доданки.

Хімічний доданок $E_{акт.}^{\circ}$ дорівнює енергії активації електродної реакції при відсутності стрибку потенціалу між електронним й іонним провідниками а, значить, при відсутності електричного поля на межі їх поділу. Електричний доданок відповідає зміні енергії активації електродної реакції під впливом електричного поля при зарядженні електрода до потенціалу ϕ_j .

Енергія електричного поля електрода, яке виникає із-за існування подвійного електричного шару на межі поділу фаз, залежить від потенціалу електрода згідно з рівнянням:

$$E = zF\phi_j$$

Електричне поле електрода може полегшувати або затрудняти перенос заряджених частинок через межу поділу фаз, зменшуючи або збільшуючи енергію активації реакції. Енергія електричного поля розподіляється між катодною й анодною реакціями. Частка енергії електричного поля, що витрачається на зміну енергії активації окремої реакції, називається *коефіцієнтом переносу*, який для катодної реакції позначається α , а для анодної – $(1 - \alpha)$.

Залежність енергії активації катодної, а також анодної реакцій від потенціалу електрода має вид:

$$E_{акт.,K} = E_{акт., K}^{\circ} + \alpha zF\phi_j \quad (6.7)$$

$$E_{\text{акт.,А}} = E_{\text{акт., А}}^{\circ} - (1 - \alpha)zF\varphi_j, \quad (6.8)$$

де $E_{\text{акт.,К}}$ і $E_{\text{акт.,А}}$ – енергії активації катодної й анодної реакцій при наявності електричного поля, φ_j – потенціал електрода, який знаходиться під струмом.

Підставивши вираз для енергії активації з рівняння (6.7) у рівняння (6.5), а з (6.8) у (6.6), отримаємо:

$$j_{\text{К}} = zFA_{\text{К}}c_{\text{ox}}e^{-\frac{E_{\text{акт., К}}^{\circ}}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha zF\varphi_j}{RT}} = zFk_{\text{К}}c_{\text{ox}}e^{-\frac{\alpha zF\varphi_j}{RT}} \quad (6.9)$$

$$j_{\text{А}} = zFA_{\text{А}}c_{\text{red}}e^{-\frac{E_{\text{акт., А}}^{\circ}}{RT}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha)zF\varphi_j}{RT}} = zFk_{\text{А}}c_{\text{red}}e^{\frac{(1-\alpha)zF\varphi_j}{RT}}, \quad (6.10)$$

де $k_{\text{К}} = A_{\text{К}}e^{-\frac{E_{\text{акт., К}}^{\circ}}{RT}}$, $k_{\text{А}} = A_{\text{А}}e^{-\frac{E_{\text{акт., А}}^{\circ}}{RT}}$.

З рівнянь (6.9) і (6.10) випливає, що при катодній поляризації електрода ($\varphi_j < 0$) швидкість катодної реакції збільшується, а анодної – зменшується, і навпаки, при анодній поляризації електрода ($\varphi_j > 0$) збільшується швидкість анодної реакції, а катодної – зменшується. Рівняння (6.9) і (6.10) відображають особливість електродних реакцій: можливість зміни їх швидкостей шляхом зміни потенціалу електрода. Графічним зображенням цих рівнянь є поляризаційні криві (рис. 6.1).

Виведемо рівняння, що зв'язує величину електрохімічної поляризації зі швидкістю електродної реакції (з густиною струму). При розімкненому зовнішньому колі потенціал електрода є рівноважним $\varphi_{\text{рівн.}}$, а катодний і анодний струми однакові і дорівнюють струму обміну. Підставляючи $\varphi_{\text{рівн.}}$ замість φ_j в рівняння (6.9), (6.10) і прирівнюючи катодний і анодний струми, отримуємо вирази для струму обміну j° :

$$j_{\text{К}} = j_{\text{А}} = zFk_{\text{К}}c_{\text{ox}}e^{-\frac{\alpha zF\varphi_{\text{рівн.}}}{RT}} = zFk_{\text{А}}c_{\text{red}}e^{\frac{(1-\alpha)zF\varphi_{\text{рівн.}}}{RT}} = j^{\circ} \quad (6.11)$$

З урахуванням рівняння (6.11) і того, що потенціал електрода під струмом відрізняється від рівноважного на величину електрохімічної поляризації ($\varphi_j = \varphi_{\text{рівн.}} + \Delta\varphi$), рівняння (6.9) і (6.10) перетворюємо в рівняння, які є основними в електрохімічній кінетиці:

$$j_k = zFk_k c_{ox} e^{-\frac{\alpha zF\varphi_{\text{рівн.}}}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha zF\Delta\varphi_k}{RT}} = j^o e^{-\frac{\alpha zF\Delta\varphi_k}{RT}} \quad (6.12)$$

$$j_A = zFk_A c_{red} e^{\frac{(1-\alpha) zF\varphi_{\text{рівн.}}}{RT}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) zF\Delta\varphi_A}{RT}} = j^o e^{\frac{(1-\alpha) zF\Delta\varphi_A}{RT}} \quad (6.13)$$

Логарифмуючи рівняння (6.12), виражаємо з нього $\Delta\varphi_k$:

$$\ln j_k = \ln j^o - \frac{\alpha zF\Delta\varphi_k}{RT}; \Delta\varphi_k = \frac{RT}{\alpha zF} \ln j^o - \frac{RT}{\alpha zF} \ln j_k$$

Ураховуючи, що $\Delta\varphi_k$ – величина від'ємна, і здійснюючи перехід від натуральних логарифмів до десяткових, отримуємо:

$$-\Delta\varphi_k = -\frac{2,303RT}{\alpha zF} \lg j^o + \frac{2,303RT}{\alpha zF} \lg j_k \quad (6.14)$$

При введенні позначень

$$a_k = -\frac{2,303RT}{\alpha zF} \lg j^o, b_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF}$$

рівняння (6.14) перетворюється на наступне:

$$-\Delta\varphi_k = a_k + b_k \lg j_k \quad (6.15)$$

Проведемо аналогічні перетворення рівняння (6.13) для анодної реакції:

$$\ln j_A = \ln j^o + \frac{(1-\alpha) zF\Delta\varphi_A}{RT}; \Delta\varphi_A = -\frac{2,303RT}{(1-\alpha) zF} \ln j^o + \frac{2,303RT}{(1-\alpha) zF} \ln j_A$$

$$a_A = -\frac{2,303RT}{(1-\alpha) zF} \lg j^o, b_A = \frac{2,303RT}{(1-\alpha) zF}$$

$$\Delta\varphi_A = a_A + b_A \lg j_A \quad (6.16)$$

У загальному випадку рівняння для анодної (додатної) і катодної (від'ємної) поляризації електрода має вид:

$$\pm \Delta\varphi = a + b \lg j \quad (6.17)$$

Рівняння (6.17) відомо як формула Тафеля на честь дослідника, що експериментально встановив цю залежність в 1905 році. Константа a істотно залежить від матеріалу електрода, складу розчину й температури, у той час, як константа b , головним чином, визначається механізмом електродної реакції (додаток 7).

7. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

Гальванічні елементи (ГЕ – різновид хімічних джерел електричного струму, у яких хімічна енергія ОВР безпосередньо перетворюється в електричну енергію. ГЕ – хімічні джерела струму одноразової дії, яка продовжується до витрати хімічних реагентів, що входять до їх складу. Знайшли широке застосування як зручні джерела енергії, одним з найважливіших достоїнств яких є портативність.

7.1. Будова гальванічного елемента

Основа будь-якого ГЕ – два електроди. Розглянемо *гальванічний елемент Даніеля-Якобі*, який складається з двох металевих електродів: цинкового і мідного (рис. 7.1). Цинковий електрод уявляє собою цинкову пластинку, занурену в розчин солі Цинку (наприклад, $ZnSO_4$), а мідний – мідну пластинку, занурену в розчин солі Купруму (наприклад, $CuSO_4$).

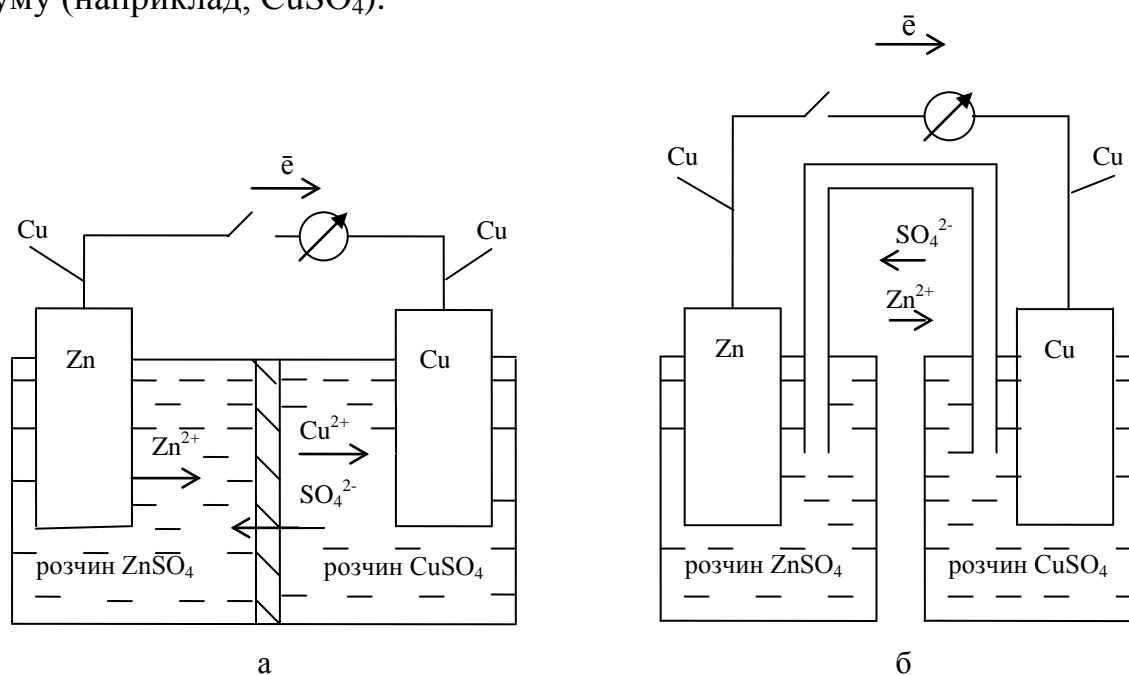


Рис. 7.1 Гальванічний елемент Даніеля-Якобі з правильно розімкненим колом, на кінцях якого знаходиться мідь: а) з напівпроникною діафрагмою; б) з електролітичним ключем

Створення замкненого електричного кола в ГЕ забезпечується з'єднанням цинкової й мідної пластинок металевим провідником, наприклад, мідним, і контактом між розчинами солей $ZnSO_4$ і $CuSO_4$ одним з двох способів: а) установленням напівпроникної діафрагми або пористої перегородки (рис.7.1 а); б) встановленням електролітичного ключа або сольового містка (рис.7.1б). Електричне коло ГЕ поділяється на зовнішнє (дві металеві пластинки і металевий

провідник, що їх з'єднує) і внутрішнє (розчини електролітів і сольовий місток). У зовнішньому колі електричний струм уявляє собою направлений рух електронів, у внутрішньому – направлений рух іонів.

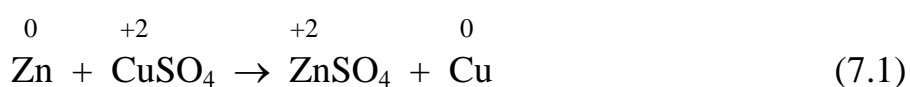
Кожний зі способів забезпечення контакту між розчинами повинен забезпечити рух іонів, що переносять електричний заряд, з одного розчину в другий: катіонів Zn^{2+} із розчину $ZnSO_4$ в розчин $CuSO_4$, аніонів SO_4^{2-} у протилежному напрямі. У той же час використання вищевказаних способів забезпечення контакту між розчинами приводить до повільного змішування розчинів. Останнє можливе в розімкненому ГЕ, де відбувається також переміщення катіонів Cu^{2+} в розчин $ZnSO_4$, обумовлене процесом вирівнювання концентрацій іонів у розчинах електролітів із-за дифузії.

Електролітичний ключ додатково, у порівнянні з діафрагмою, зменшує дифузійний потенціал на межі поділу двох розчинів (див. підрозд. 7.2).

7.2. Робота гальванічного елемента

У ГЕ здійснюється електрична робота по перенесенню заряджених частинок через межі поділу фаз, яка складається з роботи перенесення електронів на межах поділу електронних провідників і іонних провідників. Покажемо це на прикладі ГЕ Даніеля-Якобі.

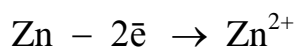
В основі роботи ГЕ Даніеля-Якобі лежить наступна ОВР, у процесі якої електрони переміщуються від частинок відновника Zn до частинок окисника Cu^{2+} :



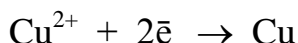
Якщо хімічна реакція перебігає в пробірці, то її особливостями є: 1) відсутність єдиного напрямку руху всіх електронів, що переміщуються від відновника до окисника, це обумовлено хаотичним розташуванням реагентів у реакційному об'ємі; 2) мала довжина шляху руху електронів (менша за розміри атомів) із-за безпосереднього контакту відновника Zn і окисника Cu^{2+} . Через указані причини електричний струм у пробірці не виникає, а енергетичний ефект реакції виявляється у формі теплоти.

Для виникнення електричного струму перехід електронів від відновника до

окисника повинен бути напрямленим, тобто відбуватися по загальному для усіх електронів і досить довгому шляху, що перевищує розміри атомів. Саме через це головним принципом роботи будь-якого ГЕ є рознесення в просторі напівреакцій окиснення і відновлення, з яких складається ОВР. В елементі Даніеля-Якобі окиснення цинку



перебігає на цинковому електроді, а відновлення іонів Cu^{2+}



– на мідному. При з'єднанні електродів металевим провідником електрони переміщуються по ньому від цинкового до мідного електрода, де вони поглинаються окисником Cu^{2+} , тобто в зовнішньому колі ГЕ виникає електричний струм. Замикає електричне коло рух іонів у внутрішньому колі.

В елементі, що розглядається, є 4 межі поділу фаз (див. рис. 7.1 а): мідний провідник – цинкова пластинка ($\text{Cu}|\text{Zn}$); цинкова пластинка – розчин, що містить катіони Цинку ($\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$); розчин, що містить катіони Цинку – розчин, що містить катіони Купруму ($\text{Zn}^{2+}|\text{Cu}^{2+}$); розчин, що містить катіони Купруму – мідна пластинка ($\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$). Вертикальна риска позначає межу поділу фаз.

Розглянемо процеси, що мають місце на межах поділу всіх фаз при *розімкненому зовнішньому колі*. Першу межу поділу фаз $\text{Cu}|\text{Zn}$ переходять електрони від Zn (металу з меншою роботою виходу електронів, яка для Zn дорівнює 4,2 еВ) до Cu (металу з більшою роботою виходу – 4,5 еВ). Внаслідок цього переходу цинк заряджається позитивно, а мідь – негативно. Через нерівномірний розподіл зарядів на межі $\text{Cu}|\text{Zn}$ виникає стрибок потенціалу – гальвані-потенціал* $\mathcal{E}_{\text{Cu/Zn}}$.

Другу межу поділу фаз $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ перетинають катіони Цинку. При зануренні пластинки з такого активного металу, як цинк, у розчин його солі швидкість переходу катіонів Цинку з пластинки в розчин перебільшує швидкість переходу їх з

* Гальвані-потенціал – стрибок потенціалу між двома точками, що знаходяться у глибині двох різних фаз.

розчину на пластинку, тому пластинка заряджається негативно, а приелектродний шар розчину – позитивно (див. підрозд. 3.2). Стрибок потенціалу на цій межі позначимо $\mathcal{E}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$.

На третій – рідинній – межі поділу фаз $\text{Zn}^{2+}|\text{Cu}^{2+}$ виникає дифузійний потенціал. Механізм його виникнення зв'язаний з дифузією іонів у розчинах крізь діафрагму. При однаковій концентрації розчинів солей дифундують тільки катіони: катіони Zn^{2+} у розчин CuSO_4 , а катіони Cu^{2+} – у розчин ZnSO_4 . Іони Cu^{2+} , які мають трохи більшу рухливість, дифундують у розчин ZnSO_4 з більшою швидкістю, ніж іони Zn^{2+} – у розчин CuSO_4 . Поверхня стику двох розчинів заряджається позитивно з боку розчину ZnSO_4 (катіонами Cu^{2+}) і негативно – з боку розчину CuSO_4 (аніонами SO_4^{2-}). Утворюється подвійний електричний шар з відповідним стрибком дифузійного потенціалу. Величина дифузійного потенціалу в елементі Даніеля-Якобі мала через незначну різницю в рухливості іонів Zn^{2+} і Cu^{2+} , тому межу поділу розчин ZnSO_4 – розчин CuSO_4 далі розглядати не будемо.

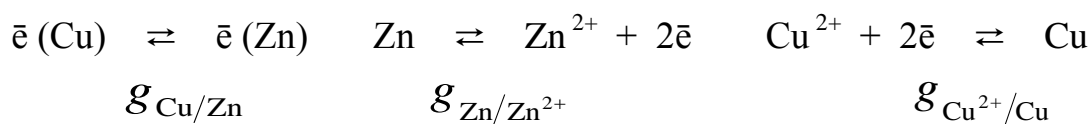
Величину дифузійного потенціалу можна зменшити при використанні електролітичного ключа, який з'єднує розчини електролітів двох електродів (рис. 7.1 б). Він уявляє собою скляну U-подібну трубку, заповнену концентрованим розчином електроліту (KCl , KNO_3 , NH_4NO_3), що складається з катіонів і аніонів з близькими рухливостями (величинами, що пропорційні швидкостям руху іонів у електричному полі). Велика концентрація іонів в електроліті ключа, наприклад, K^+ і Cl^- , призводить до того, що вони дифундують через обидві рідинні межі поділу „електроліт ключа – електроліт електрода”. У результаті на цих межах створюються подвійні електричні шари. Приблизно однакові рухливості катіонів і аніонів (K^+ і Cl^-) визначають мале значення дифузійного потенціалу.

Абсолютна величина дифузійного потенціалу невелика й не перевищує декількох десятків мілівольтів. У більшості практично важливих розрахунків дифузійні потенціали виключаються з розгляду.

Четверту межу поділу фаз $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ перетинають катіони Купруму. При

зануренні пластинки з такого малоактивного металу, як мідь, у розчин його солі швидкість переходу катіонів Купруму з розчину на пластинку перебільшує швидкість переходу їх з пластинки в розчин, тому мідна пластинка заряджується позитивно катіонами Cu^{2+} , а приелектродний шар розчину – негативно через надлишок аніонів SO_4^{2-} у порівнянні з кількістю катіонів Cu^{2+} (див. підрозд. 3.2). Стрибок потенціалу на цій межі позначимо $g_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$.

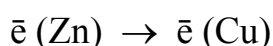
Різниця потенціалів, що виникає на кожній із трьох меж поділу фаз, буде гальмувати швидкі процеси (перехід електронів від Zn до Cu, окиснення Zn, відновлення Cu^{2+}) і прискорювати повільні процеси (зворотні стосовно перелічених). Це приведе до встановлення рівноваги на межах поділу фаз і відповідних рівноважних гальвані-потенціалів:



Внаслідок установаження рівноваги енергетичний стан електронів на кінцях розімкнутого електричного кола виявляється неоднаковим: енергія Гіббса електронів на тій частині мідного провідника, що стикається із цинковим електродом, більша, ніж на тій, що стикається з мідним електродом.

При замиканні зовнішнього електричного кола рівноваги на фазових межах порушуються. ГЕ з рівноважного стану переходить у нерівноважний. Установимо напрямок зміщення рівноваги на кожній із меж поділу фаз.

На межі поділу фаз $\text{Cu}|\text{Zn}$ електрони із цинкового електрода переміщуються через мідний провідник на мідний електрод (в напрямку зменшення їх енергії Гіббса):

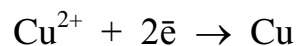


На цій межі системою здійснюється електрична робота по перенесенню електронів.

На межі поділу фаз $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ відведення електронів із цинкового електрода в зовнішнє коло зміщує рівновагу електродної реакції праворуч. На ньому переважно перебігає окиснення цинку: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$

У розчин переходять все нові катіони Zn^{2+} , концентрація їх збільшується, а маса цинкової пластинки зменшується. Електрод, на якому перебігає *окиснення*, називається *анодом*. Отже, цинковий електрод у цьому ГЕ є анодом. На межі $Zn | Zn^{2+}$ системою здійснюється електрична робота по перенесенню катіонів Цинку.

На межі поділу фаз $Cu^{2+} | Cu$ надходження електронів із цинкового електрода на мідний електрод зміщує рівновагу електродної реакції праворуч. На останньому електроді переважно перебігає відновлення катіонів Cu^{2+} :



Електрод, на якому перебігає *відновлення*, називається *катодом*. Мідний електрод у елементі, що розглядається, є катодом. На межі $Cu^{2+} | Cu$ системою здійснюється електрична робота по перенесенню катіонів Купруму.

Існує *мнемонічне правило*, що допомагає легше запам'ятати, який процес відбувається й на якому електроді. Назва електрода, а також назва процесу, що відбувається на ньому, починаються в одному випадку з голосної букви, а в другому – з приголосної. На „аноді” перебігає процес „окиснення”, на „катоді” – процес „відновлення”.

ОВ-потенціал цинкового електрода ($\Phi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = - 0,763$ В) менший за ОВ-потенціал мідного електрода ($\Phi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = + 0,337$ В), тобто в ГЕ анодом завжди буде електрод з меншим (необов'язково стандартним) ОВ-потенціалом, а катодом – з більшим.

При підсумовуванні електродних реакцій отримуємо рівняння *струмоутворюючої* реакції (7.1), тобто реакції, внаслідок перебігу якої в ГЕ хімічна енергія перетворюється в електричну.

Будь-який ГЕ схематично зображують так: спочатку вказується матеріал електронного провідника анода, далі анодний електроліт, що примикає до нього, ще далі катодний електроліт, і, нарешті, матеріал електронного провідника катода. Межа поділу „електронний провідник– іонний провідник” позначається однією вертикальною рисою, а „іонний провідник – іонний провідник” – двома.

Схематичний запис ГЕ Даніеля-Якобі наступний:



де знак „-” означає, що анод є негативним полюсом ГЕ із-за надлишку електронів на ньому, а знак „+” – катод є позитивним полюсом із-за недостачі електронів на ньому.

Замість речовин, що знаходяться в розчинах, можна записувати тільки потенціалвизначаючі іони. Схема цього ж елемента може бути записана так:



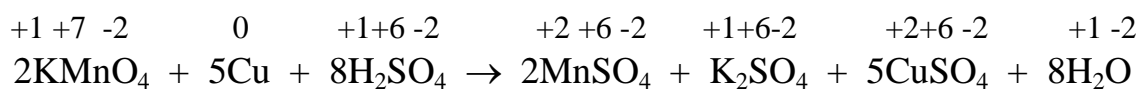
Приклад. Визначити, які електродні процеси перебігають на електродах ГЕ, якщо струмоутворююча реакція в ньому наступна:



Скласти схему цього ГЕ.

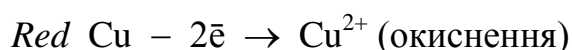
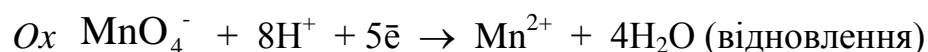
Розв’язання.

1. Розрахуємо ступені окиснення елементів, потім визначимо окисник і відновник:



Змінюють ступені окиснення елементи: Манган від +7 до +2 і Купрум від 0 до +2. У розчині Mn^{+7} знаходиться в складі іону MnO_4^- , який буде окисником, а відновником буде мідь.

2. Записуємо рівняння відновлення окисника MnO_4^- і окиснення відновника Cu. Цією дією ми поділяємо ОВР на дві напівреакції, які перебігають на електродах:



3. Для складання схеми ГЕ визначаємо, який з електродів буде анодом і який катодом. Відомо, що відновлення перебігає на катоді, а окиснення – на аноді. З рівнянь електродних реакцій робимо висновок, що анодом є металевий електрод, а катодом – ОВ-електрод. Схема ГЕ:



7.3. Електрорушійна сила гальванічного елемента

Мірою максимальної електричної роботи, що здійснюється у ГЕ при перенесенні заряджених частинок через межі поділу фаз, є електрорушійна сила (ЕРС), яка складається із суми рівноважних стрибків потенціалів на них.

Максимальну електричну роботу в ГЕ можна отримати, якщо здійснити дуже повільний перебіг струмоутворюючої реакції, тобто термодинамічно оборотне проведення процесу. Для цього в електричне коло ГЕ треба включити зовнішнє джерело струму з протилежно напрямленою ЕРС і зробити так, щоб ЕРС ГЕ перевищувала зовнішню ЕРС на нескінченно малу величину.

ЕРС ГЕ Даніеля-Якобі складається з трьох рівноважних гальвані-потенціалів на межах поділу фаз за умовою, що дифузійний потенціал усунено:

$$E = g_{\text{Cu/Zn}} + g_{\text{Zn/Zn}^{2+}} + g_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}, \quad (7.2)$$

де E – електрорушійна сила, В.

Згідно з Міжнародною конвенцією (1953 р.) електродні реакції належить записувати в бік відновлення. У формулі (7.2) гальвані-потенціал цинкового електрода записано для окиснення. Для відновлення його треба записати з протилежним знаком*:

$$E = g_{\text{Cu/Zn}} - g_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + g_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} \quad (7.3)$$

Гальвані-потенціали не піддаються експериментальному і теоретичному визначенню, тому з'ясуємо зв'язок між ЕРС й ОВ-потенціалами електродів. ОВ-потенціал електрода – це ЕРС ГЕ, що складається з цього електрода і стандартного водневого електрода. Запишемо вирази для ОВ-потенціалів цинкового і мідного електродів через рівноважні гальвані-потенціали відповідних ГЕ:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = g_{\text{H}_2/\text{H}^+} + g_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + g_{\text{Zn}/\text{Pt}};$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = g_{\text{H}_2/\text{H}^+} + g_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + g_{\text{Cu}/\text{Pt}}$$

* $g_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = g_2 - g_1$, у той час як $g_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = g_1 - g_2 = -(g_2 - g_1) = -g_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$, тобто знак гальвані-потенціалу змінюється на протилежний при зміні напрямку переходу зарядженої частинки з однієї фази в другу.

Звідси:

$$g_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - g_{\text{H}_2/\text{H}^+} - g_{\text{Zn}/\text{Pt}};$$

$$g_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - g_{\text{H}_2/\text{H}^+} - g_{\text{Cu}/\text{Pt}}$$

Підставляємо вирази для $g_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ і $g_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ у рівняння (7.3):

$$\begin{aligned} E &= g_{\text{Cu}/\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + g_{\text{H}_2/\text{H}^+} + g_{\text{Zn}/\text{Pt}} + \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - g_{\text{H}_2/\text{H}^+} - g_{\text{Cu}/\text{Pt}} = \\ &= g_{\text{Cu}/\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + g_{\text{Zn}/\text{Pt}} + \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - g_{\text{Cu}/\text{Pt}} \end{aligned} \quad (7.4)$$

Згідно із законом Вольта ЕРС правильно розімкненого кола, що складається тільки з металевих провідників (Cu-Pt-Zn), дорівнює нулю:

$$g_{\text{Cu}/\text{Pt}} + g_{\text{Pt}/\text{Zn}} + g_{\text{Zn}/\text{Cu}} = 0$$

Звідси:

$$g_{\text{Cu}/\text{Zn}} = -g_{\text{Zn}/\text{Cu}} = g_{\text{Cu}/\text{Pt}} + g_{\text{Pt}/\text{Zn}}$$

Підставимо вираз для $g_{\text{Cu}/\text{Zn}}$ в рівняння (7.4):

$$E = g_{\text{Cu}/\text{Pt}} + g_{\text{Pt}/\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + g_{\text{Zn}/\text{Pt}} + \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - g_{\text{Cu}/\text{Pt}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

Таким чином, ЕРС ГЕ можна визначити через різницю вимірних величин – рівноважних ОВ-потенціалів катода й анода:

$$E = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}} \quad (7.5)$$

Приклад. Скласти рівняння електродних процесів і струмоутворюючої реакції, що перебігає в ГЕ, який складається з водневого електрода ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,005$ моль/л) і залізного електрода ($c_{\text{FeSO}_4} = 0,1$ моль/л). Тиск водню у водневому електроді 1 атм (101,3 кПа), температура ГЕ 298 К. Обчислити ЕРС за цих умов.

Розв'язання. Розраховуємо концентрації іонів H^+ і Fe^{2+} у розчинах електролітів, ураховуючи, що ступінь дисоціації сильних електролітів у розбавлених розчинах дорівнює 1:

$$c_{\text{іон.}} = c \cdot \alpha \cdot l$$

$$c_{\text{H}^+} = 0,005 \cdot 1 \cdot 2 = 0,01 \text{ (моль / л)}$$

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = 0,1 \cdot 1 \cdot 1 = 0,1 \text{ (моль / л)}$$

Розрахунок ЕРС виконуємо за формулою (7.5). Спочатку розраховуємо ОВ-потенціал водневого електрода за рівнянням (3.10):

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg[\text{H}^+] = 0,059 \lg 10^{-2} = -0,059 \cdot 2 = -0,118 \text{ (В)}$$

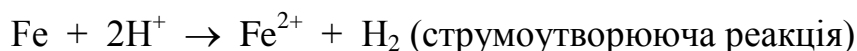
Далі обчислюємо потенціал залізного електрода за рівнянням (3.8):

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \cdot \lg[\text{Fe}^{2+}] = -0,440 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-1} = -0,470 \text{ (В)}$$

Електрод з меншим значенням ОВ-потенціалу є анодом, це залізний електрод. Водневий електрод, що має більший ОВ-потенціал, виконує роль катода. Таким чином, працює ГЕ, схема якого має вид:



Рівняння реакцій, що перебігають на електродах:



ЕРС дорівнює:

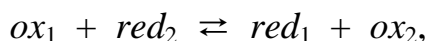
$$E = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = -0,118 - (-0,470) = +0,352 \text{ (В)}$$

7.4. Залежність електрорушійної сили від концентрації учасників електродних реакцій

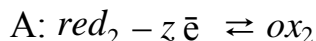
ЕРС ГЕ залежить від концентрацій учасників електродних реакцій, тому що від них залежать ОВ-потенціали електродів (за рівнянням Нернста). Покажемо це на прикладі ГЕ Данієля-Якобі:

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \left(\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] \right) - \left(\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}] \right) = \\ &= + \left(\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \right) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \end{aligned}$$

Установимо концентраційну залежність ЕРС ГЕ для струмоутворюючої реакції в загальному виді



яка складається з електродних реакцій

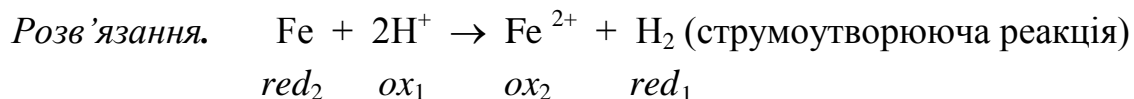


$$\begin{aligned} E &= \varphi_K - \varphi_A = \left(\varphi_{ox_1/red_1}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]} \right) - \left(\varphi_{ox_2/red_2}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]} \right) = \\ &= \left(\varphi_{ox_1/red_1}^{\circ} - \varphi_{ox_2/red_2}^{\circ} \right) + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[ox_1] \cdot [red_2]}{[red_1] \cdot [ox_2]} = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[ox_1] \cdot [red_2]}{[red_1] \cdot [ox_2]} \\ E &= E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[ox_1] \cdot [red_2]}{[red_1] \cdot [ox_2]}, \end{aligned} \quad (7.6)$$

де E° – стандартна ЕРС, що розраховується за формулою $E^{\circ} = \varphi_K^{\circ} - \varphi_A^{\circ}$; z – найменше спільне кратне між кількостями електронів, які приєднуються в напівреакції відновлення і віддаються в напівреакції окиснення; $[ox_1]$, $[red_1]$, $[ox_2]$, $[red_2]$ возводяться в степені, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні струмоутворюючої реакції, у даній реакції – це одиниці.

Рівняння (7.6) є рівнянням Нернста для розрахунку ЕРС ГЕ.

Приклад 1. Розрахувати ЕРС ГЕ, що наведений у прикладі підрозділу (7.3), за рівнянням (7.6).

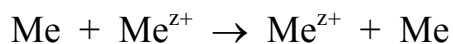
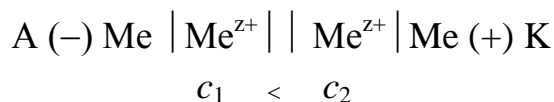


$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[H^+]^2}{p_{H_2} \cdot [Fe^{2+}]} = +0,440 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^{-4}}{10^{-1}} = +0,352 \text{ (В)}$$

ЕРС залежить від концентрацій іонів, тому можуть працювати концентраційні ГЕ, у яких ЕРС визначається рівнянням (7.6) при $E^{\circ} = 0$ В. *Концентраційними* називаються ГЕ, у яких обидва електроди мають однакову природу, але відрізняються концентраціями розчинених учасників реакцій або тисками газів, якщо вони є в електродах.

Розглянемо концентраційний ГЕ, що складається з двох однакових за природою металевих електродів, але з різними концентраціями іонів металу. Згідно з рівнянням Нернста для металевих електродів (3.9) ОВ-потенціал металевого електрода збільшується при збільшенні концентрації іонів металу в ньому, тому

електрод з меншою концентрацією буде анодом, а з більшою – катодом.



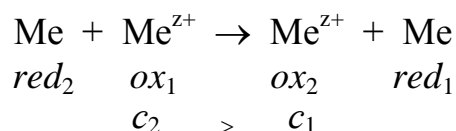
Сумарний процес показує, що (при наявності окиснення і відновлення на електродах) хімічна реакція в ГЕ не відбувається. Через окиснення металу концентрація іонів металу в тому електроліті, де вона була менша (c_1), збільшується, а через відновлення іонів металу в тому електроліті, де вона була більша (c_2), зменшується. Такий концентраційний ГЕ працює до зрівняння концентрацій електролітів у електродах Його ЕРС визначається максимальною роботою вирівнювання концентрацій іонів металів. Зміна концентрацій електролітів відбувається, головним чином, за рахунок електродних процесів окиснення і відновлення, а не через перенос речовини через діафрагму (або електролітичний ключ).

Виведемо рівняння Нернста для ЕРС концентраційного ГЕ, який складається з однакових за природою металевих електродів двома способами.

1) Використовуємо рівняння (7.5):

$$E = \varphi_K - \varphi_A = \left(\varphi_{Me^{z+}/Me}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg c_2 \right) - \left(\varphi_{Me^{z+}/Me}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg c_1 \right) = \frac{0,059}{z} \lg \frac{c_2}{c_1}$$

2) Для використання рівняння (7.6) знайдемо в струмоутворюючій реакції ox_1 , red_1 , ox_2 , red_2 :



$$E = \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{[ox_1]}{[ox_2]} = \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{c_2}{c_1} \quad (7.7)$$

Приклад 2. Записати рівняння електродних реакцій і рівняння сумарного процесу для ГЕ, який складається з двох магнієвих електродів, в одному з яких

концентрація катіонів Mg^{2+} дорівнює 1 моль/л, а в другому – 0,001 моль/л. Розрахувати ЕРС двома способами.

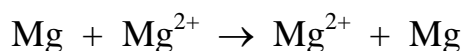
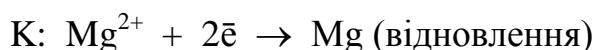
Розв'язання. Обчислимо ОВ-потенціали магнієвих електродів за рівнянням Нернста для металевих електродів (3.8):

$$1) \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,363 \text{ В}$$

$$2) \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,363 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-3} = -2,452 \text{ (В)}$$

За значеннями ОВ-потенціалів перший електрод – катод, другий – анод

При роботі цього концентраційного елемента на електродах перебігають реакції за рівняннями:



З рівнянь електродних реакцій видно, що на аноді відбувається перехід у розчин катіонів Mg^{2+} (маса магнієвого анода зменшується), а на катоді – осадження магнію (маса його збільшується). Загальна маса магнію в ГЕ залишається незмінною.

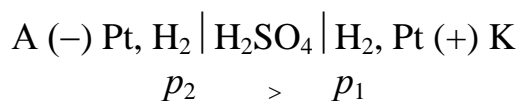
Виконуємо розрахунок ЕРС, що виникає за рахунок вирівнювання концентрацій катіонів Mg^{2+} в електродних електролітах, за рівнянням (7.5):

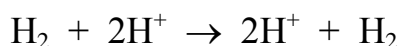
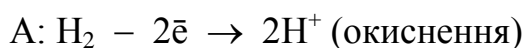
$$E = -2,363 - (-2,452) = 0,089 \text{ (В)}$$

або за рівнянням (7.7)

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{10^{-3}} = 0,089 \text{ (В)}$$

Прикладом концентраційного ГЕ може бути такий, що складається з двох водневих електродів, у яких концентрації іонів Гідрогену однакові, але різний тиск водню ($p_2 > p_1$). Згідно з рівнянням Нернста для газових електродів (3.9) ОВ-потенціал водневого електрода зменшується при збільшенні тиску водню в ньому, тому електрод з більшим тиском водню буде анодом, а з меншим – катодом:





$$E = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_1} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_2} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot p_2}{p_1 \cdot [\text{H}^+]^2} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_2}{p_1}$$

У цьому концентраційному елементі ЕРС виникає за рахунок різниці тиску водню на електродах.

7.5. Термодинаміка гальванічного елемента

Максимальна електрична робота по перенесенню заряджених частинок від анода до катода дорівнює зменшенню енергії Гіббса системи (за сталих температури і тиску):

$$A_{\text{max}} = qE = q(\varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}}) = -\Delta G, \quad (7.8)$$

де q – кількість перенесеної електрики, Кл; φ_{K} і φ_{A} – рівноважні ОВ-потенціали катода і анода, В.

Відомо, що $q = zF$, де z – кількість перенесених електронів (в молях) при перетворенні в ГЕ 1 моль речовини (дорівнює кількості еквівалентів цієї речовини в молях у одному її молі або кількості електронів, що беруть участь в електродній реакції). Тоді максимальна електрична робота ГЕ при перетворенні 1 моль речовини дорівнює:

$$A_{\text{max}} = zFE \quad (7.9)$$

З рівнянь (7.8) і (7.9) одержуємо:

$$\Delta G = -zFE \quad (7.10)$$

Рівняння (7.10) показує зв'язок хімічної (ΔG) і електричної (zFE) енергій. З нього випливає, що при відомому значенні енергії Гіббса реакції ΔG можна розрахувати величину E (і навпаки).

Зміна стандартної енергії Гіббса струмоутворюючої реакції ГЕ зв'язана як з його стандартною ЕРС, так і з константою рівноваги цієї реакції, рівняннями:

$$\Delta G^{\circ} = -zFE^{\circ} \quad (7.11)$$

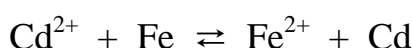
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (7.12)$$

Прирівнюючи праві частини рівнянь (7.11) і (7.12), отримуємо рівняння, яке відбиває зв'язок між константою рівноваги струмоутворюючої реакції й стандартною ЕРС ГЕ при певній температурі:

$$RT \ln K = zFE^{\circ}$$

$$\ln K = \frac{zFE^{\circ}}{RT} \quad (7.13)$$

Приклад 1. Визначити, яка реакція (пряма чи зворотна) для оборотної реакції



є струмоутворюючою в ГЕ, який працює в стандартних умовах? Відповідь дати на основі розрахунку константи рівноваги цієї реакції. Написати схему ГЕ.

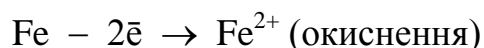
Розв'язання. У прямій реакції Fe є відновником, Cd^{2+} – окисником. Обчислимо стандартну ЕРС цієї ОВР:

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{Ox}}^{\circ} - \varphi_{\text{Red}}^{\circ} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} - \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,403 - (-0,440) = 0,037 \text{ (В)}$$

Далі рахуємо константу рівноваги за рівнянням (7.13):

$$\ln K = \frac{zFE^{\circ}}{RT} = \frac{2 \cdot 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 0,037 \text{ В}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298 \text{ К}} = 2,882; K = 17,847$$

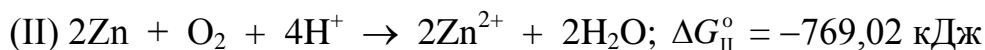
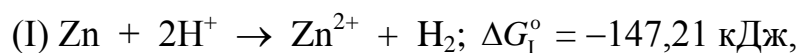
Оскільки $K > 1$, то оборотна реакція, що розглядається, переважно перебігає в прямому напрямку. Пряма реакція є струмоутворюючою в ГЕ, на електродах якого атоми Феруму окиснюються, а іони Кадмію відновлюються:



Залізний електрод є анодом, а кадмієвий – катодом. Схема ГЕ:

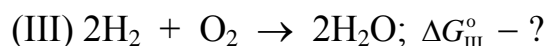


Приклад 2. Виходячи зі стандартних енергій Гіббса струмоутворюючих реакцій двох ГЕ:



розрахуйте стандартну ЕРС воднево-кисневого ГЕ.

Розв'язання. Перший метод. Струмоутворююча реакція воднево-кисневого ГЕ наступна:

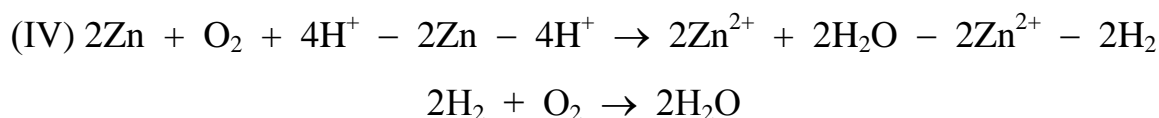


Розрахуємо для неї ΔG_{III}° , виходячи з ΔG_I° і ΔG_{II}° для перших двох струмоутворюючих реакцій. Пам'ятаємо, що енергія Гіббса ΔG є функцією адитивною, тому її можна отримати методом комбінації відомих ΔG для вказаних реакцій. Цю комбінацію спочатку треба відшукати для струмоутворюючих реакцій.

Припускаємо:

$$III = II - 2I$$

Перевіряємо, чи можна такою комбінацією рівнянь I і II отримати рівняння III. З лівої частини рівняння (II) віднімаємо ліву частину рівняння (I), помножену на 2. Далі таку ж операцію виконуємо з правими частинами перших двох рівнянь. Скорочуючи отримане рівняння на однакові члени, отримуємо рівняння (III):



Далі таку ж саму комбінацію використовуємо для розрахунку ΔG_{III}° :

$$\Delta G_{III}^{\circ} = \Delta G_{II}^{\circ} - 2\Delta G_I^{\circ} = -769,02 - 2(-147,21) = -469,6 \text{ кДж}$$

За рівнянням (7.11):

$$E_{III}^{\circ} = -\frac{\Delta G_{III}^{\circ}}{zF} = -\frac{-469600 \text{ Дж}}{4 \text{ моль} \cdot 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}} = 1,217 \text{ В}$$

Другий метод. Ураховуючи зв'язок енергії Гіббса з ЕРС (7.11) і отримане методом комбінації рівняння $\Delta G_{III}^{\circ} = \Delta G_{II}^{\circ} - 2\Delta G_I^{\circ}$, одержимо рівняння зв'язку між ЕРС елементів:

$$-\frac{\Delta G_{III}^{\circ}}{4F} = -\frac{\Delta G_{II}^{\circ}}{4F} - \frac{-2\Delta G_I^{\circ}}{4F}; E_{III}^{\circ} = E_{II}^{\circ} - E_I^{\circ},$$

Знайдена комбінація для електрорушійної сили підтверджує, що ЕРС є також адитивною величиною. Комбінація „III = II - 2I” для розрахунку екстенсивної величини ΔG перетворилася у комбінацію „III = II - I” для розрахунку інтенсивної величини E , тобто коефіцієнт „2” в комбінації для розрахунку ЕРС не враховуємо.

Це відбувається за тієї причини, що екстенсивні величини залежать від кількості речовини, а інтенсивні – ні. Наприклад, будь-яка ЕРС розраховується на 1 моль електронів, тому, комбінуючи рівняння струмоутворюючих реакцій, необхідно стежити, щоб число електронів, які беруть участь у кожній з них, було однаковим.

Розрахуємо стандартні ЕРС ГЕ:

$$E_1^{\circ} = -\frac{\Delta G_1^{\circ}}{zF} = -\frac{-147210 \text{ Дж}}{2 \text{ моль} \cdot 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,763 \text{ В}$$

$$E_{II}^{\circ} = -\frac{\Delta G_{II}^{\circ}}{zF} = -\frac{-769020 \text{ Дж}}{4 \text{ моль} \cdot 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}} = 1,993 \text{ В}$$

$$E_{III}^{\circ} = E_{II}^{\circ} - E_1^{\circ} = 1,993 - 0,763 = 1,230 \text{ В}$$

Енергія Гіббса ΔG струмоутворюючої реакції зв'язана з її ентальпією ΔH і ентропією ΔS співвідношенням:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (7.14)$$

де ΔH – тепловий ефект реакції, тобто кількість теплоти, що виділяється або поглинається при необоротному перебігу реакції поза ГЕ, наприклад, у калориметрі*, коли система не має можливості здійснити корисну роботу; $T\Delta S$ – теплота, що виділяється або поглинається при оборотному перебігу реакції в ГЕ.

При підстановці в рівняння (7.14) величини $-\Delta S = (\partial\Delta G/\partial T)_p$ † отримуємо:

$$\Delta G = \Delta H + T(\partial\Delta G/\partial T)_p \quad (7.15)$$

Урахування рівняння (7.10) дозволяє отримати з рівняння (7.15) важливе для електрохімічної термодинаміки співвідношення:

$$zFE = -\Delta H + TzF(\partial E/\partial T)_p, \quad (7.16)$$

де zFE – максимальна електрична робота A_{\max} , $(\partial E/\partial T)_p$ – температурний коефіцієнт ЕРС.

Це рівняння встановлює при $T, p = \text{const}$ кількісний зв'язок між максимальною електричною роботою оборотного ГЕ ($A_{\max} = zFE$), тепловим ефектом ($-\Delta H$)

* Прилад для вимірювання теплових ефектів реакцій

† $(\partial\Delta G/\partial T)_p$ – це часткова похідна функції ΔG за температурою при постійному тиску. Доведемо, що вона дорівнює $-\Delta S$. Для отримання повного диференціалу функції G при перемінних T і p диференціюємо рівняння $G = U - TS + pV$: $dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$. Оскільки $dU \leq TdS - pdV - \delta A'$, то $dG \leq -SdT + Vdp - \delta A'$. При відсутності всіх видів роботи, крім роботи розширення ($\delta A' = 0$), отримуємо у загальному випадку: $dG \leq -SdT + Vdp$, а для рівноважних процесів: $dG = -SdT + Vdp$. З останнього рівняння $(\partial G/\partial T)_p = -S$, тоді $(\partial\Delta G/\partial T)_p = -\Delta S$.

струмоутворюючої реакції й теплою оборотного процесу $TzF(\partial E/\partial T)_p = T\Delta S$, де $\Delta S = zF(\partial E/\partial T)_p$.

Знак температурного коефіцієнта визначає залежність ЕРС ГЕ від температури. З підвищенням температури ЕРС зростає при $(\partial E/\partial T)_p > 0$, зменшується при $(\partial E/\partial T)_p < 0$, не залежить від температури при $(\partial E/\partial T)_p = 0$.

Проаналізуємо умови роботи ГЕ. Нагадаємо, що ЕРС працюючого елемента має додатне значення.

При $(\partial E/\partial T)_p < 0$ ентропія реакції ΔS , а також теплота оборотного процесу $TzF(\partial E/\partial T)_p$ від'ємні. У цьому випадку ЕРС > 0 при обов'язковому виконанні умов: 1) $\Delta H < 0$ і 2) $-\Delta H > TzF(\partial E/\partial T)_p$. Тоді з рівняння (7.16) випливає, що електрична робота (zFE), що здійснюється в ГЕ, менша за тепловий ефект реакції ($-\Delta H$). Це означає, що в ізотермічних умовах ГЕ віддає частину теплоти в кількості $TzF(\partial E/\partial T)_p$ навколишньому середовищу. В адіабатичних умовах* такий елемент нагрівається. Прикладом може бути елемент Даніеля-Якобі, для якого температурний коефіцієнт $(\partial E/\partial T)_p = -4,29 \cdot 10^{-4}$ В/К, а тепловий ефект екзотермічної реакції $\Delta H = -220,6$ кДж.

Якщо $(\partial E/\partial T)_p > 0$, то $\Delta S > 0$ і, отже, електрична робота перевищує величину теплового ефекту реакції $-\Delta H$. У цьому випадку в залежності від значень ΔH можливі різні варіанти. Якщо струмоутворююча реакція екзотермічна ($\Delta H < 0$), то у відповідності з (7.16) електрична робота здійснюється за рахунок як зменшення ентальпії реакції, так і поглинання елементом теплоти з навколишнього середовища. При $\Delta H = 0$ електрична робота генерується тільки за рахунок поглинання теплоти з навколишнього середовища. У випадку ендотермічної реакції ($\Delta H > 0$) $TzF(\partial E/\partial T)_p > (-\Delta H)$, теплота, що поглинається з навколишнього середовища, витрачається на здійснення електричної роботи і на перебіг хімічної реакції – поповнення її ентальпії. У всіх трьох варіантах значень ΔH такий ГЕ в ізотермічних умовах поглинає теплоту з навколишнього середовища, в адіабатичних – охолоджується.

* без обміну теплою з навколишнім середовищем

При $(\partial E/\partial T)_p = 0$ ГЕ може працювати тільки за умови, що його струмоутворююча реакція – екзотермічна ($\Delta H < 0$). Теплота оборотного процесу дорівнює нулю, а електрична робота – тепловому ефекту реакції зі зворотним знаком ($-\Delta H$).

Приклад 3. Розрахувати термодинамічний коефіцієнт корисної дії ГЕ Данієля-Якобі за стандартних умов.

Розв'язання. Коефіцієнт корисної дії ГЕ розраховується за формулою:

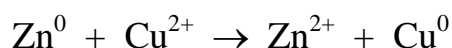
$$\eta = \frac{A}{-\Delta H},$$

а термодинамічний коефіцієнт корисної дії ГЕ – за формулою:

$$\eta_{\tau} = \frac{A_{\max}}{-\Delta H} = \frac{zFE}{-\Delta H} = \frac{-\Delta G}{-\Delta H}$$

Коефіцієнт η_{τ} характеризує ефективність перетворення хімічної енергії системи у електричну енергію при перебігу у ГЕ струму нескінченно малої величини.

Розрахуємо ΔH_{298}° і ΔG_{298}° для струмоутворюючої реакції ГЕ Данієля-Якобі:



$$\Delta H_{298}^{\circ}, \text{ кДж/моль} \quad 0 \quad 64,39 \quad -152,42 \quad 0$$

$$\Delta G_{298}^{\circ}, \text{ кДж/моль} \quad 0 \quad 64,98 \quad -147,21 \quad 0$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Zn}^{2+}) + \Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cu})] - [\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Zn}) + \Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cu}^{2+})] = (-152,42 + 0) - (0 + 64,39) = -216,81 \text{ (кДж)}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = [\Delta G_{298}^{\circ}(\text{Zn}^{2+}) + \Delta G_{298}^{\circ}(\text{Cu})] - [\Delta G_{298}^{\circ}(\text{Zn}) + \Delta G_{298}^{\circ}(\text{Cu}^{2+})] = (-147,21 + 0) - (0 + 64,98) = -212,19 \text{ (кДж)},$$

$$\text{Тоді } A_{\max} = -\Delta G_{298}^{\circ} = 212,19 \text{ кДж, а } \eta_{\tau} = \frac{212,19 \text{ кДж}}{216,81 \text{ кДж}} = 0,979$$

Це означає, що 97,9% хімічної енергії струмоутворюючої реакції можна (теоретично) перетворити в електричну енергію й тільки 2,1% (теоретично) її перетворюється в теплоту.

Поділивши обидві частини рівняння (7.16) на zF , отримаємо рівняння

температурної залежності ЕРС:

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \quad (7.17)$$

яке зв'язує між собою величину, що можна визначити термохімічним методом $(-\Delta H)$, з величинами, які доступні для електричних вимірювань $[E, (\partial E/\partial T)_p]$. Наявність такого зв'язку дає можливість знайти $-\Delta H$ і $(\partial E/\partial T)_p$ на основі вимірювань ЕРС при кількох близьких температурах (аналітично або графічно), або розрахувати $(\partial E/\partial T)_p$ на основі вимірювань ЕРС і теплового ефекту реакції.

Приклад 4. Як графічно знайти ΔH і ΔS на основі вимірювань ЕРС при декількох температурах?

Розв'язання. Відомо, що ΔH і $\partial E/\partial T$ мало залежать від температури. Якщо прийняти їх за сталі величини, то можна вважати, що рівняння (7.17) відбиває

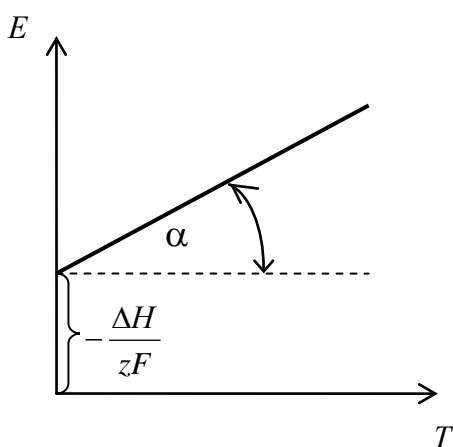
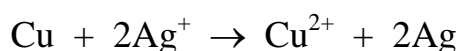


Рис. 7.2 Температурна залежність ЕРС ГЕ

прямолінійну залежність між ЕРС (функція) і T (аргумент). Графічно ця залежність зображається прямою, побудованою в координатах $E - T$ (рис. 7.2). На осі ординат ця пряма відсікає відрізок, що дорівнює $-\Delta H/zF$, а з віссю абсцис утворює кут α , тангенс якого дорівнює множнику $(\partial E/\partial T)_p$, що стоїть перед аргументом T в рівнянні (7.17) і який можна визначити з графіка. Згідно з рівняннями (7.15) і (7.16) добуток $zF(\partial E/\partial T)_p$ дорівнює ΔS .

Візьміть до уваги, що метод визначення термодинамічних величин ΔH і ΔS для реакцій через вимірювання температурного коефіцієнта ЕРС є одним з найточніших.

Приклад 5. Стандартна ЕРС ГЕ $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$ при 298 К дорівнює 0,462 В, а температурний коефіцієнт ЕРС $-(1,008 \cdot 10^{-3})$ В/К. Розрахувати значення ΔG , ΔH і ΔS за стандартних умов для струмоутворюючої реакції:



Як працює цей елемент в адіабатичних умовах (з розігріванням або охолодженням)? Обчислити термодинамічний коефіцієнт корисної дії цього ГЕ.

Розв'язання.

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -zFE^{\circ} = -2 \text{ моль} \cdot 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 0,4620 \text{ В} = -89152 \text{ Дж}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = zF(\partial E / \partial T)_p = 2 \text{ моль} \cdot 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot (-1,008 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}) = -194,51 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta G_{298}^{\circ} + T\Delta S_{298}^{\circ} = -89,152 + 298 \cdot (-0,1945) = -147,113 \text{ (кДж)}$$

Отримане значення ΔH_{298}° свідчить, що в умовах повної необоротності реакції, яка розглядається, тобто при перебігу її поза ГЕ, виділяється 147,113 кДж теплоти. Кількість електричної енергії, що може виробити цей ГЕ при перетворенні в ньому 2 моль еквівалентів кожної з вихідних речовин, дорівнює 89,152 кДж. Теплота $T\Delta S$, що виділяється при оборотній роботі ГЕ, дорівнює 57,961 кДж. При роботі ГЕ в ізотермічних умовах ця теплота виділяється в навколишнє середовище, в адіабатичних умовах – витрачається на нагрівання елемента.

Обчислимо термодинамічний коефіцієнт корисної дії ГЕ:

$$\eta_{\tau} = \frac{\Delta G_{298}^{\circ}}{\Delta H_{298}^{\circ}} = \frac{-89,152 \text{ кДж}}{-147,113 \text{ кДж}} = 0,606$$

Цей термодинамічний коефіцієнт корисної дії означає, що тільки 60,6 % хімічної енергії системи може перетворитися в електричну енергію при перебігу в ГЕ струму нескінченно малої величини.

7.6. Причини розходження між електрорушійною силою елемента і його напругою

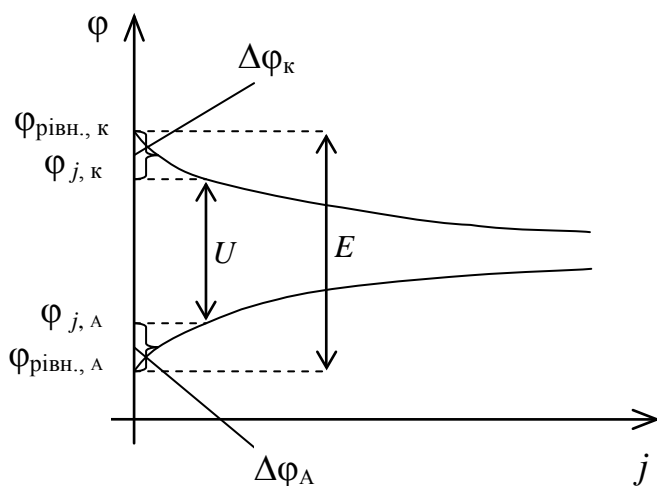


Рис. 7.3 Поляризаційні криві електродів у ГЕ

Якщо ЕРС (E) – це різниця рівноважних потенціалів електродів ГЕ (рис.7.3, $\phi_{\text{рiвн., к}}$ і $\phi_{\text{рiвн., а}}$), то напруга (U) уявляє собою різницю потенціалів електродів у працюючому ГЕ, тобто електродів, що знаходяться під струмом ($\phi_{j, к}$ і $\phi_{j, а}$). Саме напругу знімають з клем ГЕ при тій або іншій величині струму. Напруга менша за ЕРС із-за поляризації електродів і

наявності опору в електронних і іонних провідниках. Головною причиною зменшення напруги ГЕ є поляризація електродів, зокрема, із-за зміни концентрацій потенціалвизначаючих іонів у анодному і катодному електролітах при його роботі. Пояснимо це на прикладі ГЕ Даніеля-Якобі. При роботі елемента на цинковому аноді окиснюється цинк, внаслідок чого концентрація катіонів Zn^{2+} у анодному електроліті збільшується. Згідно з рівнянням Нернста (3.2) із-за збільшення концентрації катіонів Zn^{2+} потенціал анода збільшується. На мідному електроді перебігає відновлення Cu^{2+} , концентрація їх у катодному електроліті зменшується. Електродний потенціал мідного електрода зменшується. Сумарна зміна ОБ-потенціалів електродів із-за зміни концентрації іонів і повільної дифузії іонів у розчин або з розчину, тобто дифузійна поляризація електродів у ГЕ складає $\Delta\phi$ ($\Delta\phi = |\Delta\phi_k| + \Delta\phi_A$, див. рис. 7.3). Таким чином, при розряді елемента напруга на клеммах поступово падає.

7.7. Основні характеристики гальванічного елемента

Крім ЕРС і напруги, ГЕ характеризується рядом параметрів: внутрішній опір, теоретичні, фактичні, питомі ємність і енергія, розрядна й вольт-амперна криві, потужність (питома потужність, густина потужності), термін зберігання і термін служби або ресурс.

Внутрішній опір r уявляє собою суму опорів електронних і іонних провідників, з яких складаються електроди. Ця величина залежить від питомої електропровідності електронних провідників, їх розміру і відстані між ними, природи і концентрації іонних провідників – електролітів. ГЕ звичайно, мають внутрішній опір від 1 до 20 Ом. При розробці ГЕ внутрішній опір намагаються максимально знизити. З цією метою використовують електронні й іонні провідники з високою електропровідністю, а також зменшують міжелектродні відстані. У випадку низької електропровідності електронних провідників у них уводять спеціальні електропровідні добавки (графіт, сажу). На внутрішній опір дуже впливає величина поверхні електронних провідників, при збільшенні якої внутрішній опір зменшується. Збільшення поверхні досягається використанням порошкових матеріалів.

Ємність елемента (Q) – це запас електрики в ГЕ або кількість електрики, яку ГЕ може віддати при розряді. *Теоретичною ємністю* називається максимальна кількість електрики, яку ГЕ міг би віддати, якби коефіцієнт використання активних речовин (тобто тих, що приймають участь в струмоутворюючій реакції) досягав би 100%. Теоретична ємність розраховується за законом Фарадея, тобто за формулою:

$$Q = zFn,$$

де z – число, що показує кількість еквівалентів в одній молекулі активної речовини, n – кількість активної речовини (в молях), що запасена в ГЕ.

Фактичною ємністю називається кількість електрики, яку ГЕ віддає при розряді, вона нижча за теоретичну через неповне використання активних речовин і витрати їх на побічні процеси. Фактична ємність при постійному струмі розряду I_p і розряді протягом часу τ (до вибраної кінцевої напруги) дорівнює: $Q = I_p \tau$. Відношення фактичної ємності до теоретичної називається *фарадеєвим коефіцієнтом корисної дії* ГЕ.

Для порівняння активних речовин за їх ємністю використовують *теоретичну питому ємність* q або зворотну їй величину – електрохімічний еквівалент k_e (масу речовини, що бере участь в струмоутворюючій реакції при проходженні через розчин електроліту 1 одиниці електрики – 1 Кл або 1 F):

$$q = zF/M; k_e = 1/q = M/zF,$$

де M – молярна маса активної речовини.

Чим більша теоретична питома ємність речовини або чим менший електрохімічний еквівалент її, тим більш придатна активна речовина для використання в ГЕ.

Розрядна крива – це крива спадання напруги під час роботи ГЕ. Будується вона на основі експериментальних даних у координатах: розрядна напруга – тривалість розряду або розрядна напруга – ємність (на рис.7.4 – остання). З рисунку видно, що напруга ртутно-цинкових ГЕ на протязі розряду залишається сталою величиною, у той час, як напруга марганцево-цинкових ГЕ змінюється приблизно на 50% від початкової напруги.

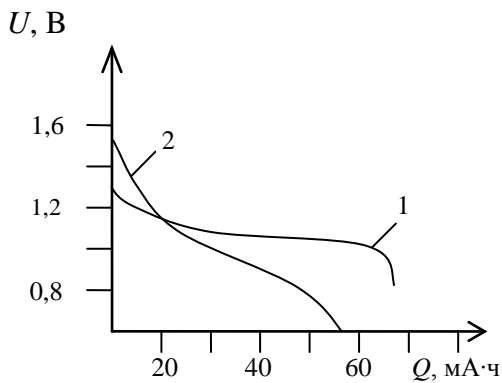


Рис. 7.4 Форми розрядних кривих елементів: 1 – горизонтальна розрядна крива ртутно-цинкового елемента; 2 – розрядна крива марганцево-цинкового елемента, що „спадає”

Стабільна напруга є важливою характеристикою ГЕ, що забезпечує безперебійну роботу апаратури. Так, наприклад, при зниженні напруги більш ніж на 10 – 15% зменшується гучність транзисторних радіоприймачів. Точність ходу електричних годинників також залежить від стабільності напруги. Чим менше змінюється напруга при розряді елемента, тим більші можливості його використання.

Напруга при розряді ГЕ залежить від величини струму розряду. Графічне зображення залежності U від I називають *вольт-амперною* кривою ГЕ. Приблизний нахил цієї кривої дозволяє визначити повний внутрішній опір ГЕ. Оскільки нахил кривої неоднаковий, точну величину внутрішнього опору можна визначити тільки для невеликого відрізка вольт-амперної кривої.

Енергія (A), яку отримують у ГЕ, дорівнює добутку ємності на напругу:

$$A = QU$$

При термодинамічно оборотному перебігу електрохімічних реакцій у ГЕ можна було б отримати від 1 моль активної речовини *теоретичну* кількість енергії, що виражається рівнянням (7.9).

Фактична кількість енергії, яку одержують, менша за теоретичну із-за неповного використання активних речовин і різниці між ЕРС і напругою. Важливою порівняльною характеристикою ГЕ є *питома* енергія, тобто енергія віднесена до одиниці маси або об'єму.

Потужність (N) ГЕ характеризується енергією, що віддається в одиницю часу, дорівнює добутку напруги на силу струму, або добутку напруги на густину струму і на площину електрода, виражається у ватах:

$$N = A/\tau = UI = UjS,$$

де j – густина струму, S – площа електрода.

Всі фактори, що збільшують напругу, приводять до підвищення потужності. Потужність можна підвищити шляхом збільшення поверхні електродів за рахунок збільшення об'єму і маси ГЕ. Порівняння елементів за потужністю мало говорить про їх досконалість, тому що збільшення потужності може бути досягнуто простим збільшенням поверхні електродів. Більш характерним показником, за яким можна робити висновок про досконалість того або іншого елемента, є *густина потужності* (N_s), тобто потужність, віднесена до одиниці поверхні електрода:

$$N_s = N / S = Uj$$

Питома потужність (N_m, N_v) є параметром, що найбільш використовується при характеристиці елемента. Це потужність, що відноситься до одиниці маси або до одиниці об'єму:

$$N_m = N / m; N_v = N / V$$

Саморозряд – це зниження ємності ГЕ при зберіганні через втрату частини активних речовин із-за їх участі в побічних процесах (втрата активних матеріалів, найчастіше анодних, із-за взаємодії їх з електролітом і між собою). Саморозряд виражають втратою ємності (в % від її початкового значення) в одиницю часу. Швидкість саморозряду різних ГЕ неоднакова: деякі втрачають тільки 10 – 15% своєї ємності за рік, інші втрачають її за кілька годин.

Термін зберігання ГЕ – це час *зберігання*, протягом якого його характеристики залишаються постійними в припустимих межах.

Термін служби або *ресурс* – це час роботи ГЕ, протягом якого він зберігає свої характеристики в припустимих межах.

Ємність, наприклад, повинна знижуватися не більш ніж на 20% від початкової під час термінів зберігання і служби в результаті саморозряду.

7.8. Сучасні гальванічні елементи

На основі різних ОВ-систем теоретично можна запропонувати велику кількість ГЕ. Обмежена кількість сучасних ГЕ, які використовуються, обумовлена вимогами, що ставляться до них: 1) максимально можливі величини ЕРС і напруги, стабільність останньої при розряді; 2) мінімальний внутрішній опір; 3) високі

значення питомих параметрів (питомої ємності, питомої потужності, питомої енергії); 4) максимально низький саморозряд.

ЕРС і, відповідно, напруга ГЕ зростають зі збільшенням потенціалу окисника вбік додатних значень і потенціалу відновника вбік від'ємних значень.

Окисниками в ГЕ служать оксиди Мангану (IV), Аргентуму (I) і Меркурію (II). Вибір їх обумовлений високими додатними значеннями ОВ-потенціалів, стійкістю, невеликою поляризацією електродних реакцій за їх участю. Однак всі ГЕ, у яких їх використовують, мають низьку питому ємність на одиницю маси, тому розробляються системи з більш легкими окисниками: органічними речовинами, сполуками Сульфуру, Флюору, Хлору, Нітрогену, Молібдену.

Найбільш від'ємні значення ОВ-потенціалів мають лужні і лужноземельні метали, алюміній, марганець і цинк. В якості відновника, з якого виготовляються аноди ГЕ, в основному застосовується цинк. Основним його недоліком є низька питома ємність (на одиницю маси). Більш високу питому ємність має магній. Тому в останні роки магній одержує все більше поширення як анод ГЕ. Великий інтерес представляє алюміній завдяки його високій питомій ємності і на одиницю маси, і на одиницю об'єму, невеликій вартості і доступності. В останні роки розроблені ГЕ з літійовими електродами. Літій має високу питому ємність на одиницю маси, високе значення анодного ОВ-потенціалу й високу електрохімічну активність. Однак літій реагує з водою, тому він застосовується в ГЕ з неводними розчинами і твердими електролітами. Недавно було доведено, що в певних умовах літій може бути стійкий у лужних розчинах, а також при контакті з окисниками SO_2 , H_2SO_4 , SOCl_2 і інші. Недоліком літію є його велика вартість.

До електролітів ГЕ пред'являються наступні вимоги: 1) висока іонна електрична провідність; 2) мала корозійна активність (краще інертність) до електродів і конструкційних матеріалів елементів; 3) стійкість при роботі елемента і його зберіганні, а також при контакті з відновником, окисником і продуктами реакцій. Як відомо, іонну провідність мають водні і неводні розчини електролітів і тверді електроліти. Спочатку в ГЕ використовувались тільки водні розчини електролітів. Однак з розширенням видів активних речовин, меж робочих

температур і областей використання ГЕ кількість електролітів в останніх значно зросла.

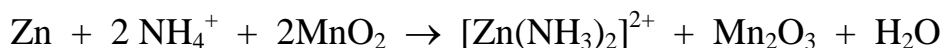
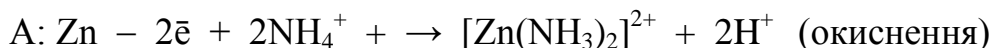
7.8.1. Елементи з водними розчинами електролітів

Елементи із цинковими анодами. Цинк знайшов широке застосування в ГЕ завдяки від'ємному значенню ОВ-потенціалу, відносно високій активності, високій питомій ємності на одиницю об'єму і невеликій вартості.

Найбільш поширеним ГЕ із цинковим електродом є *елемент Лекланше*. Ж.-Л. Лекланше запатентував його в 1866 р. Цей різновид ГЕ, який називають *сухим елементом*, одержав широку популярність завдяки тому, що він використовується для живлення електричних ліхтариків і радіоприймачів. В одному з варіантів (кислому) анод виконаний у вигляді циліндричного каркаса – цинкової оболонки елемента, заповненої вологою пастою з NH_4Cl (електроліт). Крім хлориду амонію до складу електроліту вводять згущувач (крохмаль) і невелику кількість (0,3 – 0,5%) сулеми HgCl_2 для амальгамування цинкового електрода (з метою зниження швидкості корозії) і запобігання гниття крохмалю. У вологу пасту занурений катод – вугільний електрод з твердим окисником MnO_2 . Зверху сухий елемент має оболонку з картону або металу, що охороняє його від атмосферного впливу. Схема елемента Лекланше може бути записана так:



На електродах цього ГЕ перебігають досить складні реакції:



Характеристики сухих ГЕ істотно поліпшуються при заміні сольового електроліту (NH_4Cl) на лужний (KOH). На відміну від сольового ГЕ в лужному використовують пористий цинковий електрод на основі цинкового порошку, який збільшує його електрохімічну активність. Лужні ГЕ мають більш високу питому енергію і потужність, тривалий термін зберігання (швидкість корозії цинкового електрода в лужному електроліті в 2 – 3 рази менша ніж у амонійно-хлоридному),

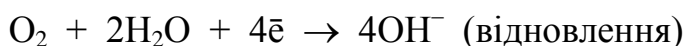
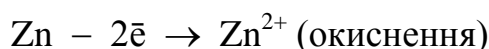
можуть працювати при більш низьких температурах. Тому, незважаючи на їх більш велику вартість, виробництво ГЕ з лужними електролітами безупинно зростає. У будь-якому варіанті сухий елемент дає напругу порядку 1,5 В.

Як очікується, у найближчому майбутньому елементи Лекланше збережуть провідне положення серед сухих ГЕ внаслідок низької вартості і задовільних технічних характеристик.

Дуже поширені *повітряно-цинкові* ГЕ, схема яких:



Активною речовиною катода є кисень повітря. Реакції на аноді і катоді:



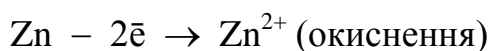
ЕРС їх дорівнює 1,5 В.

Оксидно-ртутно-цинкові елементи мають катод у вигляді суміші з масовою часткою оксиду Меркурію (II) 85 – 95% і графіту 15 – 5%, анод з пористого амальгамованого цинку, електроліт – розчин КОН з масовою часткою 35 – 40%.

Схема цього ГЕ:



Реакції на електродах:

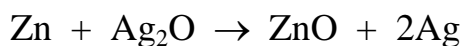
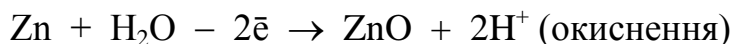


ЕРС дорівнює 1,35 В. Ступінь використання цинку близька до 100%, оксиду Меркурію (II) досягає 90%. Оксидно-ртутно-цинкові елементи в порівнянні з елементами Лекланше мають кращі характеристики (більші термін служби, питома енергія, стабільність розрядної напруги). Не дивлячись на велику вартість, погану працездатність при низьких температурах і забруднення навколишнього середовища ртуттю, ці елементи знаходять стійкий попит, як автономні джерела живлення малогабаритних приладів і пристроїв довготривалого користування.

У герметичному оксидно-срібно-цинковому ГЕ активну масу катода готують на основі Ag_2O . Цинковий анод окиснюється до оксиду ZnO . Схема цього ГЕ:



Реакції на електродах:



Ці ГЕ вигідно відрізняються від оксидно-марганцево-цинкових більш стабільною розрядною кривою в поєднанні з тривалим терміном зберігання й високою питомою енергією. Саме через це, не дивлячись на високу вартість, їх охоче використовують в мікрокалькуляторах, електронних годинниках, слухових апаратах. У порівнянні з ртутно-цинковими ГЕ, які мають ті ж переваги, оксидно-срібно-цинкові мають більш пологі вольт-амперну криву, а через це менш чутливі до підвищення струмового навантаження, наприклад, при включенні освітлення циферблату електронних годинників.

7.8.2. Елементи з неводними розчинами електролітів

Необхідність застосування нових активних речовин з високими питомими характеристиками, зокрема, літію привела до розширення кола електролітів і використанню неводних електролітів.

Як неводні електроліти знайшли застосування електроліти, що уявляють собою розчин неорганічної солі Літію в органічних (іноді – неорганічних) розчинниках, таких як пропіленкарбонат, етіленкарбонат, диметилсульфоксид, ацетонітрил, бутиролактон, тетрагідрофуран, сірчана кислота, тіонілхлорид, оксид Сульфуру (IV) і інші.

Анодом у таких елементах найчастіше служить літій, що має високий від'ємний ОБ-потенціал, серед металів – найбільш високу ємність на одиницю маси. Анодна реакція літійового анода: $\text{Li} - \bar{e} \rightarrow \text{Li}^+$. Крім літію, для елементів з неводними електролітами запропоновані натрій, кальцій, берилій, алюміній, магній і інші метали.

Як і у випадку ГЕ з водними розчинами електролітів, катоди звичайно, готуються в вигляді пористих тіл з окисника і добавки графіту або сажі для підвищення електричної провідності.

Елементи з окисдно-металевими катодами. При розробці елементів з неводними розчинниками були досліджені катоди на основі оксидів металів (CuO, MnO₂, Ag₂O), які вже застосовувалися в ГЕ з водними розчинами електролітів, і нових твердих окисників (MoO₃, V₂O₅ і ін.).

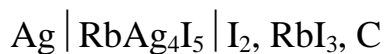
Елементи з рідкими окисниками. У розглянутих вище літєвих елементах використані тверді оксидні й сольові окисники. Вони, як правило, мало розчинні в органічних розчинниках, тому практично не взаємодіють із літєм. Швидкості утворення або розчинення твердої фази в органічних розчинниках невеликі. Тому густина струму в таких елементах мала, і, відповідно, питома потужність також відносно невелика. Тому становить великий інтерес до використання рідких окисників. Найвищу енергетичну ефективність виявляють рідинні неорганічні окисники тіонілхлорид SOCl₂ і оксид Сульфуру (IV) SO₂.

7.8.3. Елементи з твердими електролітами

Відома велика кількість сполук, що мають іонну провідність у твердому стані. Такі речовини отримали назву твердих електролітів (AgI, CuI, RbAg₄I₅, Ag₃SBr, NiF₂, β-Al₂O₃). Наприклад, ГЕ з електролітом AgI



має ЕРС 0,7 В. Найбільш високу густину струму отримано в ГЕ з електролітом RbAg₄I₅:

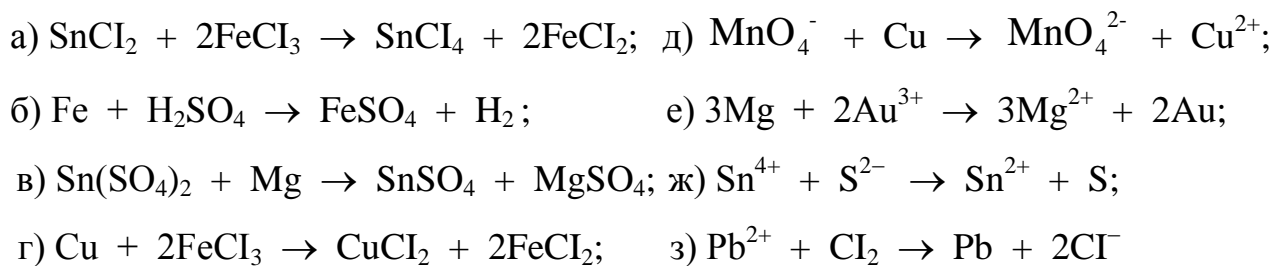


Застосування твердих електролітів дозволило різко зменшити саморозряд елементів і відповідно значно збільшити їх терміни їх зберігання і служби.

Контрольні завдання

1. Написати схеми двох ГЕ, які складаються зі стандартних металевих електродів, у одному з яких срібний електрод є анодом, а в другому – катодом.

2. Написати рівняння електродних реакцій, якщо струмоутворюючі реакції в ГЕ наступні:



3. Записати схему ГЕ, що складається з алюмінієвого і мідного електродів з молярними концентраціями катіонів Al^{3+} і Cu^{2+} в електролітах 0,1 моль/л, а також рівняння електродних реакцій і струмоутворюючої реакції. Розрахувати ЕРС ГЕ й зміну енергії Гіббса струмоутворюючої реакції за даних умов.

Відповідь: $E = 1,991 \text{ В}$; $\Delta G = -1152,79 \text{ кДж}$

4. ЕРС цинкового концентраційного ГЕ, катод якого стандартний, дорівнює 0,059 В. Розрахувати концентрацію іонів Zn^{2+} в анодному електроліті.

Відповідь: $c(\text{Zn}^{2+}) = 10^{-2} \text{ моль/л}$

5. Різниця ЕРС двох ГЕ, у кожному з яких один електрод є стандартний водневий, а другий – срібний, дорівнює 236 мВ. У скільки разів відрізняються концентрації іонів Аргентуму в даних ГЕ?

Відповідь: в 10^4 разів

6. Знайти співвідношення концентрацій іонів Cu^{2+} і Sn^{2+} у електролітах мідного й олов'яного електродів, якщо ЕРС ГЕ, складеного з них, дорівнює 0,768 В.

Відповідь: в 10^{10} разів

7. Розрахувати ЕРС концентраційного ГЕ, що складається з водневих електродів, в кожному з яких тиск водню 101,3 кПа (1 атм), а розчини кислот а) з концентраціями іонів водню $1 \cdot 10^{-2}$ і $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л; б) водневими показниками 3 і 5.

Відповідь: а) $E = 0,236 \text{ В}$; б) $E = 0,118 \text{ В}$

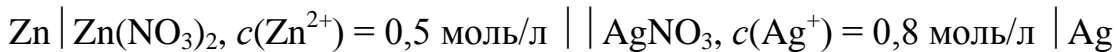
8. Обчислити ЕРС концентраційного ГЕ, що складається з кисневих електродів, у кожному з яких тиск кисню 101,3 кПа (1 атм), а в розчинах лугів: а) концентрації іонів OH^- $1 \cdot 10^{-1}$ і $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) гідроксидні показники 3 і 5.

Відповідь: а) $E = 0,236 \text{ В}$; б) $E = 0,118 \text{ В}$

9. Під час роботи нікелево-срібного ГЕ маса анода зменшилась на 0,1529 г. Визначити кількість електрики, отриманої у цьому ГЕ.

Відповідь: $Q = 500,16$ Кл

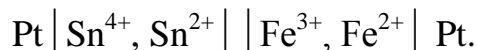
10. Написати рівняння струмоутворюючої реакції, що перебігає в елементі:



Розрахувати для цього елемента при 298 К: E° , E , ΔG° , ΔG , K (константу рівноваги струмоутворюючої реакції).

Відповідь: $E^\circ = 1,562$ В; $E = 1,474$ В; $\Delta G^\circ = -301,47$ кДж; $\Delta G = -284,50$ кДж; $K = 6,98 \cdot 10^{52}$

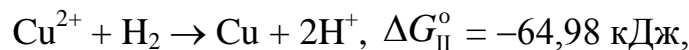
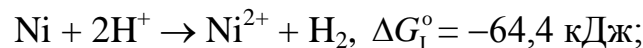
11. Схема ГЕ:



Концентрації іонів в електролітах: $c(\text{Sn}^{4+}) = 0,3$ моль/л, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0,3$ моль/л, $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,7$ моль/л, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,002$ моль/л. Написати рівняння струмоутворюючої реакції, розрахувати при 298 К E° , E , ΔG° , ΔG , K .

Відповідь: $E^\circ = 0,620$ В; $E = 0,771$ В; $\Delta G^\circ = -119,66$ кДж; $\Delta G = -148,80$ кДж; $K = 9,45 \cdot 10^{20}$

12. За стандартними енергіями Гіббса струмоутворюючих реакцій двох ГЕ



розрахувати стандартну ЕРС наступного ГЕ: $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$.

Відповідь: $E^\circ = 0,670$ В

13. Розрахувати максимальну електричну роботу, яка виробляється свинцево-мідним ГЕ при окисненні 1 моль свинцю, а також температурний коефіцієнт ЕРС цього елемента за експериментальними величинами ЕРС (0,4764 В) і зміни ентальпії струмоутворюючої реакції (-69120 Дж) при 298 К. Визначити, буде елемент нагріватися чи охолоджуватися, якщо він працює в адіабатичних умовах.

Відповідь: $A = 91945$ Дж; $(\partial E / \partial T)_p = 4,0 \cdot 10^{-3}$ В/К

14. Стандартна електрорушійна сила магній-олов'яного ГЕ при 298 К дорівнює 2,227 В, а її температурний коефіцієнт - $(-0,385 \cdot 10^{-3})$ В/К. Розрахувати стандартні термодинамічні функції для струмоутворюючої реакції цього ГЕ.

Визначити, буде елемент нагріватися, якщо він працює в адіабатичних умовах.

Відповідь: $\Delta G_{298}^{\circ} = -429,81$ кДж; $\Delta S_{298}^{\circ} = -74,31$ Дж/К; $\Delta H_{298}^{\circ} = -451,95$ кДж

15. З графіку знайти температурний коефіцієнт ЕРС $(\partial E/\partial T)_p$ на основі значень ЕРС, виміряних при різних температурах для мідно-срібного ГЕ й розрахувати ΔH_{298}° , ΔS_{298}° для його струмоутворюючої реакції:

T, K	295	298	301	303	305	307	309
E°, V	0,46512	0,46210	0,45908	0,45706	0,45504	0,45303	0,45101

Відповідь: $(\partial E/\partial T)_p = -1,013 \cdot 10^{-3}$ В/К; $\Delta S_{298}^{\circ} = -195,5$ Дж/К; $\Delta H_{298}^{\circ} = -147,44$

кДж

8. ЕЛЕКТРОЛІЗ

8.1. Загальна характеристика електролізу

Електроліз – це окисно-відновний процес, який відбувається при пропусканні постійного електричного струму через розплав або розчин електроліту.

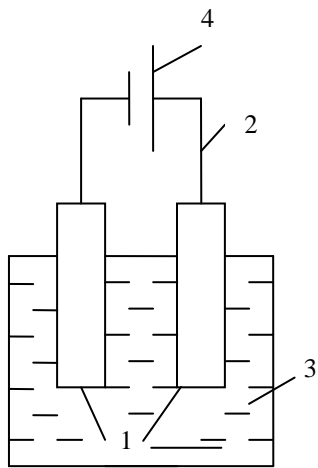
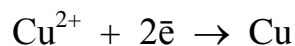


Рис. 9.1 Схема електролізера: 1, 2 – провідники I роду; 3 – провідник II роду; 4 – джерело електричної енергії

Електроліз проводять в електролізері (інакше електролітичній комірці) (див. рис. 8.1). Основою електролізера, як і ГЕ, є два електроди. Електричне коло електролізера складається із зовнішнього і внутрішнього. Зовнішнє коло – це електронні провідники (I роду), а внутрішнє коло – іонний провідник (II роду, розплав чи розчин електроліту). Відміна електролізера від ГЕ полягає в наявності в зовнішньому електричному колі електролізера джерела електричної енергії. Електролізер – це споживач електричної енергії, у той час як ГЕ – джерело електричного струму. Необхідно також звернути увагу на те, що в електролізері негативним електродом є катод, а позитивним –

анод, у той час, як у ГЕ навпаки: негативний електрод – анод, а позитивний – катод. Однакове для електролізера й ГЕ: на катоді в обох пристроях відбувається відновлення, а на аноді – окиснення.

Як приклад розглянемо ОВ-процес, який відбувається при електролізі розплаву хлориду Купруму (II) (див. рис. 8.2). Кожний з електродів у цьому електролізері уявляє собою графітовий стержень, який контактує з розплавом CuCl_2 . При подачі на електроди електролізера напруги від зовнішнього джерела струму іони Cu^{2+} рухаються під дією електричного поля до електрода, який з'єднаний з негативним полюсом джерела струму, де відновлюються:



Цей електрод – катод. Постачальником електронів на катод є джерело електричного

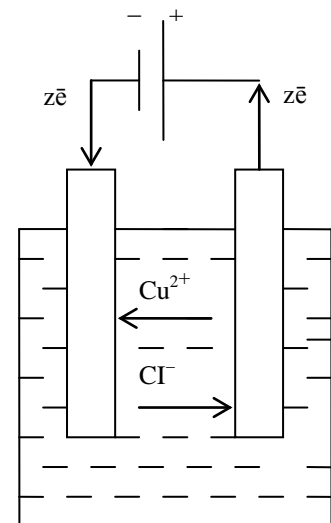
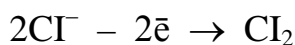


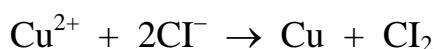
Рис. 8.2 Схема електролізу розплаву CuCl_2

струму – більш сильного відновника в порівнянні з хімічними відновниками. Іони Cl^- рухаються до електрода, який з'єднаний з позитивним полюсом джерела струму, і окиснюються на ньому:

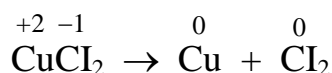


Цей електрод – анод. Споживачем електронів з аноду є джерело електричного струму – більш сильного окисника в порівнянні з хімічними окисниками. Окисно-відновна дія електричного струму набагато сильніша за дію хімічних речовин.

Підсумовуючи електродні процеси, отримуємо рівняння ОВР, що перебігає під дією електричного струму в електролізері, у – іонно-молекулярному виді:



або в молекулярному виді:



З рівняння реакції робимо висновок, що на електродах електролізера відбувається розклад CuCl_2 на прості речовини Cu і Cl_2 . Самочинно ця реакція не відбувається й можлива тільки за рахунок електричної енергії, яка під час електролізу перетворюється в хімічну енергію.

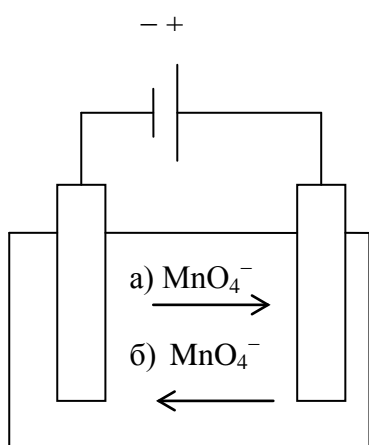


Рис. 8.3 Напрями міграційного (а) і дифузійного (б) потоків аніонів MnO_4^-

Рух іонів в електролізері може бути більш складним, ніж розглянутий. Іони можуть переноситися не тільки міграційним потоком (спрямованим рухом в електричному полі у відповідності зі знаком їх заряду), але й дифузійним потоком, який зумовлений неоднаковими концентраціями тих чи інших іонів у різних частинах об'єму електролізера, а також конвекцією (із-за неоднакової густини розчину електроліту в різних місцях електролізера). Із-за наявності в електролізері дифузійного потоку аніони під час електролізу можуть опинитися біля негативного електрода (катода), а катіони – біля позитивного електрода (анода).

Наприклад, іони MnO_4^- міграційним потоком переносяться до анода (рис. 8.3 а), а оскільки вони не можуть окиснюватися (марганець в MnO_4^- знаходиться в вищому ступені окиснення +7), то концентрація

їх у анодному просторі збільшується. Дифузійний же потік переміщає іони MnO_4^- до катода (рис.8.3 б), на якому вони і відновлюються при відповідному ОВ-потенціалі катода.

8.2. Напряга розкладання й напряга електролізу

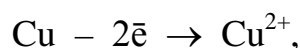
З'ясуємо, яку напрягу від джерела струму необхідно подавати на електролізер, щоб у ньому відбувався електроліз. Найменша величина напруги від зовнішнього джерела струму, необхідна для здійснення електролізу даної сполуки, називається *напрягою розкладання* $U_{\text{розк.}}$. Це характерна для кожної сполуки величина, наприклад, для сірчаної кислоти – 1,67 В, сульфату Нікелю (II) – 2,09 В, якщо електроліз їх водних розчинів проводити на платинових електродах. Напряга розкладання складається з теоретичної напруги розкладання $U_{\text{розк.}}^{\text{теор.}}$, поляризації електродів $\Delta\phi$ ($\Delta\phi = \Delta\phi_a + |\Delta\phi_k|$) і омичного падіння напруги в електролізері $I(r_1 + r_2)$:

$$U_{\text{розк.}} = U_{\text{розк.}}^{\text{теор.}} + \Delta\phi + I(r_1 + r_2),$$

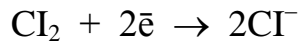
де I – сила струму, r_1 і r_2 – омичний опір у провідниках першого і другого роду. Теоретична напряга розкладання є основною частиною напруги розкладання. Ця частина напруги витрачається на переборювання роботи ГЕ, який виникає в електролізері при проведенні електролізу. Розглянемо процес виникнення ГЕ при електролізі розплаву CuCl_2 . Виділення продуктів електролізу на електродах приводить до зміни їх природи: утворюються мідний і хлорний електроди. Мідний електрод уявляє собою вкритий шаром міді графітовий стержень, який знаходиться в контакті з розплавом, що містить іони Cu^{2+} . Хлорний електрод – це графітовий стержень, який одночасно контактує з газоподібним Cl_2 , що виділяється на ньому при електролізі, і з розплавом, який містить іони Cl^- . Електрохімічна схема ГЕ, який виникає при електролізі розплаву CuCl_2 , така:



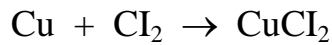
На мідному електроді самочинно перебігає процес окиснення:



на хлорному електроді – процес відновлення:



Рівняння струмоутворюючої реакції ГЕ отримуємо, підсумовуючи електродні процеси:



Після виникнення ГЕ в електролізері на електродах перебігають оборотні процеси:



Отже, електролізні процеси (прямі реакції в 8.1 і 8.2) зворотні тим, що перебігають при роботі відповідного ГЕ. Це означає, що струм, який виникає в ГЕ, направлений у сторону, зворотну руху струму від зовнішнього джерела. Звідси зрозуміло, що частина напруги, що подається на електроди від зовнішнього джерела, витрачається на переборювання роботи ГЕ. Мінімальне значення цієї частини, що дорівнює ЕРС ГЕ, є теоретичною напругою розкладання. При теоретичній напрузі розкладання продукти електролізу не накопичуються, тому що швидкості електролізних процесів дорівнюють швидкостям процесів у відповідному ГЕ. Електроліз, який супроводжується накопиченням продуктів, буде перебігати

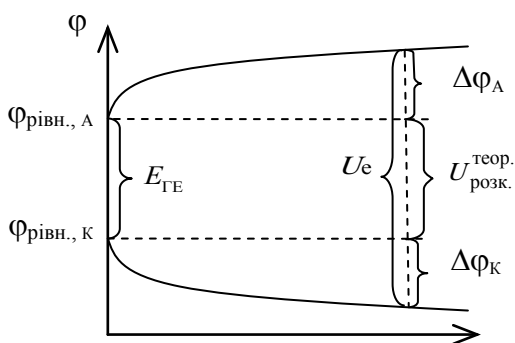


Рис. 8.4 Поляризаційні криві електродів електролізера

тільки тоді, коли напруга від джерела струму буде перевищувати ЕРС ГЕ на величину поляризації, яка виникає на електродах при наявності струму, і на величину омичного падіння напруги в електролізері. Такий електроліз відбувається вже при напрузі розкладання. Для досягнення достатньо великих швидкостей електролізу на електроди подають

більшу напругу – напругу електролізу U_ϵ . На рис. 8.4 показаний взаємозв'язок між напругою електролізу, теоретичною напругою розкладання сполуки і поляризацією електродів. При збільшенні густини струму на електродах зростає їх поляризація, для подолання якої потрібна більша напруга електролізу. При певному перевищенні напруги розкладання відбувається необоротний (практичний) електроліз.

Напруга електролізу знижується зменшенням опору електроліту і поляризації електродів. Опір електроліту можна знизити використанням електроліту з високою електричною провідністю, зменшенням відстані між електродами, а також збільшенням температури. Поляризацію (дифузійну й електрохімічну) знижують збільшенням поверхні електродів і температури, перемішуванням, а також зменшенням струму і використанням таких електронних провідників в електродах, які є катализаторами електродної реакції.

Напругу розкладання визначають для кожного випадку електролізу експериментально. Приблизно її розраховують за формулою:

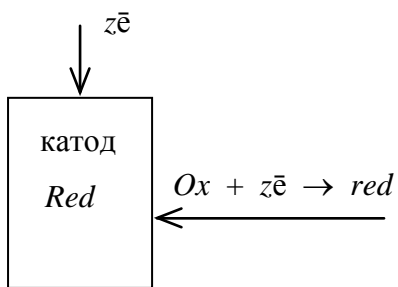
$$U_{\text{розк.}} = \varphi_{\text{Red},j} - \varphi_{\text{Ox},j},$$

де $\varphi_{\text{Red},j}$ і $\varphi_{\text{Ox},j}$ – ОВ-потенціали розряду відновника *Red* і окисника *Ox* при проходженні струму.

ОВ-потенціал розряду іона, молекули (відновника чи окисника) – це мінімальний (за абсолютною величиною) ОВ-потенціал електрода, при якому йде розряд іона, молекули. Для деяких окисників (катіонів Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+}) ОВ-потенціал розряду близький до рівноважного ОВ-потенціалу (поляризація відновлення катіона мала). Для інших же окисників (катіонів Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) ця величина значно менша за рівноважний ОВ-потенціал металу (поляризація відновлення катіона велика). При виділенні на катоді, наприклад, водню, поляризація може бути більш чи менш значною в залежності від матеріалу катода, сили струму та інших факторів. ОВ-потенціал розряду відновника (іона, молекули) у більшості випадків перевищує рівноважний електродний потенціал через досить значну поляризацію анодної реакції (особливо, у випадку утворення газоподібних речовин, наприклад, кисню).

8.3. Електрохімічна умова перебігу катодних процесів

Електрохімічну умову відновлення частинок (молекул, катіонів, аніонів) на катоді можна сформулювати, уявивши катод, як відновник (*Red*) – тіло, яке здатне віддавати електрони частинкам окисника з електроліту. Така здатність катода обумовлена з'єднанням його з негативним полюсом джерела струму. Катод, приймаючи електрони з електричного кола, заряджається негативно. До нього



підходять окисники з електроліту, знімають електрони, приєднують їх і відновлюються. Електрохімічна умова перебігу катодної реакції: $\varphi_{Ox} > \varphi_{\text{катода (Red)}}$. Інакше, це умова розряду частинок на катоді.

Приклад. ОВ-потенціал катода дорівнює $-0,4$ В.

У розчині суміші електролітів знаходяться іони Cu^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} і Zn^{2+} (концентрація іонів 1 моль/л). Які з них відновлюються при зазначеному ОВ-потенціалі катода?

Розв'язання. Випишемо з таблиці (додаток 5) стандартні ОВ-потенціали зазначених іонів-окисників:

	Zn^{2+}	Sn^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}
$\varphi^0, \text{В}$	$-0,763$	$-0,136$	$+0,337$	$+0,852$

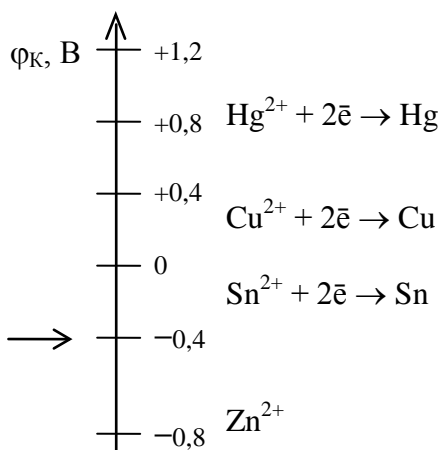


Рис. 8.5 Шкала ОВ-потенціалів катода

Намалюємо шкалу ОВ-потенціалів катода – лінію, на яку нанесені можливі значення ОВ-потенціалів катода (рис. 8.5). Стрілкою ліворуч від шкали помічаємо ОВ-потенціал катода, зазначений в умові задачі. Праворуч від шкали (напроти відповідних значень ОВ-потенціалів) запишемо рівняння відновлення частинок з більшим ОВ-потенціалом, ніж ОВ-потенціал катода – іонів Hg^{2+} ($+0,852$ В), Cu^{2+} ($+0,337$ В), Sn^{2+} ($-0,136$ В). Усі вони задовольняють умові

катодного процесу і при зазначеному ОВ-потенціалі катода відновлюються. ОВ-потенціал катіонів Цинку Zn^{2+} ($-0,763$ В) менший за ОВ-потенціал катода ($-0,4$ В), тому катіони Zn^{2+} не відновлюються.

При визначенні можливості перебігу катодної реакції слід урахувати відхилення ОВ-потенціалу катодної реакції від рівноважного потенціалу із-за поляризації. У цьому випадку необхідно порівнювати ОВ-потенціал розряду частинки з ОВ-потенціалом катода.

8.4. Послідовність перебігу катодних процесів

З'ясуємо послідовність перебігу катодних процесів при поступовому

підвищенні зовнішньої напруги в процесі розв'язання приклада.

Приклад. У розчині суміші електролітів знаходяться іони Hg^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} і Cu^{2+} (концентрація іонів 1 моль/л). В якій послідовності вони будуть відновлюватися на катоді при поступовому підвищенні зовнішньої напруги?

Розв'язання. На основі стандартних ОВ-потенціалів розташуємо ці іони в порядку збільшення окисних властивостей (нагадаємо, що більш сильному окиснику відповідає більший ОВ-потенціал):

	Zn^{2+}	Sn^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}
$\varphi^{\circ}, \text{В}$	-0,763	-0,136	+0,337	+0,852

$\xrightarrow{\hspace{15em}}$
 підсилення окисних властивостей частинок

Звернемося до шкали ОВ-потенціалів катода (рис. 8.6). Ліворуч від неї зазначено,

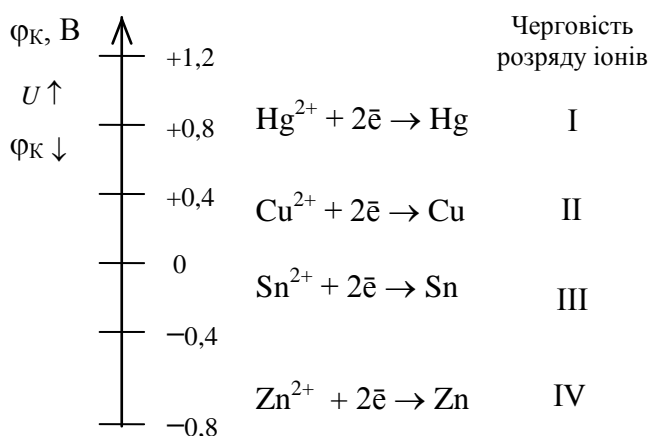


Рис. 8.6 Шкала ОВ-потенціалів катода

що при збільшенні напруги зовнішнього джерела струму ОВ-потенціал катода зменшується із-за підведення електронів до нього. У першу чергу, досягається ОВ-потенціал розряду катіонів Hg^{2+} , потім Cu^{2+} , далі Sn^{2+} і, нарешті, Zn^{2+} . У такій же послідовності вони відновлюються на катоді. Отже, при поступовому підвищенні зовнішньої

напруги на катоді в першу чергу відновлюється найбільш сильний окисник (при досягненні ОВ-потенціалу його розряду), далі – найбільш сильний окисник із частинок, що залишилися, і так далі.

У водних розчинах, крім катіонів металів Me^{z+} , завжди є молекули води й іони H^+ , які також здатні відновлюватися. При практичному проведенні електролізу (тобто при великій густині струму на електродах) спостерігається зміна ОВ-потенціалів окисників (Me^{z+} і H^+) у бік менших значень (через зменшення концентрації катіонів металів, що відновлюються, зміну рН розчину при відновленні

H^+ або H_2O і через поляризаційні явища), а також зміна в співвідношенні їх ОВ-потенціалів. Вплив цих факторів ураховується в «практичних» правилах електролізу, які встановлені експериментально. У цих правилах окисники, що найбільш часто використовуються (представлені в електрохімічному ряді напруг), розділені на три групи (див. рис. 8.7).

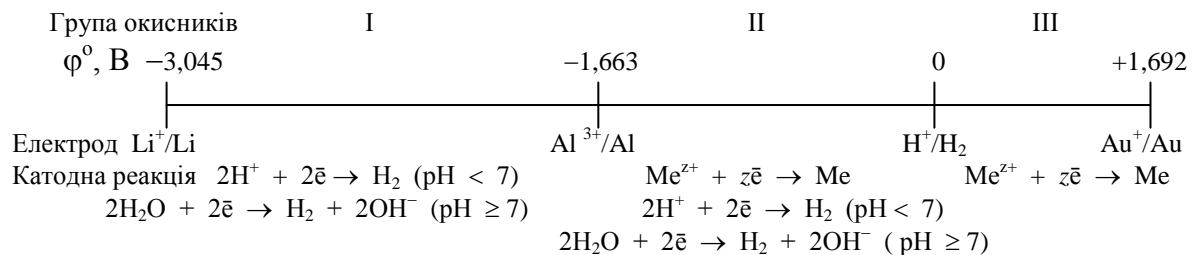
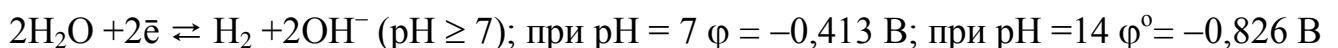
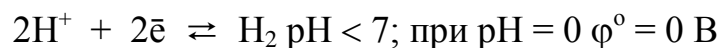


Рис. 8.7 Катодні реакції відповідно до належності іону металу до тієї чи іншої групи окисників

1) Першу групу окисників утворюють іони металів початку електрохімічного ряду напруг (від Li⁺ по Al³⁺ включно). Стандартні ОВ-потенціали металевих електродів цієї групи значно менші, ніж ОВ-потенціали водневого електрода в усьому інтервалі зміни рН. Незалежно від умов проведення електролізу у водних розчинах першої групи окисників найбільш сильними окисниками є іони Гідрогену (у кислому середовищі) і молекули води (в нейтральному і лужному середовищах). При поступовому підвищенні напруги в першу чергу досягається ОВ-потенціал саме цих частинок. Розряд H^+ і H_2O перебігає відповідно до рівнянь:



Таким чином, при електролізі водних розчинів окисників з першої групи на катоді виділяється водень, а іони металів не відновлюються.

2) У другу групу окисників входять іони металів, що знаходяться в електрохімічному ряді напруг між іонами Алюмінію і Гідрогену. Стандартні ОВ-потенціали їх менші за стандартний ОВ-потенціал іона H^+ , але близькі до нього. У стандартних умовах і при відсутності струму на електродах більш сильним окисником є іон H^+ . Але поляризація катода (при великих значеннях струму), зміна рН розчину із-за відновлення H^+ або H_2O , зміна концентрації іонів Me^{z+} із-за їх відновлення можуть змінити співвідношення у величинах ОВ-потенціалів катіона H^+

і катіона Me^{z+} . Через указані явища ОВ-потенціал катіона Me^{z+} може стати більшим,

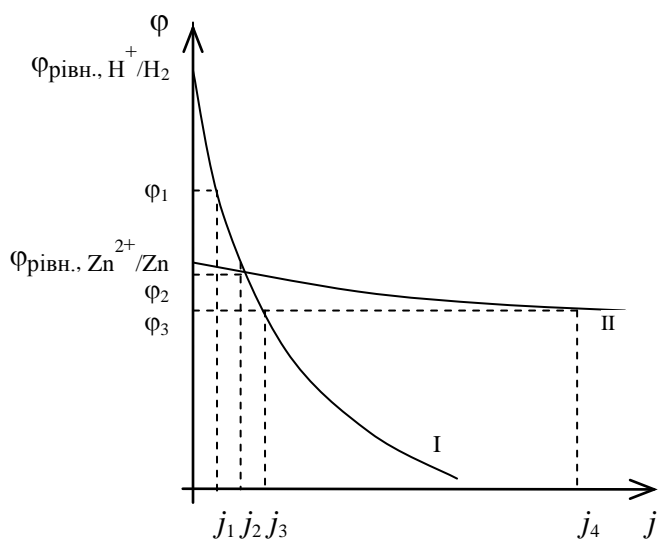


Рис. 8.8 Поляризаційні криві катодного виділення H_2 (I) і Zn (II)

ніж ОВ-потенціал катіона H^+ , а катіон Me^{z+} – більш сильним окисником у порівнянні з катіоном H^+ . Через це на катоді може виділятися в основному метал, тільки водень або метал і водень. Як приклад розглянемо поляризаційні криві катодного виділення цинку і водню (рис.8.8). При зростанні густини струму на електроді ОВ-потенціал реакції відновлення іонів H^+ зменшується швидше (крива I), ніж ОВ-потенціал

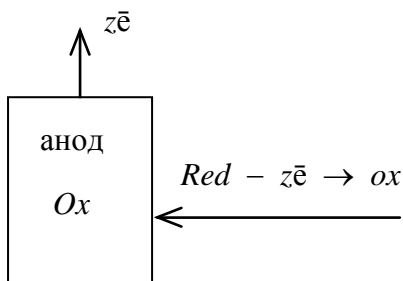
реакції відновлення іонів Zn^{2+} (крива II). Нахил кривої I більше ніж II із-за більшої поляризації водневого електрода в порівнянні із цинковим. При густині струму j_1 більш сильним окисником є іон H^+ , при j_4 – іон Zn^{2+} , при j_2 – це окисники однакової сили, що впливає з порівняння ОВ-потенціалів цих частинок при вказаних густинах струму. При ОВ-потенціалі ϕ_1 відновлюються тільки іони Гідрогену, тому що ОВ-потенціал розряду іонів цинку ще не досягнутий. Виділення водню і цинку при ОВ-потенціалі ϕ_2 перебігають з однаковими швидкостями. Нагадаємо, що швидкості електродних реакцій пропорційні густині струму на електроді. При ОВ-потенціалі ϕ_3 швидкість виділення цинку j_4 більша за швидкість виділення водню j_3 , тобто на катоді виділяється в основному цинк.

3) У третю групу входять окисники, стандартні ОВ-потенціали яких істотно більші, ніж стандартний ОВ-потенціал водневого електрода. До них відносяться іони металів, що знаходяться в електрохімічному ряді напруг за воднем (від Cu^{2+} по Au^+). ОВ-потенціали іонів металів із третьої групи незалежно від умов проведення електролізу залишаються більшими, ніж ОВ-потенціал іону H^+ , тому що останній із-за поляризаційних явищ і зменшення концентрації іонів Гідрогену при їх відновлення завжди зменшується, а ОВ-потенціали катіонів металів мало залежать

від величини струму на електроді. Отже, катіони металів із третьої групи завжди є більш сильними окисниками, ніж іон H^+ . За цієї причини із водних розчинів відбувається тільки їх відновлення.

8.5. Електрохімічна умова перебігу анодних процесів

Анод з'єднаний з позитивним полюсом джерела струму. Його можна уявити як тіло (окисник), яке приймає електрони від частинок-відновників з електроліту, а далі посилає їх у зовнішнє коло. Електрохімічна умова перебігу анодної реакції:



$$\Phi_{\text{анода (Ox)}} > \Phi_{\text{Red}}$$

Інакше, це умова розряду частинок на аноді.

Приклад. У розчині суміші електролітів знаходяться іони: Fe^{2+} , I^- , Cl^- , Br^- (концентрація всіх іонів 1 моль/л). ОВ-потенціал анода дорівнює 1,2 В. Які з іонів окиснюються при зазначеному ОВ-потенціалі анода?

Розв'язання. Випишемо з таблиці (додаток 6) стандартні ОВ-потенціали зазначених іонів-відновників:

	Fe^{2+}	I^-	Cl^-	Br^-
φ^0, V	+0,771	+0,536	+1,359	+1,087

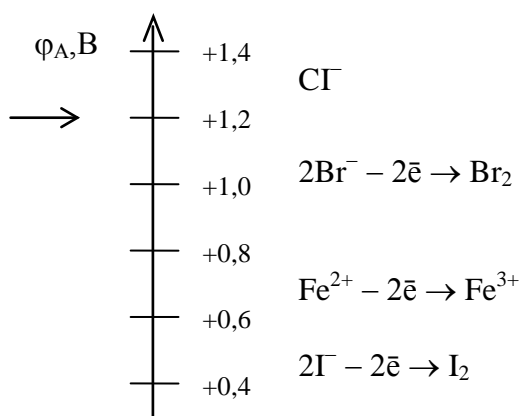


Рис. 8.9 Шкала ОВ-потенціалів анода

Намалюємо шкалу ОВ-потенціалів анода (рис. 8.9). Стрілкою ліворуч від шкали відзначено ОВ-потенціал анода, зазначений в умові задачі. Праворуч від шкали запишемо реакції окиснення частинок з меншим ОВ-потенціалом, ніж у анода (напроти відповідних значень потенціалів). Це I^- (+0,536 В), Fe^{2+} (+0,771 В), Br^- (+1,087 В). Реакції окиснення за їх участю відбуваються при зазначеному ОВ-

потенціалі анода. ОВ-потенціал хлорид-іонів більший за ОВ-потенціал анода, тому ці

іони не окиснюються.

При визначенні можливості перебігу анодної реакції слід ураховувати відхилення ОВ-потенціалу анодної реакції від рівноважного потенціалу із-за поляризації. У цьому випадку необхідно порівнювати ОВ-потенціал розряду частинки з ОВ-потенціалом анода.

8.6. Послідовність перебігу анодних процесів

Послідовність анодних процесів залежить від матеріалу, з якого виготовлений анод. Нерозчинні (інертні) аноди можуть бути виготовлені із золота, платини і платинових металів, тобто металів з великими позитивними значеннями ОВ-потенціалів, графіту, оксиду Плюмбуму (IV). Матеріал, з якого виготовлений інертний анод, не приймає участь в електродній реакції. Розчинні (активні) аноди виготовляють з металів, потенціали яких менші за потенціали інших відновників в анодному електроліті і в газовій фазі поблизу електрода (Zn, Ni, Cu або інші метали). Такі електроди окиснюються, тобто матеріал їх приймає участь в електродній реакції.

8.6.1. Послідовність перебігу процесів на нерозчинних анодах

З'ясуємо послідовність перебігу процесів на нерозчинних анодах при поступовому підвищенні зовнішньої напруги в процесі розв'язання приклада.

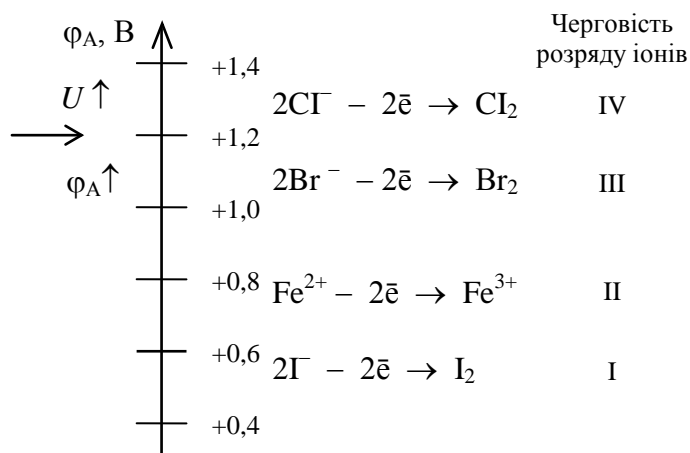
Приклад. У розчині суміші електролітів знаходяться Fe^{2+} , I^- , Cl^- і Br^- (концентрація іонів 1 моль/л). В якій послідовності вони будуть окиснюватися на інертному аноді при поступовому підвищенні зовнішньої напруги?

Розв'язання. На підставі стандартних ОВ-потенціалів розташуємо ці іони в порядку збільшення відновних властивостей (нагадаємо, що більш сильному відновнику відповідає менший ОВ-потенціал):

	Cl^-	Br^-	Fe^{2+}	I^-
$\varphi^0, \text{В}$	+1,359	+1,087	+0,771	+0,536
	—————>			
	підсилення відновних властивостей частинок			

Звернемося до шкали потенціалів анода (рис. 8.10). Ліворуч від неї зазначено, що при збільшенні напруги джерела струму ОВ-потенціал анода збільшується. Зі шкали ОВ-потенціалів анода видно, що при поступовому підвищенні зовнішньої напруги в

першу чергу досягається ОВ-потенціал іонів Γ , далі Fe^{2+} , потім Br^- і, нарешті, Cl^- . У такому ж порядку вони й окиснюються. Отже, що при поступовому збільшенні

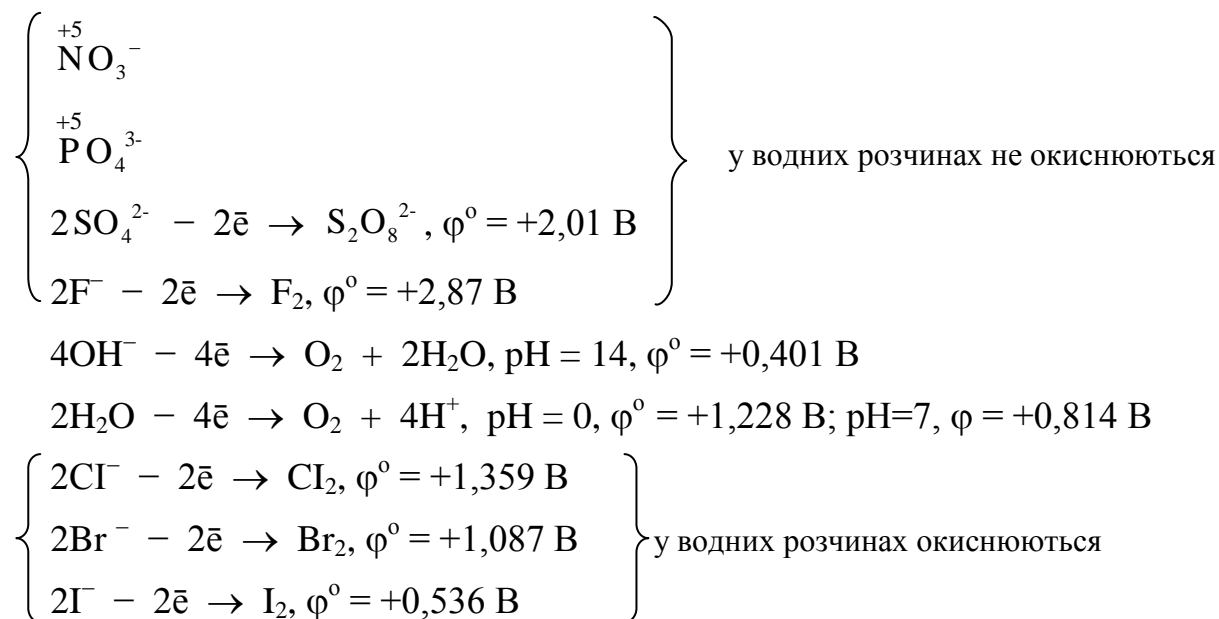


зовнішньої напруги на нерозчинному аноді в першу чергу окиснюється найбільш сильний відновник (при досягненні його ОВ-потенціалу), далі – найбільш сильний відновник із тих, що залишилися й так далі.

При електролізі водних розчинів електролітів у нерозчинного анода можуть знаходитися кислотні залишки

Рис. 8.10 Шкала ОВ-потенціалів анода

кисневмісних і безкисневих кислот, гідроксид-іони і молекули води (див. нижчеприведену схему).



Кислотні залишки кисневмісних кислот NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} містять елемент у найвищому ступені окиснення й, тому, за рахунок цього елемента окиснюватися не можуть. Слід зазначити, що тільки сульфат-іон може окиснюватися за рахунок елемента Оксигену до персульфат-іона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при високому потенціалі (+2,01 В), що перевищує ОВ-потенціал окиснення води (+1,228 В у кислому середовищі, +0,814 В у нейтральному середовищі) і гідроксид-іонів OH^- у лужному середовищі (+0,401

В). Стандартний ОВ-потенціал окиснення F^- має ще більше значення (+2,87 В), тому фтор F_2 з водних розчинів електролізом взагалі не може бути отримано, його одержують електролізом розплавів. Таким чином, при електролізі водних розчинів лугів, кисневмісних кислот, їх солей, фтороводневої кислоти і фторидів відбувається окиснення OH^- (з лужних розчинів), або молекул H_2O (з кислих і нейтральних розчинів).

При електролізі водних розчинів, що містять кислотні залишки безкисневих кислот, окиснюються кислотні залишки, наприклад, іони Br^- і I^- . Ці іони більш сильні відновники в порівнянні з молекулами води й гідроксид-іонами у всьому діапазоні рН розчинів через поляризаційні явища. Із зіставлення стандартних ОВ-потенціалів кисневого і хлорного електродів випливає, що повинен виділятися O_2 . Але можлива зміна в співвідношенні їх ОВ-потенціалів у залежності від густини струму на електроді й від концентрацій розчинів. Через це із водних розчинів соляної кислоти, а також її солей може виділятися й кисень, і хлор. У підтвердження розглянемо поляризаційні криві виділення кисню і хлору (рис. 8.11). При збільшенні

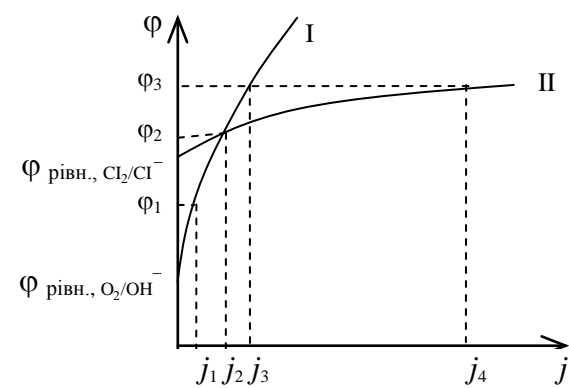


Рис. 8. 11 Поляризаційні криві виділення кисню (I) і хлору (II)

густини струму на аноді ОВ-потенціал кисневого електрода росте швидше, ніж хлорного (поляризація кисневого електрода більша, крива I більш крута, ніж крута II). При ОВ-потенціалах анода, близьких до рівноважного ОВ-потенціалу кисневого електрода, наприклад, Φ_1 , виділяється тільки O_2 (ОВ-потенціал хлорид-іонів ще не

досягнутий) зі швидкістю, пропорційною j_1 . В області густин струму менших, ніж j_2 , більш сильним відновником є гідроксид-іони або молекули води, в області густин струму, які більші за j_2 – хлорид-іони. Кисень і хлор при потенціалі Φ_2 виділяються з однаковою швидкістю, пропорційною j_2 . При потенціалі Φ_3 швидкість виділення кисню j_3 менша, ніж швидкість виділення хлору j_4 .

Таким чином, на аноді, також як і на катоді, через поляризаційні явища

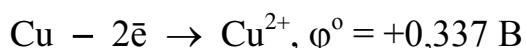
одночасно можуть розряджатися дві й більше частинок.

8.6.2. Послідовність перебігу процесів на розчинних анодах

ОВ-потенціал розчинного анода досягається раніше інших відновників в електроліті і тому окиснюється (розчиняється) матеріал анода.

Приклад. Анод виготовлений з міді. Електроліт – нейтральний водний розчин, що містить хлорид-іони. Який процес перебігає на аноді при електролізі цього електроліту?

Розв'язання. Запишемо рівняння реакцій, що можуть мати місце на аноді, і відповідні ОВ-потенціали:



ОВ-потенціал мідного анода значно менший за ОВ-потенціали інших відновників, що знаходяться в розчині. Тому перебігає окиснення міді (розчинення анода). Цей випадок називається електролізом з розчинним анодом.

Якщо ОВ-потенціал металевго анода близький до ОВ-потенціалу інших анодних процесів, то поряд з розчиненням металу, з якого виготовлений анод, перебігають також інші процеси. У цьому випадку говорять про електроліз з розчинним анодом, але також ураховують і інші анодні процеси.

8.7. Вихід за струмом

Електричний струм витрачається на всі реакції, що одночасно перебігають на електроді. Частка загальної кількості електрики, що витрачається на виділення одного з продуктів електролізу, називається *виходом за струмом* цього продукту:

$$V_i = \frac{Q_i}{Q} \cdot 100\% \quad (8.3)$$

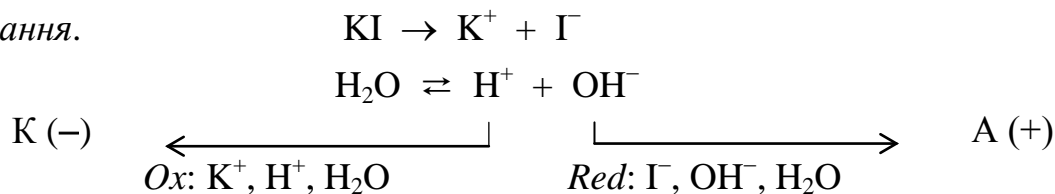
де V_i – вихід за струмом i -го продукту, Q_i – кількість електрики, витраченої на отримання i -го продукту, Q – загальна кількість електрики, що пройшла крізь розчин електроліту.

Приклад. Розрахувати об'єми (н.у.) хлору і кисню, що утворилися на аноді при пропусканні електричного струму силою 30 А на протязі 10 годин через розчин

Іони Na^+ відносяться до першої групи окисників у відповідності з “практичними” правилами електролізу і тому з водних розчинів не відновлюються. Відновлюються молекули води з утворенням водню. У катодному електроліті накопичуються гідроксид-іони, середовище стає лужним. На аноді окиснюються молекули води з утворенням кисню. В анодному електроліті накопичуються іони водню H^+ , середовище стає кислим.

Приклад 2. Електроліз водного розчину іодиду Калію (з інертним анодом).

Розв’язання.



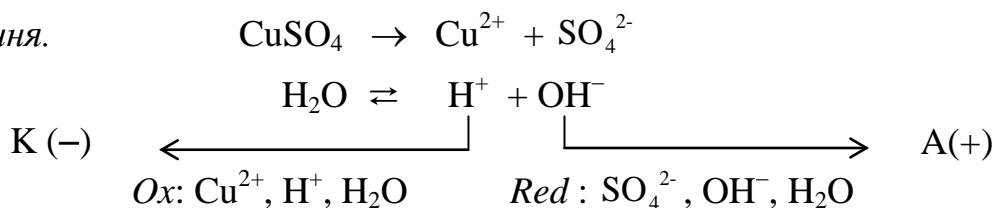
Реакції



Іони K^+ відносяться до першої групи окисників, які з водних розчинів не відновлюються. Відновлюються молекули води з утворенням водню. Середовище катодного електроліту із-за накопичення гідроксид-іонів стає лужним. На аноді найбільш сильними відновниками є іодид-іони. Продукт їх окиснення – іод.

Приклад 3. Електроліз водного розчину сульфату Купруму (II) з інертним і розчинним (мідним) анодами

Розв’язання.



а) Інертний анод

Реакції



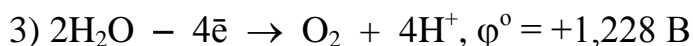
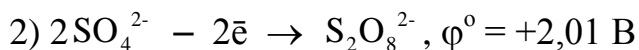
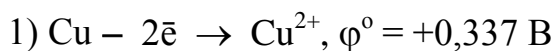
На катоді перебігає відновлення катіонів Cu^{2+} (вони відносяться до третьої групи окисників). Катод покривається міддю. На аноді окиснюються молекули води, виділяється кисень, середовище стає кислим.

б) Розчинний (мідний) анод

на катоді:



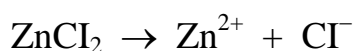
можливі реакції на аноді:



Найменше значення ОВ-потенціалу серед відновників має мідь, яка окиснюється (перебігає перша реакція). Мідний анод розчиняється. Процес електролізу полягає в переносі міді з анода на катод. Маса анода зменшується, катода – збільшується.

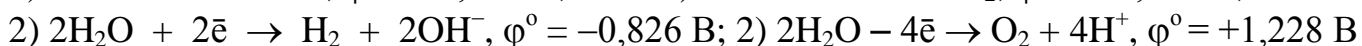
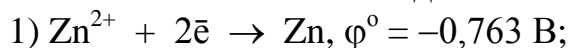
Приклад 4. Електроліз водного розчину хлориду Цинку з інертним анодом.

Розв'язання.

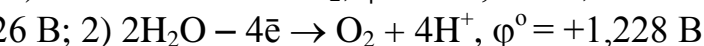
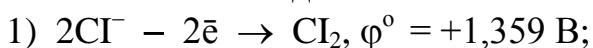


Реакції

на катоді:



на аноді:



Катіони Zn^{2+} відносяться до другої групи окисників, тому на катоді може перебігати відновлення тільки молекул H_2O або одночасне відновлення іонів Zn^{2+} і молекул H_2O (підрозд. 8.4, рис. 8.8). Катод покривається цинком, на ньому також виділяється водень. При відновленні води середовище катодного електроліту стає лужним. На аноді окиснюються тільки молекули H_2O або одночасно іони Cl^- і молекули H_2O з утворенням Cl_2 і O_2 (пункт 8.6.1, рис. 8.11). При окисненні води середовище анодного електроліту стає кислим.

Контрольні завдання

1. Виходячи зі ступеня окиснення підкресленого елемента, визначити, які частинки будуть відновлюватися на катоді і які окиснюватися на аноді: $\underline{\text{NO}_3^-}$, $\underline{\text{Hg}^{2+}}$, $\underline{\text{ClO}_4^-}$, $\underline{\text{Cd}^{2+}}$, $\underline{\text{PO}_4^{3-}}$, $\underline{\text{S}^{2-}}$, $\underline{\text{MnO}_4^-}$, $\underline{\text{Al}^{3+}}$, $\underline{\text{Br}^-}$, $\underline{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$, $\underline{\text{Zn}^{2+}}$, $\underline{\text{Cl}^-}$, $\underline{\text{SO}_4^{2-}}$, $\underline{\text{OH}^-}$, $\underline{\text{I}^-}$, $\underline{\text{Fe}^{2+}}$, $\underline{\text{Fe}^{3+}}$.

2. Сформулювати електрохімічну умову перебігу катодних процесів. У розчині знаходяться іони Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} і Au^{3+} (концентрація кожного 1 моль/л). Які

з них будуть відновлюватися на катоді при ОВ-потенціалі катода +0,6 В?

3. Сформулювати електрохімічну умову перебігу анодних процесів. У розчині знаходяться іони Sn^{2+} , Cl^- , Fe^{2+} і I^- (концентрація кожного 1 моль/л). Які з них будуть окиснюватися на аноді при ОВ-потенціалі анода +0,5 В?

4. Яка послідовність катодних процесів? В якій послідовності при поступовому підвищенні напруги будуть виділятися метали при електролізі розчину, який містить катіони Ni^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} (концентрація кожного 1 моль/л)?

5. Яка послідовність анодних процесів? В якій послідовності при поступовому підвищенні напруги будуть окиснюватися іони Fe^{2+} , Sn^{2+} , I^- , OH^- (концентрація кожного 1 моль/л)?

6. Скласти рівняння електродних реакцій при електролізі водних розчинів фосфату Калію і хлориду Натрію з нерозчинними анодами.

7. Скласти рівняння електродних реакцій при електролізі водного розчину сульфату Нікелю (II): а) з нерозчинним анодом; б) з нікелевим анодом.

8. Електроліз водного розчину якої солі ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3) супроводжується збільшенням рН у катодному електроліті? Привести рівняння електродних реакцій.

9. Електроліз водного розчину якої солі (Li_2SO_4 , AlBr_3) супроводжується зменшенням рН у анодному електроліті? Привести рівняння електродних реакцій.

10. Яка послідовність виділення катодних продуктів при електролізі водного розчину з рН = 3, який містить солі Меркурію (II) і Кальцію з концентраціями катіонів 1 моль/л?

11. Написати рівняння анодних і катодних процесів при рафінуванні чорного нікелю, який містить домішки цинку і міді. Яка послідовність виділення катодних і анодних продуктів?

12. Мідні пластинки занурені в 1М водний розчин CuSO_4 . У результаті електролізу протягом 1 години маса однієї з пластинок зменшилась на 1,000 г. Чому дорівнювала сила току? Що відбулося з другою пластинкою? Написати рівняння електродних реакцій.

Відповідь: 0,84 А

13. При електролізі водного розчину сульфату Цинку з нерозчинним анодом

на катоді виділилось 0,1 л H_2 , виміряного за нормальних умов. Електроліз проводили 2 години при силі струму 2,5 А. Визначити вихід за струмом водню і цинку.

Відповідь: 47,9 %; 52,1 %

14. При електролізі розчину солі трьохвалентного металу при силі струму 2 А на протязі 1 години на катоді виділилось 2,57 г металу. Розрахувати його молярну масу, якщо вихід за струмом склав 90%. Який це метал?

Відповідь: 114,8 г/моль; In

15. Електролізом водного розчину іодиду Цинку отримали на аноді 152,4 мг іода, а на катоді – газ і цинк масою 32,7 мг. Який це газ? Розрахувати об'єм газу за нормальних умов.

Відповідь: 2,24 мл

9. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ

Електрохімічною корозією називається самочинне руйнування металів у результаті електрохімічної реакції з навколишнім середовищем. Останнє називається *корозійним*. У випадку електрохімічної корозії корозійне середовище повинне бути електропровідним – розчином електроліту.

Цей вид корозії найпоширеніший. Прикладом його є руйнування металевих конструкцій, приладів, деталей машин у ґрунтових, річкових і морських водах, в атмосфері під адсорбованими плівками вологи, у парових котлах, у технічних розчинах під дією мастильно-охолоджувальних рідин, які застосовуються при механічній обробці металів.

Сутність електрохімічної корозії пояснюють теорія локальних елементів і кінетична теорія.

9.1. Теорія локальних елементів

Засновником теорії локальних елементів вважають швейцарського дослідника Де Ла Ріва (1830 р.). Основні положення цієї теорії були сформульовані в роботах радянського вченого Г.В. Акімова. Теорія пояснює корозію технічних металів, тобто металів, які мають домішки інших металів або сполук з електронною провідністю електричного струму.

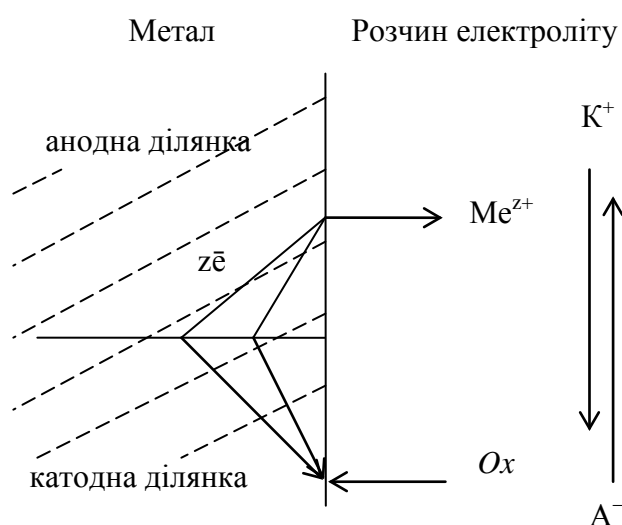
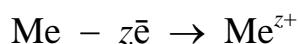


Рис. 9.1 Схема електрохімічного корозійного процесу (K^{+} – катіон, A^{-} – аніон)

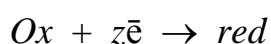
За теорією локальних елементів корозія – це результат дії локальних (місцевих) елементів. Розглянемо схему електрохімічного корозійного процесу (рис. 9.1). За різними причинами, які будуть розглянуті далі, дуже часто поверхня металу, який кородує, виявляється енергетично неоднорідною. Це означає, що при контакті з електролітом на його поверхні виникають ділянки з меншим потенціалом (анодні) і з

більшим потенціалом (катодні). На них перебігають анодна й катодна реакції.

На поверхні анодної ділянки відбувається анодна реакція, тобто окиснення металу:



Іони металу переходять у розчин (див. рис. 9.1), а в металі залишаються електрони, які звільнилися в реакції окиснення. Більша частина електронів напрямлено переміщується на катодну ділянку (із-за різниці потенціалів), де вони беруть участь у катодній реакції, тобто в реакції відновлення окисника з корозійного середовища:



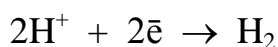
Таким чином, сумарний корозійний процес включає окиснення металу на його анодній ділянці, направлений рух заряджених частинок у провідниках (електронів з анодних ділянок на катодні та іонів K^+ і A^- в електроліті, рис. 9.1) і відновлення окисника на катодній ділянці. У результаті на поверхні кородуючого металу виникає *корозійний елемент*, у якому є безпосередній контакт між анодною ділянкою (анодом) і катодною ділянкою (катодом). На відміну від ГЕ, електронні провідники анода і катода якого з'єднані металевим провідником, корозійний елемент є короткозамкненим. Струм, який виникає при роботі короткозамкненого елемента, називається *локальним*. Корозійний елемент не може виробляти електричну роботу. Вся хімічна енергія при корозії повністю перетворюється в теплову енергію. Метал розігрівається, якщо в корозійному елементі не відбуваються інші види робіт (наприклад, робота розширення газу, що виділяється на електроді).

У відповідності з теорією локальних елементів на поверхні металу виникає безліч корозійних елементів з мікроелектродами дуже малої площі (через існування на ній катодних і анодних ділянок).

Процес відведення електронів з катодних ділянок під час електрохімічної корозії називається деполяризацією, а окисники з корозійного середовища, які виконують цю функцію, – *деполяризаторами*. Деполяризатор тільки віднімає валентні електрони від металу, а також забезпечує перехід його в окиснений стан, але не утворює з металом хімічну сполуку. Найбільш поширеними

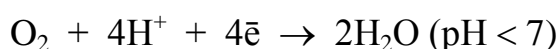
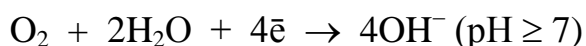
деполяризаторами є катіони Гідрогену і молекули кисню.

Випадок електрохімічної корозії називається корозією з водневою деполаризацією, якщо в реакції відновлення беруть участь іони Гідрогену:



При водневій деполаризації корозія супроводжується виділенням газоподібного водню.

Більш сильним окисником, ніж катіон Гідрогену є кисень, розчинений у корозійному середовищі. Реакціями відновлення за участю кисню можуть бути такі:



Цей випадок електрохімічної корозії називається корозією з кисневою деполаризацією. При корозії з кисневою деполаризацією кисень поглинається.

Приклад 1. Розглянути корозію виробу з берилієвої бронзи: а) у кислому середовищі (розчин НСІ); б) в дистильованій деаерованій воді (видалено повітря); в) в сильнолужному аерованому середовищі (розчин лугу КОН, насичений повітрям). Привести рівняння електродних процесів. Які речовини є продуктами корозії в кожному випадку?

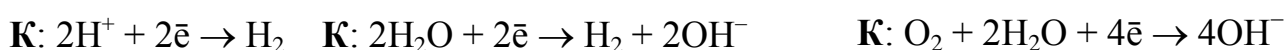
Розв'язання. Берилієва бронза – це сплав міді з берилієм. Кристали міді будуть катодними ділянками, а берилію в усіх середовищах – анодними ділянками на поверхні кородуючої бронзи, оскільки ОВ-потенціал мідного електрода значно більший, ніж берилієвого ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,334 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}}^{\circ} = -1,847 \text{ В}$ у кислому середовищі, $\varphi_{\text{Be}(\text{OH})_2/\text{Be}} = -2,23 \text{ В}$ у нейтральному середовищі, $\varphi_{[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Be}}^{\circ} = -2,62 \text{ В}$ у лужному середовищі). Корозія з водневою деполаризацією відбувається у випадках а і б, а з кисневою – у випадку в.

Рівняння електродних процесів:

а

б

в



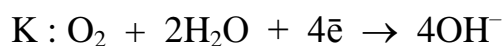
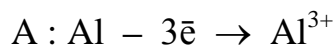
У першому випадку продукти корозії – водень і розчинна сіль BeCl_2 . У

другому – водень і нерозчинна основа ($\text{Be}(\text{OH})_2$), у третьому – розчинна комплексна сіль ($\text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$).

Приклад 2. При роботі корозійного елемента $\text{Al} | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 | \text{Cr}$ на хромовому катоді на протязі 1 хв. 20 с виділилося 0,034 л кисню (н.у.). Написати рівняння електродних процесів. Обчислити масу алюмінію, який підлягав корозії, і локальний струм корозії.

Розв'язання. У даному корозійному елементі алюмінієвий електрод є анодом ($\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ} = -1,663 \text{ В}$), тоді як хромовий електрод – катодом ($\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\circ} = -0,744 \text{ В}$).

Електродні процеси:



Обчислимо масу алюмінію, який підлягає корозії, використовуючи другий закон Фарадея:

$$n\left(\frac{1}{3}\text{Al}\right) = n\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right);$$

$$\frac{m(\text{Al})}{M\left(\frac{1}{3}\text{Al}\right)} = \frac{V_o(\text{O}_2)}{V\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right)}$$

$$m(\text{Al}) = \frac{V_o(\text{O}_2) \cdot M\left(\frac{1}{3}\text{Al}\right)}{V\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right)} = \frac{0,034 \text{ л} \cdot 9 \text{ г/моль}}{5,6 \text{ л/моль}} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ г}$$

Розрахуємо локальний струм корозії, що виникає в корозійному елементі, використовуючи перший закон Фарадея:

$$V_o(\text{O}_2) = \frac{V\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right) \cdot It}{F}$$

$$I = \frac{V_o(\text{O}_2) \cdot F}{V\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right) \cdot \tau} = \frac{0,034 \text{ л} \cdot 96485 \text{ Кл/моль}}{5,6 \text{ л/моль} \cdot 80 \text{ с}} = 7,32 \text{ А}$$

9.2. Типи корозійних елементів і причини їх виникнення

На поверхні металу, який кородує, можуть утворюватися наступні типи корозійних елементів.

Елементи з різнорідними електродами. Ці елементи з'являються на поверхні металу при наявності в ньому домішок інших металів або електропровідних сполук і при умові контакту металу з електролітом. Такий тип корозійних елементів виникає, наприклад, при електрохімічній корозії сталі (сплаву, який містить кристали заліза й кристали електропровідної сполуки – карбїду заліза Fe_3C), сірого чавуна (сплаву, який містить кристали заліза й кристали електропровідного графіту), технічного алюмінію, що містить домішки, наприклад, магнію або міді. Розглянемо схеми відповідних корозійних елементів.

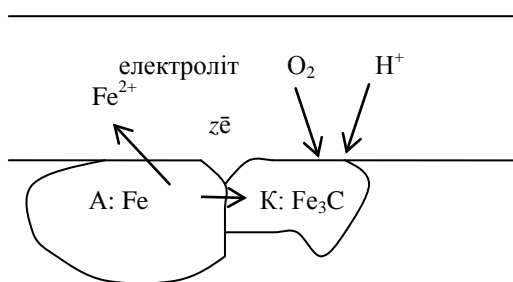


Рис. 9.2 Схема корозії сталі

а) *Корозія сталі* (рис. 9.2). У процесі корозії сталі роль анодних ділянок виконують кристали заліза, катодних – кристали Fe_3C . Електрони, що звільнюються при окисненні заліза на анодних ділянках, переходять на катодні ділянки, де поглинаються

деполяризаторами. Катіони Феруму з анодних ділянок переходять у розчин, це означає окиснення заліза, інакше, корозію сталі. Залізо відноситься до металів, здатних кородувати як з водневою, так і з кисневою деполяризацією. При корозії сталі з водневою деполяризацією на електродах перебігають процеси окиснення заліза до двохвалентного стану і відновлення катіонів Гідрогену або молекул води в залежності від кислотності середовища:

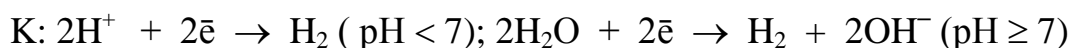
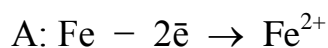
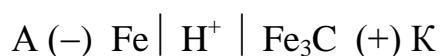


Схема корозійного елемента, що працює в кислому середовищі:



При корозії сталі з кисневою деполяризацією на аноді можливий ще один процес – окиснення заліза до трьохвалентного стану, на катоді ж відновлюється

кисень:

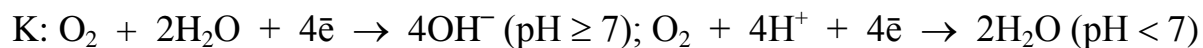
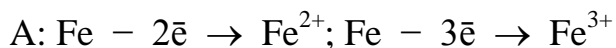
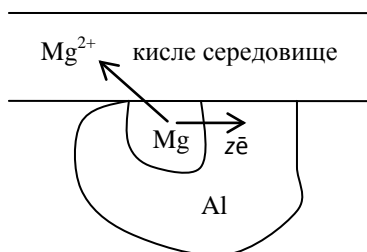
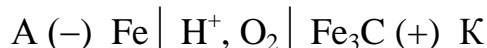


Схема корозійного елемента, що працює в кислому середовищі:



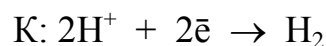
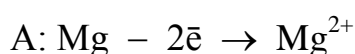
б) Корозія технічного алюмінію, що містить домішки магнію (рис.9.3). Розглянемо випадок корозії з водневою деполяризацією. Електрохімічна корозія можлива, якщо два метали (основний і домішок) одночасно контактують з корозійним середовищем. Виходячи з положення металів в електрохімічному ряді напруг металів, знаходимо, що алюміній менш активний

Рис. 9.3 Корозія технічного алюмінію, що містить домішки магнію, з водневою деполяризацією

метал ($\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,663 \text{ В}$) і в корозійному елементі, що утворюється, кристали алюмінію будуть катодними ділянками. Магній більш активний метал ($\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,363 \text{ В}$), тому його кристали будуть анодними ділянками. Схема корозійного елемента:



Рівняння анодного і катодного процесів:



Кородують домішки. Домішки з більш активного металу сповільнюють корозію основного металу із-за утворення корозійних елементів.

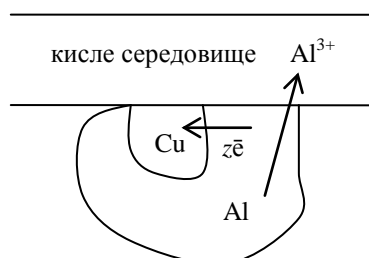


Рис. 9.4 Корозія технічного алюмінію, що містить домішки міді, з водневою деполяризацією

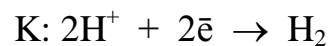
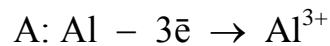
в) Корозія технічного алюмінію, що містить домішки міді, у кислому середовищі (рис. 9.4). Виходячи з положення металів у електрохімічному ряді напруг металів, знаходимо, що алюміній більш активний метал ($\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,663 \text{ В}$) і у корозійному

елементі, що утворюється, кристали алюмінію будуть анодними ділянками, а мідь – менш активний метал ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,337 \text{ В}$), її кристали будуть катодними ділянками.

Схема корозійного елемента:



ОВ-процеси на аноді і на катоді:



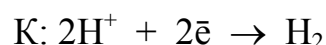
Кородує (окиснюється) алюміній. Домішки з менш активного металу прискорюють корозію основного металу із-за утворення корозійних елементів.

2) *Концентраційні елементи*. Корозійні елементи, які мають однакову природу анодних і катодних ділянок (один і той же метал), але відрізняються концентраціями електролітів або тисками газів, називаються *концентраційними*. Наприклад, це такі елементи, виникнення яких обумовлено різницею рН розчину, який укриває різні ділянки металу, й елементи диференціальної аерації.

а) В перших з них аноди металеві (ділянки металу, що контактують з розчином з великим рН), катоди – водневі (ділянки металу, що контактують з розчином з малим рН). Приведений розподіл поверхні металу на анодні і катодні ділянки обумовлений залежністю ОВ-потенціалу водневого електрода від рН за рівнянням (3.10). Схема елемента:



Рівняння анодного і катодного процесів:



б) Причина виникнення корозійних елементів диференціальної аерації – неоднакова аерація (омивання) повітрям різних ділянок металу, вкритих електролітом і, як наслідок, різна концентрація кисню в розчині електроліту, що вкриває різні ділянки. У таких елементах аноди металеві (ті ділянки металу, де розчиненого кисню в електроліті, що вкриває їх, мало), а катоди – кисневі (ділянки

металу, де розчиненого кисню в електроліті досить багато). Розподіл поверхні металу на анодні і катодні ділянки обумовлений залежністю ОВ-потенціалу кисневого електрода від рН за рівнянням 3.13, у згідності з яким ОВ-потенціал електрода збільшується зі збільшенням тиску кисню.

Виникненням корозійних елементів диференціальної аерації пояснюється виразкове руйнування заліза під шаром іржі (корозія поширюється не по поверхні, а йде вглиб заліза). Потенціали ділянок заліза на його поверхні, які контактують з електролітом, насиченим киснем з атмосфери, більші за потенціали тих ділянок металу, що знаходяться на дні корозійної ями і доступ кисню до яких утруднений (рис. 9.5). Останні є залізними електродами, що виконують роль анодів у корозійних елементах. Кородують саме анодні ділянки заліза, які розташовані на дні корозійної ями. Корозія поширюється вглиб. Продукти корозії Fe^{2+} переходять в електроліт, що

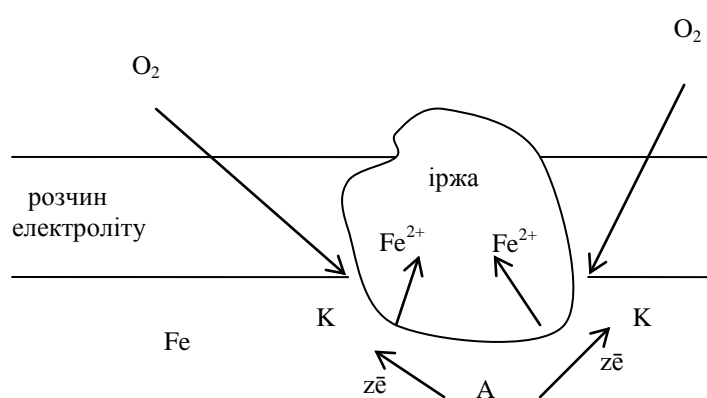


Рис. 9. 5 Виразкове руйнування заліза під шаром іржі (А і К – анодна і катодна ділянки металу)

щілинах (щілинна корозія), що утворюються на стиках труб або в нарізних з'єднаннях, оскільки концентрація кисню в щілинах менша, ніж зовні.

3) *Термогальванічні елементи.* Відповідно до рівняння Нернста (3.6) ОВ-потенціал металу залежить від температури й при її зростанні збільшується. Тому в парових котлах, теплообмінниках, у заглибних нагрівачах виникають корозійні елементи, природа електродів яких однакова, але температура різна. Ділянки металу з меншою температурою, контактуючи з розчином електроліту, є анодними й кородують, з більшою температурою – катодні, на них відновлюється деполаризатор.

знаходиться в тріщинах іржі. Поверхневі ділянки заліза, стикаючись з електролітом, насиченим киснем, утворюють кисневі електроди (катоди). На цих ділянках відновлюється кисень, вони не кородують.

Елементи диференціальної аерації викликають руйнування в

9.3. Кінетична теорія електрохімічної корозії

Логічним наслідком теорії локальних елементів є неможливість корозії ідеально чистих металів, поверхня яких при контакті з електролітом має однаковий електродний потенціал у всіх її точках. Але практика показує, що вони кородують. Теорія локальних елементів одержала подальший розвиток у кінетичній теорії корозії, яка пояснює корозію чистих металів. У цій теорії швидкість електрохімічної корозії описується законами електрохімічної кінетики. Кінетичне тлумачення явищ електрохімічної корозії було вперше запропоноване О. Н. Фрумкіним (1932 р.), а далі розвивалося А. І. Шултіним, Я. В. Дурдіним, Я. М. Колотиркіним, В. В. Скорчеллетті, М. Гріном і ін.

9.3.1. Корозійний потенціал і струм корозії

Дотепер ми розглядали *прості* електроди. Заряди через межу поділу фаз у таких електродах переносяться одним видом частинок. До простих електродів відносяться металеві, наприклад, цинковий електрод. На ньому в прямій реакції відновлюються катіони Цинку з розчину. У зворотній реакції окиснюються атоми Цинку, катіони Цинку, що утворюються, переходять у розчин:



Заряди через межу поділу фаз, як у прямій, так і в зворотній реакціях, на цьому простому електроді переносяться одним видом частинок – катіонами Zn^{2+} .

На простому електроді встановлюється рівновага, яка характеризується постійним значенням електродного потенціалу, якщо електрод не включений в електричне коло. У стані рівноваги іони Цинку з однаковою швидкістю переходять з поверхні металу в розчин і з розчину на метал. Це приводить до того, що рівноважному потенціалу простого електрода відповідає й *баланс зарядів*, і *баланс речовини*.

Якщо ж цинкову пластинку занурити в підкислений розчин солі Цинку, то це вже *змішаний* електрод. На ньому, як і на простому електроді, якщо він не включений у електричне коло, встановлюється постійне значення електродного потенціалу. Постійність його забезпечується тільки балансом зарядів, а не балансом

речовини.

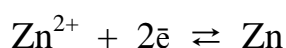
У змішаному електроді, що розглядається, є один відновник (Zn) і два окисника (іони Zn^{2+} і H^+), що знаходяться в електроліті. Більш сильним окисником є H^+ (має більший стандартний ОВ-потенціал у порівнянні з Zn^{2+}). На поверхні цього змішаного електрода відбувається відновлення іонів Гідрогену й окиснення цинку:



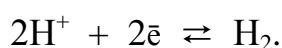
Заряди через межу поділу між металом і розчином переносяться уже не одним, а двома видами частинок (катоіонами H^+ у реакції відновлення і катоіонами Zn^{2+} у реакції окиснення). Баланс зарядів на цьому змішаному електроді, а, значить, і постійне значення електродного потенціалу, встановлюються при умові, що в одиницю часу із цинкової пластинки в розчин переходить один катоіон Zn^{2+} , а із розчину на метал два катоіони H^+ . Цьому стану не відповідає баланс речовини, тому що маси катоіону Zn^{2+} і двох катоіонів H^+ різні. Отже, на одній і тій же ділянці поверхні металу змішаного електрода, а, значить, при однаковому електродному потенціалі, одночасно, а також незалежно друг від друга перебігають реакції окиснення і відновлення за участю різних частинок. Такі реакції називаються *спряженими* електрохімічними реакціями.

Кінетична теорія пояснює електрохімічну корозію чистих металів перебігом на їх поверхні спряжених реакцій: окиснення металу і відновлення деполяризатору з корозійного середовища. Ця теорія стверджує, що умовою перебігу корозії є різниця між потенціалами катодної й анодної реакцій, а не просторовий розподіл реакцій, як у теорії локальних елементів. Звернемося до рис. 9.6. Рівноважний потенціал

$\Phi_{\text{рівн., } Zn^{2+}/Zn}$ реакції



менший за рівноважний потенціал $\Phi_{\text{рівн., } H^+/H_2}$ реакції



При потенціалі водневого електрода, що дорівнює $\Phi_{\text{рівн., } Zn^{2+}/Zn}$, на ньому

відбувається відновлення іонів H^+ зі швидкістю, що вимірюється відрізком j_k . Для

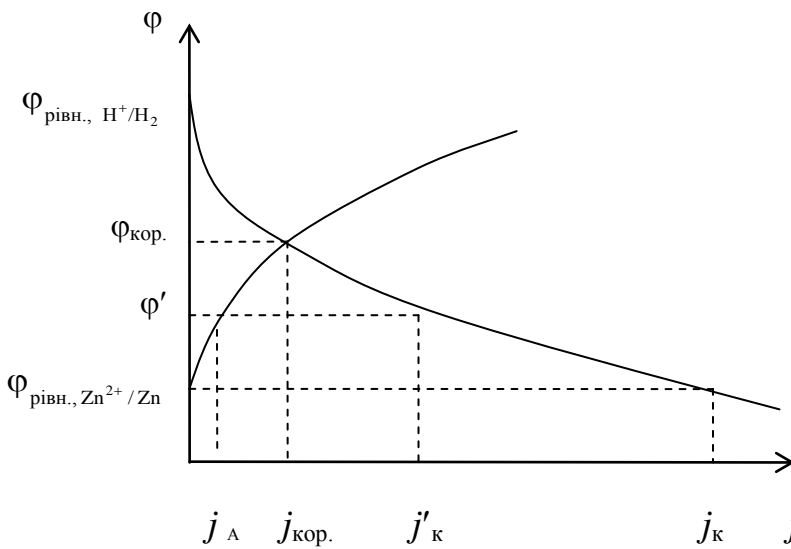


Рис. 9.6 Поляризаційні криві для реакції окиснення цинку (анодна крива) і відновлення іонів Гідрогену (катодна крива), а також корозійний потенціал $\phi_{кор.}$ і густина струму корозії $j_{кор.}$ при відсутності опору в системі

реакції (9.1) потрібні електрони, які знімаються іонами H^+ з поверхні металу. Внаслідок віддачі електронів деполіаризатору потенціал електрода збільшується й, наприклад, стає рівним ϕ' . При цьому потенціалі окиснення цинку перебігає зі швидкістю j_A , а відновлення H^+ – зі швидкістю j'_k . Швидкість відновлення іонів

Гідрогену зменшилася ($j'_k < j_k$), але все ж таки перевищує швидкість окиснення металу ($j_A < j'_k$). А це означає, що число електронів, що знімаються з поверхні металу іонами Гідрогену в одиницю часу, більше за число електронів, що звільняються за цей же час у результаті окиснення металу. Тому потенціал електрода буде продовжувати збільшуватися до встановлення стаціонарного стану, тобто стану, при якому число електронів, що знімаються з поверхні металу, дорівнює числу електронів, що віддаються металом. Цей стан наступить лише тоді, коли швидкість окиснення металу буде дорівнювати швидкості відновлення іонів Гідрогену.

Потенціал змішаного електрода, при якому настає стаціонарний стан, називається *корозійним* ($\phi_{кор.}$) або *компромісним*, а відповідна густина струму – густиною струму корозії $j_{кор.}$ (див. рис. 9.6). Остання величина пропорційна швидкості корозії (див. підрозд. 6.1). Точка перетинання анодної і катодної кривих відповідає максимальному значенню густини струму корозії (при відсутності омичного опору). У реальних умовах опором в іонних і електронних провідниках ($R+r$) у системі кородуючий метал – корозійне середовище не можна зневажати. Наявність його приводить до зменшення швидкості корозії: $j'_{кор.} < j_{кор.}$ (рис. 9.7). З моменту встановлення корозійного потенціалу швидкість корозії буде постійною

(при сталості концентрацій іонів металу і деполяризатора в розчині).

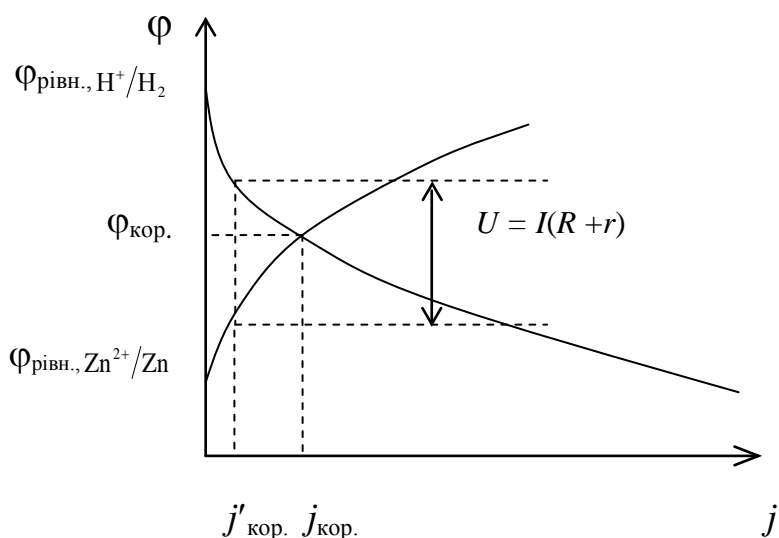


Рис. 9.7 Швидкість корозії $j'_{кор.}$ у реальній системі при наявності опору в іонних і електронних провідниках ($R+r$)

Корозійний потенціал може бути близький за своєю величиною до рівноважного потенціалу металу $\Phi_{рiвн., Me}$ або деполяризатора $\Phi_{рiвн., деп.}$ при великому розходженні в поляризації анодного і катодного процесів. На рис. 9.8 а показана корозійна діаграма для випадку, коли поляризація катодної реакції, тобто відновлення деполяризатора, велика. На

графіку це виглядає як значне падіння потенціалу катодної реакції при збільшенні сили струму, анодна ж крива, тобто окиснення металу, полого. У цьому випадку потенціал $\Phi_{кор.}$ близький до $\Phi_{рiвн., Me}$, а швидкість корозії обмежується швидкістю відновлення деполяризатора. Це катодне обмеження або *катодний контроль* корозії. Зі збільшенням поляризації катодної реакції швидкість корозії зменшується.

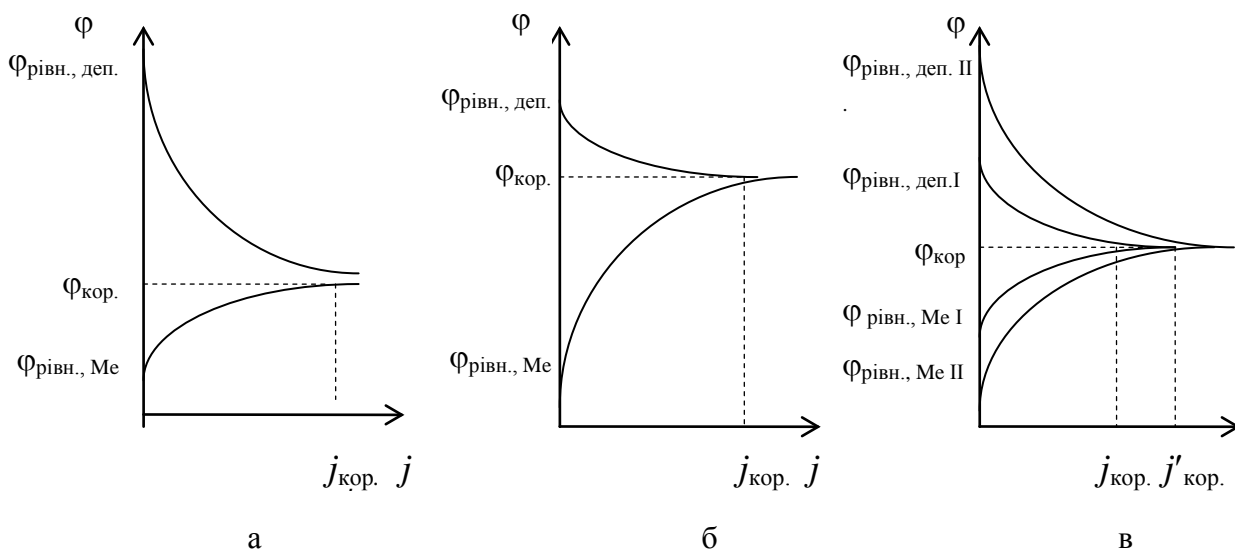


Рис. 9.8 Корозійні діаграми, які ілюструють вплив різних факторів на швидкість корозії

На рис. 9.8 б наведена діаграма окиснення металу, що перебігає з великою

поляризацією анодної реакції, в той час як відновлення деполаризатора перебігає з малою поляризацією. У цьому випадку величина корозійного потенціалу близька до рівноважного потенціалу деполаризатора $\Phi_{\text{рівн., деп.}}$, а швидкість корозії обмежується швидкістю окиснення металу (анодне обмеження або *анодний контроль*). Чим більша поляризація анодної реакції, тим менша швидкість корозії.

Можливий також *змішаний контроль* корозії – при приблизно однаковій поляризації анодної й катодної реакцій (рис. 9.8 в). Крім того, швидкість корозії залежить від різниці рівноважних потенціалів металу і деполаризатора. З рисунку 9.8 в видно, що чим більша ця різниця (деполаризатор II і метал II), тим більша швидкість корозії при даному нахилі поляризаційних кривих.

Приклад. Підтвердити розрахунком неможливість корозії золота з кисневою деполаризацією в аерованому розчині NaCl, рН якого дорівнює 7, а концентрації Cl^- і $[\text{AuCl}_4]^-$ дорівнюють 0,2 і $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л відповідно. Стандартний ОВ-потенціал для електродного процесу $[\text{AuCl}_4]^- + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$ дорівнює +1В.

Розв'язання. Корозія буде відбуватися, якщо в корозійному елементі ОВ-потенціал реакції окиснення металу менший за потенціал реакції відновлення кисню. Розрахуємо їх.

Окиснення: $\text{Au} - 3\bar{e} + 4\text{Cl}^- \rightarrow [\text{AuCl}_4]^-$

$$\Phi_{[\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}} = \Phi_{[\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{AuCl}_4]^-}{[\text{Cl}^-]^4} = 1 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{1 \cdot 10^{-4}}{0,2^4} = +0,976 \text{ В}$$

Відновлення: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} &= 1,228 - 0,059\text{pH} = 1,228 - 0,059 \cdot 7 = \\ &= 1,228 - 0,413 = +0,815 \text{ В} \end{aligned}$$

Із порівняння ОВ-потенціалів випливає, що золото не кородує.

9.3.2. Кінетичне рівняння корозійного процесу

Кінетична теорія дозволяє розрахувати корозійний потенціал і густину струму корозії (швидкість корозії), якщо відомі струми обміну й коефіцієнти переносу анодної й катодної реакцій, а також склад розчину.

Розглянемо корозію чистого металу з водневою деполаризацією. Швидкість

корозії металу приблизно дорівнює швидкостям анодної й катодної реакцій, якщо корозійний потенціал достатньо віддалений від рівноважних потенціалів реакцій окиснення металу і відновлення іонів Гідрогену (змішаний контроль корозії):

$$j_{\text{кор.}} \approx j_A \approx j_K \quad (9.3)$$

З рівняння (9.3) і основних рівнянь електрохімічної кінетики (6.12) і (6.13) отримаємо:

$$j_{\text{кор.}} = j_A^0 e^{\frac{(1-\alpha_1)zF\Delta\phi_A}{RT}} = j_K^0 e^{-\frac{\alpha_2 z'F\Delta\phi_K}{RT}} \quad (9.4)$$

де $\Delta\phi_A$ і $\Delta\phi_K$ – поляризації анодної і катодної реакцій, j_A^0 і j_K^0 – густини струмів обміну на металевому і водневому електродах, $(1-\alpha_1)$ і α_2 – коефіцієнти переносу анодної реакції на металевому і катодної реакції на водневому електродах.

Прийнявши до уваги, що $\Delta\phi_A = \phi_{\text{кор.}} - \phi_{\text{рівн., A}}$, $\Delta\phi_K = \phi_{\text{кор.}} - \phi_{\text{рівн., K}}$ і $z' = 1$ для реакції відновлення іону Гідрогену, з рівняння (9.4) отримаємо:

$$j_A^0 e^{\frac{(1-\alpha_1)zF(\phi_{\text{кор.}} - \phi_{\text{рівн., A}})}{RT}} = j_K^0 e^{-\frac{\alpha_2 F(\phi_{\text{кор.}} - \phi_{\text{рівн., K}})}{RT}}$$

Розв'яжемо це рівняння відносно $\phi_{\text{кор.}}$:

$$\phi_{\text{кор.}} = \frac{2,303RT}{[\alpha_2 + z(1-\alpha_1)]F} \lg \frac{j_K^0}{j_A^0} + \frac{\alpha_2}{\alpha_2 + z(1-\alpha_1)} \phi_{\text{рівн., K}} + \frac{z(1-\alpha_1)}{\alpha_2 + z(1-\alpha_1)} \phi_{\text{рівн., A}} \quad (9.5)$$

Підстановка $\phi_{\text{кор.}}$ у рівняння (9.4) дозволяє знайти струм корозії:

$$\begin{aligned} \lg j_{\text{кор.}} &= \frac{\alpha_2}{\alpha_2 + z(1-\alpha_1)} \lg j_A^0 + \frac{z(1-\alpha_1)}{\alpha_2 + z(1-\alpha_1)} \lg j_K^0 + \\ &+ \frac{F}{2,303RT} \cdot \frac{\alpha_2 z(1-\alpha_1)}{\alpha_2 + z(1-\alpha_1)} (\phi_{\text{рівн., K}} - \phi_{\text{рівн., A}}) \end{aligned} \quad (9.6)$$

Приклад 1. Обчислити потенціал, а також швидкість корозії чистого цинку в розчині з $\text{pH} = 0$ і молярною концентрацією іонів Цинку, що дорівнює одиниці. Струми обміну на цинковому і водневому електродах відповідно 10^{-5} і 10^{-10} А·см⁻².

Розв'язання. Якщо прийняти $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$; $z = 2$, а величину $2,303 RT/F$ при 298 К, рівній 0,059, а ОВ-потенціали катодної й анодної реакцій стандартними (як указано в умові задачі), то за рівнянням (9.5) одержуємо:

$$\varphi_{\text{кор.}} = \frac{0,059}{0,5+1} \lg \frac{10^{-10}}{10^{-5}} + 0,000 + \frac{1}{0,5+1} (-0,763) = -0,197 + 0,000 - 0,509 = -0,706 \text{ В}$$

Отримана величина корозійного потенціалу близька до рівноважного потенціалу цинкового електрода за стандартних умов. Це випадок катодного контролю корозії. Швидкість корозії цинку лімітується швидкістю відновлення деполаризатора H^+ .

Густину струму корозії при такому значенні корозійного потенціалу обчислюємо за рівнянням (9.6):

$$\lg j_{\text{кор.}} = \frac{0,5}{0,5+1} \lg 10^{-5} + \frac{1}{0,5+1} \lg 10^{-10} + \frac{1}{0,059} \cdot \frac{0,5}{0,5+1} (+0,763) = -1,667 - 6,667 + 4,311 = -4,023$$

$$j_{\text{кор.}} = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2} = 0,95 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$$

Ця величина добре погоджується з дослідними даними по корозії чистого цинку. У той же час вона в багато разів менша за швидкість корозії технічного цинку.

Приклад 2. Який випадок контролю корозії відбуватиметься при корозії заліза в кислому середовищі за стандартних умов? Струм обміну заліза має порядок $10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, водню на залізному електроді в кислих розчинах – $10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. У бік рівноважного потенціалу якої реакції (катодної чи анодної) зміщений корозійний потенціал заліза? Який це контроль корозії?

Розв'язання. Прийmemo, що $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$; $z = 2$, величина $2,303 RT / F$ при 298 К дорівнює 0,059, а ОВ-потенціали катодної й анодної реакцій стандартні. За рівнянням (9.5) розрахуємо корозійний потенціал заліза:

$$\varphi_{\text{кор.}} = \frac{0,059}{0,5+1} \lg \frac{10^{-6}}{10^{-9}} + 0,000 + \frac{1}{0,5+1} (-0,440) = 0,118 + 0,000 - 0,293 = -0,175 \text{ В}$$

Корозійний потенціал заліза в умовах кислотної корозії зміщений у бік позитивних значень, тобто в напрямку рівноважного потенціалу катодної реакції. Швидкість корозії лімітується швидкістю окиснення заліза. Це анодний контроль корозії.

9.4. Корозійні діаграми окремих випадків корозії

За допомогою корозійних діаграм можна визначити корозійний потенціал для більш складних випадків корозії ніж той, коли один метал окиснюється одним деполаризатором. Нижче приводяться корозійні діаграми для тих випадків корозії,

коли: 1) метал перебуває в контакті з двома деполяризаторами; 2) два метали знаходяться в контакті між собою і з деполяризатором.

Розглянемо корозію металу в присутності двох деполяризаторів, які значно відрізняються окисною активністю (досить велика різниця між $\Phi_{\text{рівн., деп. I}}$ і $\Phi_{\text{рівн., деп. II}}$). Корозійна діаграма для цього випадку представлена на рис. 9.9, на якому $\Phi_{\text{рівн., Me}}$, $\Phi_{\text{рівн., деп. I}}$, $\Phi_{\text{рівн., деп. II}}$ – рівноважні потенціали металу і двох деполяризаторів. Катодні криві відновлення цих деполяризаторів позначені К I і К II. Якби в розчині був присутній тільки деполяризатор I, то на металі встановився б корозійний потенціал $\Phi'_{\text{кор.}}$, при якому він кородував би зі швидкістю j'_{A} . Якби був присутній тільки деполяризатор II, то корозійному потенціалу $\Phi_{\text{кор.}}$ на металі відповідала б швидкість його корозії j_{A} . У випадку присутності двох деполяризаторів необхідно враховувати, що при потенціалах, менших ніж $\Phi_{\text{рівн., деп. I}}$, можливе відновлення обох їх. Тому їх катодні поляризаційні криві потрібно підсумувати (крива ΣK). Підсумовування

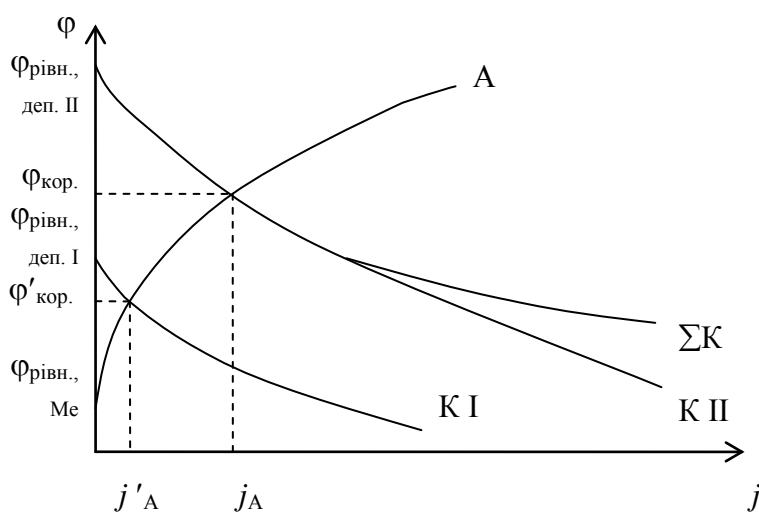


Рис. 9.9 Корозійна діаграми окиснення металу в присутності двох деполяризаторів, різниця між рівноважними потенціалами яких досить велика

виконується алгебраїчним додаванням за струмом поляризаційних кривих обох деполяризаторів. Для анодної поляризаційної кривої A і сумарної катодної кривої ΣK корозійним потенціалом буде $\Phi_{\text{кор.}}$. Це означає, що метал буде окиснюватися тільки деполяризатором II.

Приклад 1. Яким деполяризатором – H^+ чи NO_3^- – буде окиснюватися цинк у розчині концентрованої азотної кислоти?

Розв'язання. При значному розходженні рівноважних потенціалів обох деполяризаторів ($\Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0 \text{ В}$ і $\Phi_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2}^{\circ} = +0,775 \text{ В}$) корозія цинку відбувається

тільки за рахунок деполаризатора NO_3^- (більш сильного окисника).

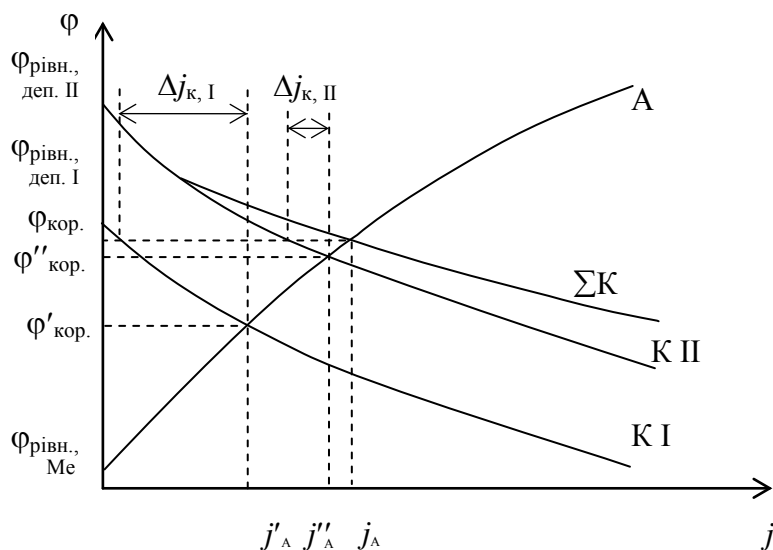


Рис. 9.10 Корозійна діаграма окиснення металу двома деполаризаторами, розходження між рівноважними потенціалами яких досить невелике

На рис. 9.10 зображена корозійна діаграма металу при спільній дії на нього двох деполаризаторів, рівноважні потенціали яких мають менші розходження, ніж у випадку, розглянутому вище.

При даному нахилі анодної кривої А і катодних кривих К I і К II кожний з деполаризаторів поодиноці

окиснював би метал з різною швидкістю: деполаризатор I – зі швидкістю j'_A при потенціалі $\phi'_{\text{кор.}}$, деполаризатор II – зі швидкістю j''_A при потенціалі $\phi''_{\text{кор.}}$. Зазначимо, що $j'_A = j'_k$, де j'_k – швидкість відновлення першого деполаризатора на металі, а $j''_A = j''_k$, де j''_k – швидкість відновлення другого деполаризатора на тому ж металі. При спільній дії обох деполаризаторів (сумарна катодна крива ΣK) на поверхні металу встановлюється корозійний потенціал $\phi_{\text{кор.}}$. Цьому потенціалу відповідає швидкість корозії металу j_A , яка дорівнює сумарній швидкості відновлення деполаризаторів.

З рис. 9.10 видно, що швидкості відновлення деполаризаторів зменшуються через присутність другого деполаризатора на величини $\Delta j_{\text{к, I}}$ і $\Delta j_{\text{к, II}}$. Але сумарна швидкість відновлення зростає. Тому й швидкість корозії металу j_A більша, ніж j'_A і j''_A .

Отже, швидкість корозії металу при спільній дії двох деполаризаторів зростає в порівнянні зі швидкістю корозії більш сильним деполаризатором, якщо рівноважні потенціали металу й обох деполаризаторів, а також нахили поляризаційних кривих такі, що обидва деполаризатори можуть окиснювати метал.

Великий практичний інтерес представляє корозія двох різних металів, що перебувають у контакті один з одним, тому що металеві конструкції, побудовані з різних металів, часто піддаються дії деполаризатора, наприклад, кислоти або іншого електроліту, що містять розчинений кисень.

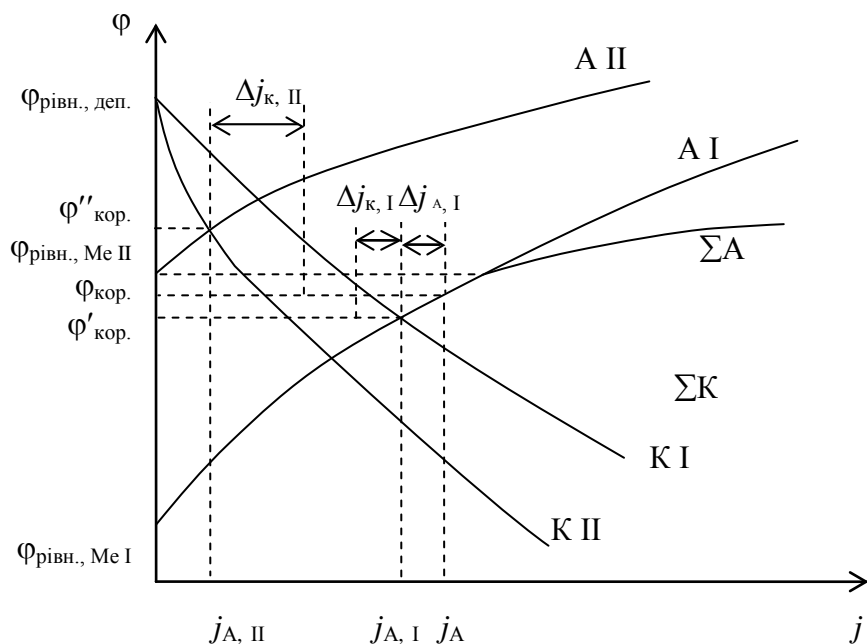


Рис. 9.11 Корозійна діаграма окиснення двох металів, що знаходяться у контакті, одним деполаризатором. Різниця між рівноважними потенціалами металів досить велика.

На рис. 9.11 наведена діаграма корозії двох металів Me I і Me II, що знаходяться в контакті, в присутності одного деполаризатора.

Припустимо, що поляризація реакції відновлення деполаризатора на металі II більша, ніж на металі I (нахил катодної кривої K II більший ніж K I). Кожний з

металів кородував би зі швидкістю, обумовленою відповідними анодними кривими A I і A II, якби метали не стикалися б. Метал I після встановлення корозійного потенціалу $\phi'_{\text{кор.}}$ кородував би зі швидкістю $j_{A, I}$, метал II при корозійному потенціалі $\phi''_{\text{кор.}}$ кородував би зі швидкістю $j_{A, II}$. При потенціалах, більших ніж $\phi_{\text{рівн., Me II}}$, можлива корозія обох металів, що зображено сумарною анодною кривою ΣA .

Якщо метали перебувають у контакті, то відновлення деполаризатора можливе на кожному з них (сумарна катодна крива ΣK), а корозія зі швидкістю j_A можлива тільки для металу I при $\phi_{\text{кор.}}$ (значення якого менше, ніж рівноважний потенціал металу II $\phi_{\text{рівн., Me II}}$). Але при цьому зростає швидкість корозії металу I на величину $\Delta j_{A, I}$. При контакті двох металів змінюється і швидкість відновлення деполаризатора на кожному з них. На поверхні металу I швидкість відновлення зменшується на величину $\Delta j_{K, I}$, а на поверхні металу II збільшується на величину $\Delta j_{K, II}$.

Нерівність швидкостей корозії металів і відновлення деполяризатора на їх поверхнях означає, що для підтримки стаціонарного стану, якому відповідає потенціал $\phi_{\text{кор.}}$, необхідний перехід електронів від Me I до Me II. Дійсно, швидкість корозії металу I перевершує швидкість відновлення деполяризатора на його поверхні. Надлишкові електрони, що звільняються внаслідок корозії металу I, тільки частково витрачаються на відновлення деполяризатора на поверхні цього металу. Частково ж вони повинні переходити до металу II і витрачатися на відновлення деполяризатора, яке відбувається на його поверхні.

При такому розподілі швидкостей корозії й відновлення деполяризатора на поверхнях металів повинні відбутися зміни концентрації іонів у розчинах. Шар, що прилягає до поверхні металу I, повинен збагачуватися його катіонами. Наслідком цього буде дифузія останніх углиб розчину й електричний перенос їх від поверхні металу I, а також перенос аніонів із глибини розчину до поверхні металу I.

У поверхні металу II відбувається збіднення розчину деполяризатором, що повинно викликати перенос його з глибини розчину до поверхні металу II за рахунок дифузії й електричного переносу (якщо деполяризатором є іони). Наприклад, у випадку водневої деполяризації на поверхні металу II буде відбуватися процес відновлення катіонів Гідрогену, причому електрони, потрібні для цього, переміщуються від металу I. Розряд катіонів Гідрогену викличе появу надлишкового негативного заряду в розчині в поверхні металу II (за рахунок аніонів, що залишилися не скомпенсованими), що й обумовить електричний перенос катіонів до металу II і аніонів від нього вглиб розчину.

Таким чином, при корозії металів, що знаходяться в контакті, для підтримки корозійного потенціалу $\phi_{\text{кор.}}$ необхідний рух електронів від металу I до металу II і рух іонів у розчині: катіонів від металу I до металу II і аніонів у протилежному напрямку. Це означає, що така система уявляє собою корозійний елемент.

Якщо рівноважні потенціали металів менш відрізняються друг від друга, чим це показано на рис. 9.11, то може мати місце випадок, зображений на рис. 9.12. На відміну від попереднього рисунка поляризація реакції відновлення деполяризатора на поверхні металу I (катодна крива $K I$) показана для приклада більшою, ніж на

поверхні металу II (катодна крива К II).

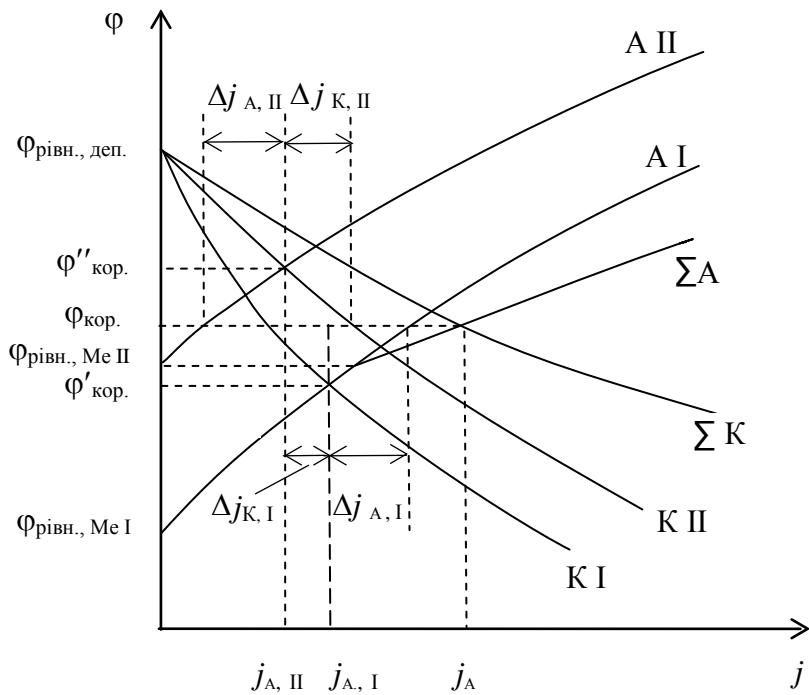


Рис. 9.12 Корозійна діаграма окиснення двох металів, що знаходяться в контакті, одним деполяризатором. Різниця між рівноважними потенціалами металів невелика.

зросте на $\Delta j_{A, I}$. Відповідно, швидкість відновлення деполяризатора на поверхні металу I зменшиться на $\Delta j_{K, I}$, а на поверхні металу II збільшиться на $\Delta j_{K, II}$. Звичайно, при корозійному потенціалі $\phi_{кор.}$ сумарна швидкість корозії обох металів буде дорівнювати сумарній швидкості відновлення деполяризатора на їх поверхні.

Приклади корозії технічних металів. Поверхня технічного металу неоднорідна через наявність домішок інших металів і неметалічних речовин. Природно, що неоднорідність поверхні й, насамперед, присутність на ній сторонніх металів повинні впливати на швидкість і механізм корозії. У технічному цинку, наприклад, як домішки присутні звичайно, включення заліза, свинцю і срібла. Дослід показує, що корозії піддається тільки цинк, а метали-домішки залишаються в незмінному виді.

На відміну від ідеально чистого цинку водень (у випадку водневої деполяризації) може виділятися не тільки на цинку, але й на металі-домішці (див. рис. 9.11 і 9.12). Сумарна швидкість виділення водню (на цинку і на включеннях

Якби метали I і II не стикалися один з одним, то метал I кородував би зі швидкістю $j_{A, I}$ при корозійному потенціалі $\phi'_{кор.}$, а метал II кородував би зі швидкістю $j_{A, II}$ при $\phi''_{кор.}$. Контакт металів викличе зсув їх корозійних потенціалів до $\phi_{кор.}$. При цьому швидкість корозії металу II зменшиться на $\Delta j_{A, II}$, а швидкість корозії металу I

стороннього металу) дорівнює швидкості корозії цинку.

Використовуючи дані табл. 6.1 і підставляючи їх у формулу Тафеля (6.15), можна написати рівняння для поляризації реакції відновлення іонів Гідрогену на основному металі і на металах-домішках (9.7 – 9.10).

$$\Delta\varphi_K(\text{Zn}) = -1,24 - 0,121\lg j_K(\text{Zn}) \quad (9.7)$$

$$\Delta\varphi_K(\text{Pb}) = -1,56 - 0,121\lg j_K(\text{Pb}) \quad (9.8)$$

$$\Delta\varphi_K(\text{Ag}) = -0,95 - 0,121\lg j_K(\text{Ag}) \quad (9.9)$$

$$\Delta\varphi_K(\text{Fe}) = -0,70 - 0,121\lg j_K(\text{Fe}), \quad (9.10)$$

де $j_K(\text{Me})$ – швидкість виділення водню на металі-домішці при поляризації цієї реакції на ньому $\Delta\varphi_K(\text{Me})$, $j_K(\text{Zn})$ – швидкість виділення водню на ідеально чистому цинку.

Нехай метал-домішка присутній у такій кількості, що на його частку припадає 1% від загальної поверхні зразка. Зі швидкістю $j_K(\text{Zn})$ водень буде виділятися на 99% поверхні технічного металу, що доводиться на частку цинку. На 1% поверхні, зайнятій сторонніми включеннями, виділення водню буде відбуватися зі швидкістю $j_K(\text{Me})$. Отже, сумарна швидкість виділення водню на всій поверхні технічного металу може бути записана як:

$$j_{\text{кор.}} = j_K = 0,99j_K(\text{Zn}) + 0,01j_K(\text{Me}) \quad (9.11)$$

Нехай поверхня технічного металу в умовах корозії еквіпотенціальна (через установа корозійного потенціалу), тоді у випадку включень свинцю

$$\Delta\varphi_K(\text{Zn}) = \Delta\varphi_K(\text{Pb}) = \varphi_{\text{кор.}} - \varphi_{\text{рівн., К}}$$

або з урахуванням рівнянь (9.7) і (9.8)

$$-1,24 - 0,121\lg j_K(\text{Zn}) = -1,56 - 0,121\lg j_K(\text{Pb})$$

Звідки:

$$\frac{j_K(\text{Pb})}{j_K(\text{Zn})} = 10^{\frac{(1,56-1,24)}{0,12}} = 10^{-2,7}$$

$$j_K(\text{Pb}) = 10^{-2,7} \cdot j_K(\text{Zn})$$

Підстановка цього значення $j_K(\text{Pb})$ у рівняння (9.11) замість $j_K(\text{Me})$ дає:

$$j_{\text{кор.}} = j_K = 0,99j_K(\text{Zn}) + 0,01 \cdot 10^{-2,7} j_K(\text{Zn}) =$$

$$= (0,99 + 0,00002) j_k (\text{Zn}) \cong 0,99 j_k (\text{Zn})$$

Таким чином, присутність у цинку домішок свинцю (металу з більшою величиною поляризації відновлення іонів Гідрогену) не збільшує, а трохи знижує швидкість корозії.

Інші співвідношення виходять, якщо в якості домішки присутні срібло або залізо. Ураховуючи, що $j_k (\text{Ag}) / j_k (\text{Zn}) = 10^{2,4}$ [з рівнянь (9.9) і (9.7)], зміна швидкості корозії при переході від ідеально чистого цинку до технічного, який містить 1% срібла, становить:

$$j_{\text{кор.}} = j_k = 0,99 j_k (\text{Zn}) + 0,01 \cdot 10^{2,4} j_k (\text{Zn}) = 3,5 j_k (\text{Zn}) \quad (9.12)$$

Отже, присутність включень срібла в цинку повинна збільшити швидкість його корозії (в обраних умовах в 3,5 рази). Крім цього, міняється і самий характер корозії. Якщо раніше весь водень виділявся на поверхні цинку, тобто на тій же самій поверхні, де відбувалося розчинення цинку (анодний процес), то тепер, як це впливає з рівняння (9.12), тільки 28% водню виділяється на цинку, а інші 72% – на сріблі. Срібло, маючи більший потенціал, не буде розчинятися, на ньому можливий лише катодний процес – виділення водню. Цинк у присутності включень срібла відіграє роль анода, і на ньому зосереджений весь процес розчинення – корозії цинку. Крім того, цинк виступає і в ролі катода, забезпечуючи виділення приблизно однієї четвертої частини від загальної кількості водню.

Ще більшого збільшення швидкості корозії й ще більш повного поділу поверхні металу на анодні й катодні ділянки слід очікувати, коли цинк забруднений залізом. У цьому випадку:

$$j_{\text{кор.}} = j_k = 0,99 j_k (\text{Zn}) + 0,01 \cdot 10^{4,5} j_k (\text{Zn}) = 317 j_k (\text{Zn}) \quad (9.13)$$

Швидкість корозії повинна збільшитися в 317 разів. На поверхні заліза виділяється 99,7 % водню й лише 0,3% – на цинку.

У випадку технічного цинку з домішками заліза анодні й катодні реакції виявляються просторово розділеними. Анодна реакція цілком зосереджена на поверхні цинку, а катодна – на поверхні включень заліза. Останній випадок корозії технічного цинку можна розглядати як результат дії корозійних елементів (теорія локальних елементів).

9.5. Діаграма Пурбе для системи «метал — корозійне середовище»

Області існування тих або інших стійких продуктів корозії металів можна виявити з діаграм Пурбе. Для визначення складу продуктів корозії металу досить знати значення ОВ-потенціалу металу й рН корозійного середовища, за яких відбувався корозійний процес.

Спрощена діаграма Пурбе для системи «Fe – корозійне середовище» наведена

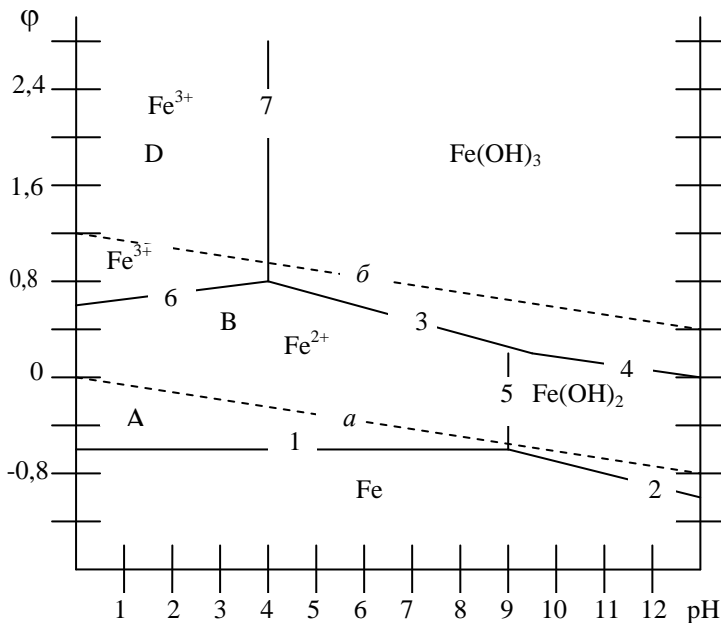


Рис. 9.13 Спрощена діаграма Пурбе для системи Fe – корозійне середовище

на рис. 9.13. Сітка ліній поділяє діаграму на зони переваги тих або інших продуктів корозії. Так, лінія (1) розділяє зони переваги металевого заліза (нижче лінії 1) і його гідратованих іонів Fe²⁺ (вище лінії 1), лінія 2 – зони переваги Fe і Fe(OH)₂. Нижче ламаної лінії 1 – 2 розташовується область, що охоплює ті значення φ і рН, при яких залізо існує в металевому стані, тобто є термодинамічно

стійким. Вище ламаної лінії 7 – 3 – 5 – 2 розташовується область переваги твердих сполук заліза, які можуть захищати його від подальшого руйнування. На діаграмі можна виділити область φ і рН, у середині якої залізо може кородувати. Вона знаходиться між лівою віссю ординат і ламаною лінією 1 – 5 – 3 – 7. У цій області переважають гідратовані іони Fe²⁺ або Fe³⁺. Метал у цих умовах термодинамічно нестійкий: розчиняється у водних розчинах з утворенням іонів Fe²⁺ або Fe³⁺.

З діаграми Пурбе можна також установити, з якою деполяризацією перебігає корозія металу. Залежність рівноважних потенціалів водневого і кисневого електродів від рН на діаграмі відбита штриховими лініями *a* і *b*.

Корозія металу з утворенням іонів Fe²⁺ може перебігати як з водневою, так і з кисневою деполяризацією, якщо обрана точка А перебуває між лініями 1 і *a*.

Корозія можлива лише з кисневою деполяризацією, якщо умови в системі відповідають точці В, розташованій над лінією 1 і лінією *a*, але нижче лінії *б*.

У точках, розташованих між лініями *б* і *б'*, процес корозії буде також відбуватися за рахунок відновлення кисню, але продуктом його будуть іони Fe^{3+} , а не Fe^{2+} . Вище лінії *б'*, наприклад, у точці D творення іонів Fe^{3+} можливе лише за рахунок більш сильного окисника, ніж кисень, тобто процес відновлення кисню тут виключений. Таким чином, найбільш імовірними продуктами корозії сталі з водневою деполяризацією є Fe^{2+} і $Fe(OH)_2$. При кисневій деполяризації продуктами корозії є Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_2$ і $Fe(OH)_3$.

9.6. Термодинамічна й електрохімічна умови перебігу електрохімічної корозії

Фізико-хімічні процеси, що перебігають самочинно в ізобарно-ізотермічних умовах, супроводжуються зменшенням енергії Гіббса. Отже, термодинамічною умовою перебігу електрохімічної корозії є виконання співвідношення $\Delta G_{кор.} < 0$.

Електрохімічна умова для перебігу електрохімічної корозії наступна: $\phi_{деп.} >$

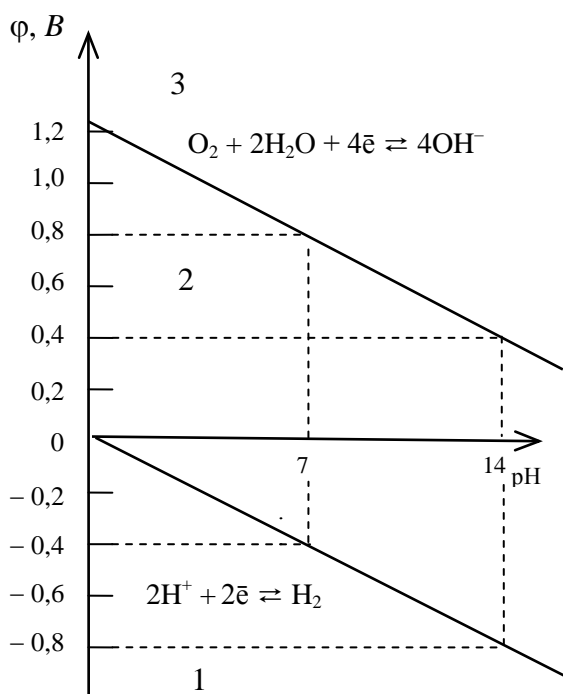


Рис. 9.14 Діаграма, що визначає області корозії металів з водневою і кисневою деполяризацією в залежності від їх ОВ-потенціалів і рН корозійного середовища

$\phi_{Me^{z+}/Me}$. Це співвідношення впливає з умови для самочинного перебігу ОВР $\phi_{Ox} > \phi_{Red}$ (підрозд. 3.4) з урахуванням того, що корозія – це ОВР, у якій окисник називається деполяризатором, а відновником є метал.

Користуючись діаграмою, що представлена на рис. 9.14, можна визначити можливість перебігу електрохімічної корозії металів з водневою або кисневою деполяризацією.

Корудувати з водневою деполяризацією можуть метали, ОВ-потенціали яких у всьому діапазоні рН менші за ОВ-потенціал водневого електрода (область 1). До таких

металів відносяться, наприклад, лужні, лужноземельні метали, цинк, алюміній.

Корозія з кисневою деполяризацією можлива для металів, ОВ-потенціали яких у всьому діапазоні рН менші за ОВ-потенціал кисневого електрода (області 1 і 2). Це всі метали електрохімічного ряду напруг металів, крім золота, платини і платинових металів.

Корозія неможлива з водневою й можлива з кисневою деполяризацією, якщо ОВ-потенціал металу більший за ОВ-потенціал водневого електрода й менший за ОВ-потенціал кисневого електрода (область 2, до неї належать метали середньої частини електрохімічного ряду напруг).

Корозія металу під дією розглянутих деполяризаторів неможлива, якщо ОВ-потенціал металу більший за ОВ-потенціали водневого й кисневого електродів (область 3). Наприклад, ОВ-потенціал золота більший за ОВ-потенціал водневого й кисневого електродів у всій області рН, тому золото не кородує з водневою й кисневою деполяризацією.

9.7. Механізм корозії під дією блукаючих струмів

Електрохімічний підхід до пояснення механізму корозії під дією блукаючих струмів вимагає розглядання електричної лінії електротранспорту (при поганому контакті рейок на стиках і недостатній їх ізоляції від ґрунту), як умовного електролізера. Катодний та анодний процеси цього електролізера стимулюють утворення корозійних елементів на поверхні металевих конструкцій, що знаходяться в ґрунті. Треба також урахувувати, що електричний струм у металах уявляє собою направлений потік електронів, а в ґрунтовій воді (розчині електролітів) – потік іонів.

Механізм утворення блукаючих струмів при витоку їх з електричного кола трамвайної лінії, лінії метрополітену або залізної дороги показано на рис. 9.15. Указане електричне коло, яке містить джерело електричної енергії (на рис. 9.15 показано його полюси: „+” і „-”), повітряний провід, електродвигун і рейку, що має стик, можна розглядати як умовний електролізер. Електродами в ньому є частини залізної рейки по обидві сторони від її стику (це електронні провідники), які знаходяться в контакті з вологим ґрунтом (іонним провідником). Анодом буде частина рейки, що з'єднана з позитивним полюсом джерела електричної енергії,

катодом – та, що з'єднана з негативним полюсом. На аноді перебігає окиснення заліза, тобто електрохімічна корозія залізної рейки:



Катіони Феруму, що утворилися, виходять з рейки в ґрунт. Частина їх, рухаючись,

опиняється на поверхні трубопроводу, який знаходиться в ґрунті неподалік від лінії руху електротранспорту й має менший опір у порівнянні з ґрунтом. Місце контакту катіонів Fe^{2+} з трубопроводом піддається катодній поляризації: катіони Fe^{2+} знімають електрони з металевого трубопроводу й відновлюються за рівнянням

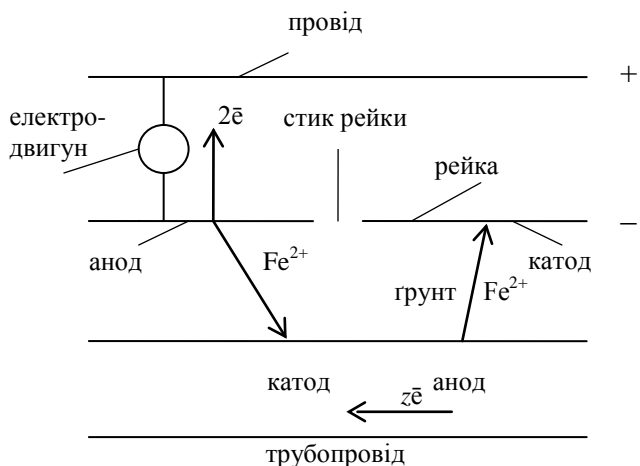
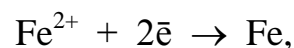


Рис. 9.15 Схема корозії під дією блукаючих струмів

що приводить до покриття трубопроводу у цьому місці новим шаром заліза – продуктом відновлення. Місце входження електричного струму в трубопровід є катодною ділянкою в корозійному елементі, що виникає на поверхні кородуючого трубопроводу. Потенціали катодних ділянок збільшуються із-за витрати електронів на реакцію відновлення катіонів Fe^{2+} у порівнянні з іншими ділянками трубопроводу, які є анодними. На останніх відбувається окиснення заліза за рівнянням (9.14), тобто електрохімічне руйнування трубопроводу. У трубопроводі електричний заряд переноситься електронами, які із-за наявності різниці потенціалів напрямлено рухаються від анодної ділянки до катодної. З анодної ділянки трубопроводу електричний струм виходить у вологий ґрунт, де він уявляє собою потік катіонів Fe^{2+} . Далі катіони напрямлено рухаються до катоду „електролізера” (ділянки рейки, що з'єднана з негативним полюсом джерела струму) і відновлюються, що призводить до нарощування рейки.

З вищевикладеного зрозуміло, що блукаючий струм відгалужується від електричної лінії електротранспорту у виді потоку іонів у вологому ґрунті. У

металевій конструкції, що знаходиться в ґрунті, змінюється носій електричного заряду. Блукаючий струм у неї уявляє собою потік електронів. При виході струму з металеві конструкції у вологий ґрунт знову відбувається зміна носія електричного заряду. На відрізку руху від металеві конструкції до електричної лінії електротранспорту блукаючий струм – це потік іонів у вологому ґрунті. Досягаючи лінії він перетворюється на потік електронів.

9.8. Електрохімічні методи захисту від корозії

Кінетична теорія корозії дозволила розробити електрохімічні методи захисту металів від корозії. Ці методи засновані на зміні електрохімічних властивостей металу під дією електричного струму, який викликає його катодну або анодну поляризації.

Катодний захист металу досягається шляхом з'єднання металеві конструкції, яка захищається, з негативним полюсом зовнішнього джерела

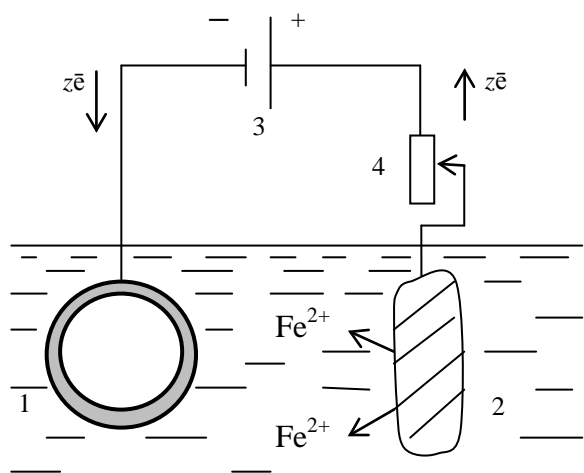


Рис. 9.16 Схема катодного захисту підземного трубопроводу: 1 – трубопровід; 2 – залізний анод (металевий лом); 3 – джерело постійного струму; 4 – реостат

постійного струму (рис. 9.16) й складається в зміні потенціалу металу (в порівнянні з корозійним) у бік менших значень. Катодна реакція відновлення деполаризатора перебігає на металеві конструкції із-за наявності на ній надлишку електронів, а окисненню буде піддаватися допоміжний анод (металевий лом).

З рис. 9.17 видно, що катодна поляризація ($\varphi' < \varphi_{кор.}$) сприяє зменшенню швидкості анодної реакції j_A й збільшенню швидкості катодної реакції j'_K у порівнянні зі швидкістю корозії $j_{кор.}$. Зовнішній струм j , необхідний для зміни потенціалу до значення φ' , уявляє собою різницю між катодним і анодним струмами ($j'_K - j_A$). Зі збільшенням зовнішнього струму потенціал металу зменшується й швидкість корозії безупинно падає. Коли потенціал металу, який кородує, досягне значення

рівноважного потенціалу анодного процесу, швидкість корозії буде дорівнювати нулю. Густина струму, що забезпечує повний захист металу, називається *захисним струмом* ($j_{\text{зах.}}$). Величина захисного струму не залежить від особливостей перебігу анодної реакції, зокрема, від величини поляризації, яка її супроводжує, а цілком визначається катодною поляризаційною кривою.

При *протекторному захисті* зміна потенціалу металу (в порівнянні з корозійним) у бік менших значень у порівнянні з потенціалом корозії досягається

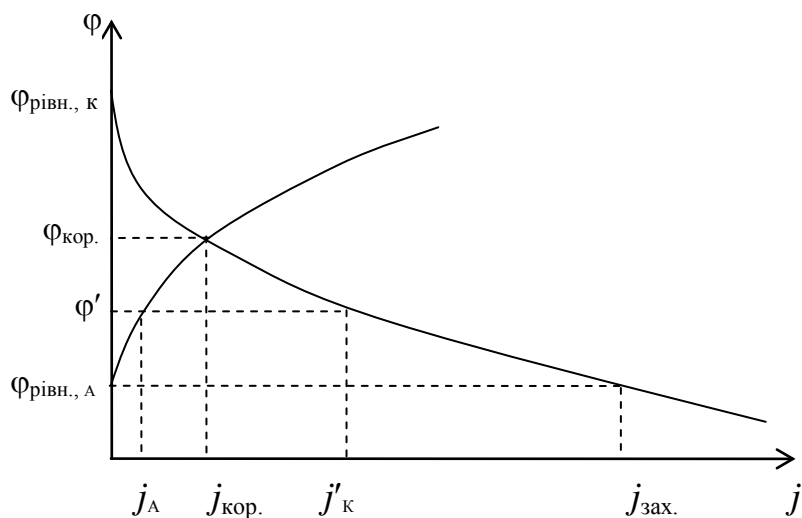


Рис. 9.17 Корозійна діаграма, яка ілюструє принцип катодного захисту

шляхом з'єднання металевої конструкції, яка захищається, з більш активним металом (протектором). До металевого виробу, що захищається від корозії, прикріплюється брусок з більш активного металу (протектор), наприклад, до залізного виробу – брусок цинку (рис. 9.18). Цинк прискорено

окиснюється, захищаючи виріб, на якому перебігає відновлення деполіаризатора. Електрони, необхідні для відновлення, надходять на залізо із цинку. Коли брусок цинку буде витрачений, його замінюють новим.

Катодний і протекторний захисти металевих конструкцій ефективні при ґрунтовій і морській корозії.

Анодний захист металу має місце при зміні його потенціалу в бік більших значень (у порівнянні з корозійним), тобто при анодній поляризації, яка досягається або під дією сильного окисника, введеного в розчин електроліту

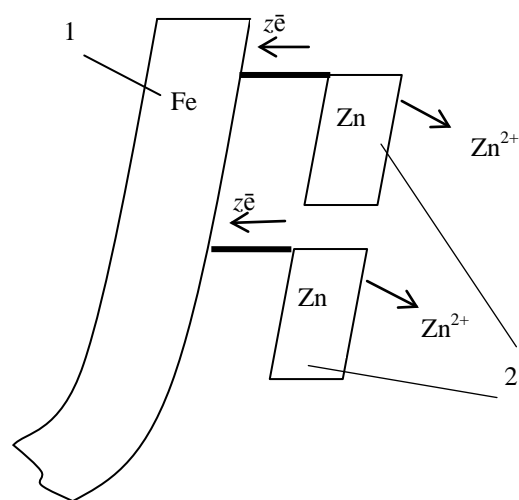


Рис. 9.18 Схема протекторного захисту корпусу теплохода: 1 – сталевий корпус; 2 – цинковий протектор

($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-}), або підключенням до позитивного полюса зовнішнього джерела струму.

Цей порівняно новий метод застосовується лише для металів і сплавів, здатних пасивуватися при збільшенні їх потенціалу. Під пасивністю металів розуміють здатність їх переходити в такий стан, у якому вони перестають брати участь у процесах, що термодинамічно для них можливі, наприклад, у процесі окиснення. Саме наявність стану пасивності в таких металів, як залізо, алюміній, хром, титан та інші, забезпечує їх використання в якості конструкційних матеріалів. Виразно явище пасивації виявляється на поляризаційних кривих у координатах «потенціал металу – густина струму» (рис. 9.19).

При зсуві рівноважного потенціалу металу, що здатний пасивуватися, у бік більших значень спостерігається зростання швидкості розчинення металу у вигляді

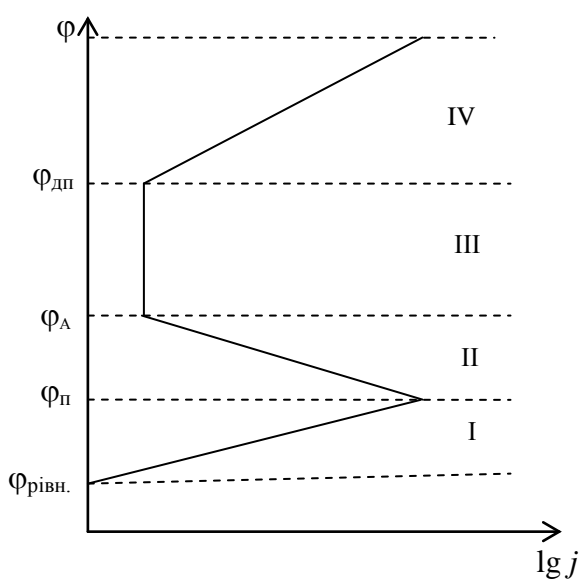


Рис. 9.19. Поляризаційна крива анодного розчинення металу, який здатний пасивуватися

звичайних для нього іонів $\text{Me} - z\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{z+}$ (активна область I).

При подальшій поляризації густина струму різко падає, що вказує на раптове сповільнення процесу окиснення (перехідна область II). Потенціал $\phi_{\text{п}}$ називається потенціалом початку пасивації.

У досить широкому інтервалі потенціалів густина струму, а, отже, і швидкість розчинення, майже не змінюються, залишаючись дуже малими (область

пасивності III). При потенціалі $\phi_{\text{А}}$ метал уже пасивний. Однак навіть незначне його відхилення в сторону менших значень порушує пасивний стан. Метал починає активуватися. Тому цей потенціал називають потенціалом активації або потенціалом Фладе (за іменем німецького вченого, що виявив його існування).

Подальший зсув потенціалу в бік більших значень може привести до нового підйому густини струму, і виходить, до збільшення швидкості розчинення. Ця зона

потенціалів називається *областю перепасивації* або *транспасивності* (область IV). Для неї характерне розчинення металу у вигляді іонів з більш високим зарядом, чим при його розчиненні в активному стані. Потенціал $\varphi_{\text{дп}}$, при якому метал з області пасивного стану переходить в область транспасивності, називається *потенціалом депасивації*.

Використовують цей метод для захисту металевих конструкцій від корозії в дуже агресивних середовищах.

9.9. Металеві захисні покриття й електрохімічні процеси, що перебігають при їх порушенні

Для захисту металів від корозії на їх поверхню наносять інші метали (методами цинкування, лудіння, нікелювання й ін.).

Захисна дія цих покриттів обумовлена, по-перше, механічною ізоляцією металу, що захищається, від навколишнього середовища за допомогою більш стійкого в даних умовах металу (механічна ізоляція діє тільки до порушення цілісності покриття), по-друге, зміною електрохімічних властивостей поверхні металу, що захищається (відбувається при порушенні цілісності покриття).

При порушенні цілісності покриття відповідно до теорії локальних елементів починає працювати корозійний елемент, у якому покриття може виконувати роль анода або катода. Саме звідси йдуть назви металевих покриттів (див. рис. 9.20): *анодні* (покриття більш активним металом, наприклад, оцинковане залізо) й *катодні* (покриття менш активним металом, наприклад, луджене залізо).

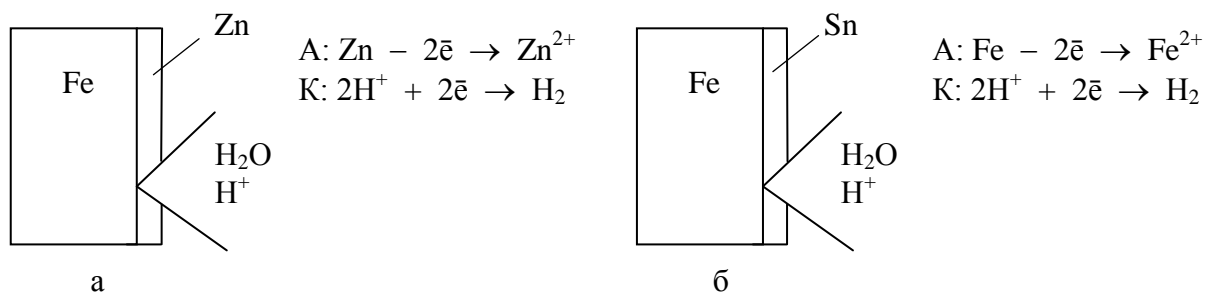


Рис. 9.20. Анодне (а) і катодне (б) покриття заліза та процеси, що перебігають на ньому при порушенні цілісності покриття у кислому середовищі

У випадку анодного покриття катодна поляризація металу, який захищається, приводить або до практично повного його захисту від корозії, або до часткового

(див. корозійні діаграми на рис. 9.11, 9.12, де Me I – покриття, Me II – метал, який захищається).

Катодне покриття викликає анодну поляризацію металу, що захищається. У результаті швидкість його корозії збільшується (рис. 9.11 і 9.12, де Me I – метал, що захищається, Me II – покриття).

Деякі металеві покриття (Zn, Sn, Pb), збільшуючи поляризацію катодної реакції, наприклад, відновлення іонів H^+ (табл. 6.1), знижують швидкість корозії (рис. 9.8 а).

Контрольні завдання

1. Які метали кородують з водневою деполяризацією в розчинах з рН 1, 3, 5, якщо $c(Me^{z+}) = 1$ моль/л, $p(H_2) = 101,3$ кПа? Привести приклади таких металів.

Відповідь: ті метали, що мають $\varphi^0 < (-0,059$ В); $\varphi^0 < (-0,177$ В); $\varphi^0 < (-0,295$ В)

2. Які метали кородують з кисневою деполяризацією в розчинах з рН 1, 3, 5, якщо $c(Me^{z+}) = 1$ моль/л, $p(O_2) = 101,3$ кПа? Привести приклади таких металів.

Відповідь: ті метали, що мають $\varphi^0 < (+1,169$ В); $\varphi^0 < (+1,051$ В); $\varphi^0 < (+0,933$ В)

3. Підтвердити розрахунком неможливість корозії міді в деаерованому водному розчині $CuCl_2$ з утворенням іонів Cu^{2+} і виділенням H_2 , якщо рН = 0, $c(Cu^{2+}) = 0,1$ моль/л, а $p(H_2) = 101,3$ кПа.

Відповідь: корозія міді неможлива через те, що $\varphi_{Cu^{2+}/Cu} > \varphi_{H^+/H_2}$,
 $\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = +0,308$ В, $\varphi_{H^+/H_2} = 0$ В

4. Які процеси будуть перебігати при зануренні цинкової пластинки в розчин $Pb(NO_3)_2$? Обчислити співвідношення концентрацій іонів Zn^{2+} і Pb^{2+} , при якому в системі встановиться рівновага.

Відповідь: $c_{Zn^{2+}}/c_{Pb^{2+}} = 3,92 \cdot 10^{21}$

5. Підтвердити розрахунком неможливість корозії нікелю в деаерованому розчині з рН = 8 з утворенням водню і гідроксиду Нікелю (II), використовуючи добуток розчинності останнього.

Відповідь: нікель не буде кородувати, тому що $\varphi_{\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}} > \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$,

$$\varphi_{\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}} = -0,400 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,472 \text{ В}$$

6. Підтвердити розрахунком неможливість корозії срібла в деаерованому розчині NaCN, рН якого дорівнює 10, концентрації CN^- і $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ відповідно дорівнюють 0,316 і $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Стандартний ОВ-потенціал для електродного процесу $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$ дорівнює -0,31В.

Відповідь: срібло не буде кородувати, тому що $\varphi_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}} > \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$,

$$\varphi_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}} = -0,044 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,590 \text{ В}$$

7. До анодного чи катодного можна віднести мідне й хромове покриття кадмію? В якому випадку кородуватиме кадмій при порушенні цілісності покриття в деаерованому розбавленому розчині H_2SO_4 ? Привести рівняння електродних процесів у корозійних елементах, що виникають.

8. Привести схеми корозії контактуючих цинку й кобальту з кисневою деполяризацією в нейтральному й лужному середовищах. Які продукти корозії при цьому утворюються?

9. Яким металом – Al чи Pb – вигідніше покривати залізо для захисту від корозії? В якому випадку кородуватиме залізо при порушенні покриття у вологому повітрі? Привести рівняння електродних процесів.

10. Привести схему корозії сірого чавуна у вологому повітрі й у кислому середовищі (HCl). Анодними ділянками є кристали заліза, а катодними – кристали графіту.

10. ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Ми живемо у світі електрохімічних явищ. У тваринному та рослинному світі – це генерація й поширення імпульсів у нервових клітинах, енергетика клітини, поширення порушень у корі головного мозку, у серцевому м'язі, фотосинтез, колірний зір, які мають електрохімічну природу. Електрохімічні явища в живій природі вивчаються біоелектрохімією – наукою, що швидко розвивається.

Але в сучасній науці більш вивчені електрохімічні явища в неживій природі й, оскільки електрохімія завжди мала й має практичний характер, створені електрохімічні технології й електрохімічні виробництва, які охоплюють майже всі сфери матеріального виробництва. Впровадження електрохімічних технологій веде до зміни відношення людини до природи шляхом зменшення витрат сировини (тобто потреб у природних ресурсах) і енерговитрат, підвищенню якості виробництва й зменшенню його вартості.

10.1. Електрохімія й енергетика

У наш час перед енергетикою виникли складні проблеми, обумовлені в першу чергу перспективою виснаження ресурсів природного палива. Серед нових напрямків енергетики важливе місце займає електрохімічна енергетика, яка вирішує завдання отримання електричної енергії електрохімічним методом, тобто через електрохімічні реакції. При їх перебігу відбувається безпосереднє перетворення хімічної енергії природних або синтезованих видів палива в електричну енергію. Актуальність проблеми, що розв'язується, очевидна, якщо врахувати, що сьогодні близько 90% всієї корисної енергії (електричної й механічної) отримують із теплової енергії природного палива, середній коефіцієнт перетворення якої в енергоустановках не перевищує 25%. У сучасних хімічних джерелах струму (ХДС) коефіцієнт корисної дії безпосереднього перетворення хімічної енергії в електричну в 2 – 3 рази більше зазначеного та становить 50 – 80%.

До певного часу ХДС в основному задовольняли запити малої енергетики, тобто служили автономним живленням для радіо - і телефонного зв'язку, електронної апаратури, на транспорті, в авіаційній, ракетній, космічній, медичній,

побутовій техніці. У наш час розробляються три основних напрямки впровадження електрохімічної енергетики у велику енергетику.

Перший напрямок – це великомасштабне безпосереднє перетворення енергії природного палива (або продуктів його переробки) в електричну енергію за допомогою паливних елементів (ПЕ).

ПЕ – це хімічне джерело струму, у якому електроенергія утворюється в результаті перебігу електрохімічної реакції між відновником (паливом) і окисником, які безупинно подаються до електродів ззовні. Відновником у ПЕ в основному є водень, окисником – кисень повітря.

Сукупність батареї паливних елементів і допоміжних систем (зберігання, обробки й підвода палива й окисника, відводу продуктів, підтримки й регулювання температури в елементах, перетворення струму й напруги) складають електрохімічну енергоустановку (ЕЕУ), а сукупність останніх – електрохімічну електростанцію (ЕЕС). Побудовано й випробувано ЕЕУ й ЕЕС потужністю від 40 кВт до 11 МВт.

Важливе достоїнство ЕЕУ й ЕЕС полягає в тому, що в основі їх побудови лежить принцип модульності. Модуль, тобто набір ПЕ, можна зробити будь-якого розміру, а, значить, і будь-якої потужності – залежно від потреби. ЕЕУ й ЕЕС займають набагато меншу територію, ніж традиційні теплоелектростанції, що важливо в умовах стрімко зростаючого населення планети. Перевагою їх є також малий вплив на навколишнє середовище через зменшення викиду шкідливих речовин, безшумності, малій потребі або відсутності потреби в охолоджуючій і технологічній воді.

У широких масштабах до розробки ЕЕУ й ЕЕС для великомасштабної генерації й акумулювання електричної енергії приступили в 80-х роках ХХ століття. Перше покоління ЕЕУ й ЕЕС базувалося на низько - ($t < 150$ °С) і середньотемпературних ($t = 150 - 250$ °С) ПЕ з розчинами кислот і лугів у ролі електролітів. Друге покоління базується на високотемпературних ПЕ (550 – 1000 °С) з розплавленим карбонатним електролітом, третє – на високотемпературних ПЕ з твердим оксидним електролітом. Паливом у них, крім водню, можуть бути чадний

газ і метан. В якості твердооксидних електролітів використовується кераміка на основі оксидів Цирконію й Ітрію з товщиною шару меншою за 0,5 мм. Твердооксидні електроліти усувають такий недолік карбонатних, як корозійну активність розплавлених солей, у ПЕ з ними відсутні витоки і втрати електроліту.

Другий напрямок використання хімічних джерел струму у великій енергетиці – вирівнювання добового або сезонного графіка навантажень електростанцій шляхом тимчасового накопичення енергії в електрохімічних станціях, що акумулюють енергію (ЕАС), і наступного використання електроенергії. В електрохімічному акумуляторі (ЕА) під впливом зовнішнього джерела електричного струму накопичується хімічна енергія (у виді хімічних речовин), яку можна надалі перетворити в електричну.

Запропоновано варіант вирівнювання графіка навантажень в енергосистемах за допомогою електролізу води. Під час провалу графіка навантаження (різкого зниження потреби в електроенергії) в електролізній установці генерується водень і кисень, які заповнюють газосховище. Під час зростання потреби в електроенергії ЕЕУ (батарея воднево-кисневих ПЕ) генерує електроенергію. В області електролізу води досягнуті істотні успіхи: удосконалені лужні електролізери, створені нові (твердополімерні й високотемпературні твердооксидні) електролізери. У них питома витрата електричної енергії на отримання водню знижена в 1,4 – 2 рази.

За останні 20 років створені герметичні свинцеві акумулятори, що не обслуговуються й вимагають малого догляду. Збільшено ресурс деяких ЕА в 1,5 – 2 рази, почалося виробництво нікель-водневих і нікель-цинкових ЕА, підготовлені до виробництва сірчано-натрієві й галогено-цинкові ЕА. Запропоновано й активно вивчаються нові ЕА: з твердими, розплавленими й неводними електролітами, літійовими й полімерними електродами.

Третій напрямок використання електрохімічної енергетики у великій енергетиці – це реалізація термоелектрохімічних циклів, які дозволяють перетворити теплову енергію в електричну без допомоги теплових машин. Прикладом найпростішого термоелектрохімічного циклу може бути цикл з

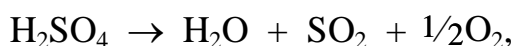
застосуванням хлоридів міді. При високій температурі (вище 500 °С) хлорид Купруму (II) дисоціює з поглинанням тепла на хлорид Купруму (I) і хлор:



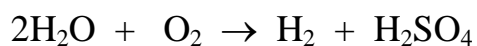
При більш низькій (наприклад, кімнатній) температурі реакція самочинно перебігає в зворотному напрямку й може бути використана в ПЕ для вироблення електроенергії.

Іншим варіантом є комбінування термохімічних і електрохімічних методів, що включають одну або декілька електрохімічних реакцій. Як приклад приведемо цикл фірми “Вестингауз”, що складається з двох стадій:

високотемпературної (1000 – 1100 К) хімічної:



низькотемпературної (350 К) електрохімічної:



У цьому випадку за рахунок теплової енергії отримують не електроенергію, а енергоємне паливо – водень.

Термоелектрохімічні цикли розраховані насамперед на утилізацію теплової енергії ядерних реакторів. Розрахункові витрати на отримання водню даним методом порівнянні з витратами на отримання його в традиційних електролізерах.

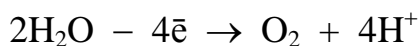
Розвиток електрохімічної енергетики висуває нову концепцію енергопостачання – «децентралізованого енергопостачання» розосереджених споживачів електричної енергії. З'являється можливість створення поряд із централізованими системами енергопостачання систем з великою кількістю відносно малопотужних локальних пристроїв, що генерують та акумулюють енергію.

10.2. Електрохімія й металургія

Електролізом розчинів солей одержують мідь, цинк, кадмій, нікель, кобальт і інші метали. На катоді відбувається відновлення катіонів металів з розчинів (їх одержують у результаті фізичної й хімічної обробки руд):

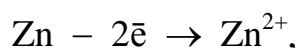


У цих процесах використовують нерозчинні аноди, на яких, звичайно, виділяється кисень:

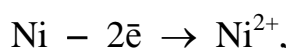


Метод електролізу використовують для рафінування (очищення металів): міді, срібла, золота, свинцю, олова й ін. Анодом при рафінуванні служить метал, що очищується. На аноді розчиняються основний метал і домішки, ОВ-потенціали яких менші за ОВ-потенціал основного металу. Домішки, що мають більший ОВ-потенціал, не розчиняються й падають з анода у виді шламу. На катоді в першу чергу виділяється метал, що має найбільший ОВ-потенціал. ОВ-потенціали міді, срібла, свинцю й олова більші, ніж ОВ-потенціали металів-домішок, тому кожний із цих металів виділяється на катоді, а домішки залишаються в розчині. При малій концентрації домішок їх ОВ-потенціали відповідно до рівняння Нернста зсовуються в бік менших значень, що сприяє переважному виділенню на катоді основного металу.

Розглянемо, наприклад, рафінування чорнового нікелю, що містить домішки цинку й міді й служить анодом у електролізері. На аноді в першу чергу розчиняється метал з меншим ОВ-потенціалом. Першим розчиняється цинк:



потім основний метал нікель:



оскільки $\Phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} < \Phi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ}$. Домішка міді, що має найбільший потенціал, не розчиняється й випадає в осад (шлам) у виді частинок металу. У розчині опиняються іони Zn^{2+} і Ni^{2+} , причому $c_{\text{Ni}^{2+}} > c_{\text{Zn}^{2+}}$, тому що цинк є домішкою.

На катоді в першу чергу осаджується метал з найбільшим ОВ-потенціалом, тобто чистий нікель, а в розчині залишаються іони Цинку, оскільки

$$\Phi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} > \Phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}.$$

Таким чином, у результаті рафінування чорнового нікелю основний метал нікель осаджується на катоді, мідь опиняється в шламі, а цинк переходить у розчин.

Електролізом розплавів сполук одержують алюміній, магній, натрій, літій, берилій, кальцій, а також сплави деяких металів.

10.3. Електрохімія й обчислювальна техніка та автоматика

Наприкінці 50-х років ХХ століття на стику автоматичної, електронної й електрохімії виникла нова галузь техніки хемітроніка. Вона розробляє «електрохімічні перетворювачі інформації», інакше хемітрони, – прилади, які здатні відігравати роль окремих елементів або навіть блоків у електронно-обчислювальних машинах і в системах автоматичного контролю й керування. Назва «електрохімічні перетворювачі інформації» підкреслює, що в основу їх дії покладено явища й закономірності, що спостерігаються при перебігу електрохімічних процесів.

Головним елементом будь-якого хемітрона є електрохімічна система, що працює як електролітична комірка. У найпростішому виді вона уявляє собою посуд, заповнений розчином електроліту, у який погружено два електронних провідника, наприклад, дві металеві пластинки.

На цей час створені хемітрони різноманітного призначення: датчики температури, механічних і акустичних впливів, інтегратори, керовані опори, оптичні модулятори, випрямлячі й стабілізатори мікрострумів, нелінійні ємності, генератори коливань струму й напруги, індикатори відмови електронних схем, підсилювачі постійного струму й т.п. Ці прилади виконують функції випрямлення, підсилення й генерування електричних сигналів, виміру неелектричних величин і ін.

Специфічною особливістю хемітронів є те, що вони найбільш зручні для контролю за ходом процесів, які характеризуються порівняно низькими частотами (звичайно, нижче 1000 Гц), тобто процесів, у яких електронні й напівпровідникові прилади майже не застосовні. Така особливість хемітронів обумовлена тим, що в них перенос зарядів здійснюється іонами, тобто частинками зі значно більшими масою й інерційністю й, відповідно, з меншою швидкістю руху, у порівнянні з електронами й дірками – переносниками заряду в радіолампах і напівпровідниках.

За принципом дії електрохімічні перетворювачі інформації ділять на концентраційні або дифузійного типу (робота їх обумовлена зміною концентрації електроліту в приелектродних шарах розчину в порівнянні з його концентрацією в

об'ємі розчину, що приводить до виникнення дифузійних процесів), фазові (на основі електродних фазових перетворень), електрокінетичні (на основі електрокінетичних явищ) і комбіновані. На цей час створені сотні різноманітних хемітронів. Нижче будуть приведені тільки окремі приклади, які ілюструють принципи роботи хемітронів.

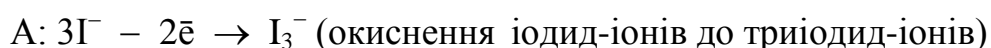
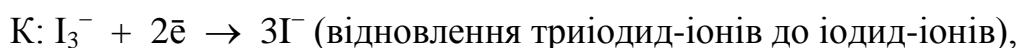
Концентраційні хемітрони. Хемітрон цього типу (їх більшість серед хемітронів) уявляє собою герметичну електролітичну комірку з двома інертними електродами, електронні провідники яких виготовлені з платини, заповнену розчином електроліту, який містить окиснену й відновлену форми ОВ-системи.

Величина струму, що протікає через концентраційний перетворювач, залежить від прикладеної напруги, концентрації електроліту й ін. При побудові концентраційних перетворювачів конкретного призначення використовується залежність величини струму від одного з перерахованих параметрів, а вплив інших прагнуть максимально зменшити. Так, наприклад, у концентраційних випрямлячах електричного струму використовується залежність струму від напруги, у концентраційних інтеграторах – залежність сили струму від концентрації електроліту.

Концентраційні випрямлячі електричного струму. Найпростішим хемітроном цього типу є електрохімічний діод, у якому використовується ОВ-система за участю триїодид-іонів I_3^- (окиснена форма) й іодид-іонів I^- (відновлена форма) – I_3^-/I^- . Розчин електроліту, що містить цю ОВ-систему, приготують із водного розчину іодиду Калію з добавкою невеликої кількості кристалічного іоду. У воді іодид Калію дисоціює на іони Калію й іодид-іони. У присутності іонів I^- іод існує, головним чином, у виді комплексного триїодид-іона:



При подачі напруги від зовнішнього джерела струму на електродах перебігають реакції:



Для забезпечення випрямних властивостей діода необхідне значне розходження в площах електродів, а також у концентраціях окисненої й відновленої форм ОВ-системи в розчині. Площа одного електрода й концентрація відновленої форми приблизно в 500 разів більша за площу другого електрода й концентрацію

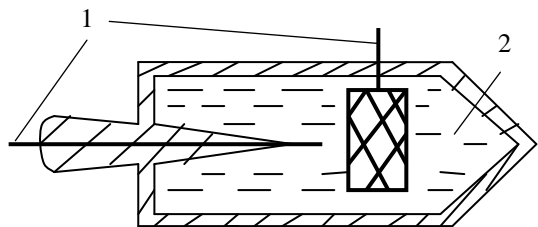


Рис. 10.1 Схема концентраційного випрямляча струму: 1 — електронні провідники (Pt), 2 — розчин електроліту

окисненої форми. Малий електрод уявляє собою дріт, робочою поверхнею якого є торець, а великий електрод циліндричної форми виготовляється із сітки (рис. 10.1).

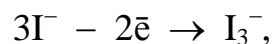
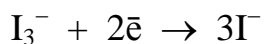
В умовах роботи концентраційного випрямляча сила струму на електродах пропорційна добутку площі електрода S й концентрації іонів, що розряджаються: $I = kSc_{Ox}$ або $I = kSc_{Red}$. При накладенні перемінного струму обидва електроди поперемінно відіграють роль катода й анода.

Якщо

великий електрод – катод (–)

малий електрод – анод (+)

і реакції на них



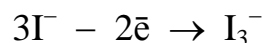
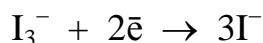
то електричний струм, що проходить через катод ($I = kS_K c_{Ox}$), – великий (добуток великої поверхні на малу концентрацію), і той, що проходить через анод ($I = kS_A c_{Red}$), – теж великий (добуток малої поверхні на велику концентрацію). При такій полярності електродів електричний струм через діод протікає.

При зворотному напрямі струму:

малий електрод – катод (–)

великий електрод – анод (+),

реакції на них



Електричний струм, що проходить через катод ($I = kS_K c_{Ox}$), – незначний (добуток малої поверхні на малу концентрацію), а той, що може проходити через анод ($I = kS_A c_{Red}$), – великий (добуток малої поверхні на велику концентрацію). При такій полярності електродів електричний струм через діод майже не протікає.

З вищевикладеного випливає, що ефект випрямлення перемінного струму виникає на малому електроді. При будь-якій полярності великого електрода струм на ньому великий, на малому ж електроді при одній полярності – великий, при іншій – незначний і тоді струм через діод майже не проходить.

Концентраційні інтегратори. Концентраційний випрямляч (електрохімічний діод) може виконувати роль інтегратора при невеликій конструктивній зміні – розміщенні між електродами (їх розміри в цьому випадку приблизно однакові) струмопровідної діафрагми, яка запобігає змішуванню розчинів. При проходженні струму через діод у анодному електроліті збільшується концентрація окисненої форми та зменшується концентрація відновленої форми, а в катодному – навпаки. За величиною зміни концентрації частинок можна розрахувати кількість електрики, що пройшла через розчин.

Розглянемо роботу концентраційного інтегратора – лічильника кількості електрики, у якому, як і в концентраційному випрямлячі, використовується ОВ-

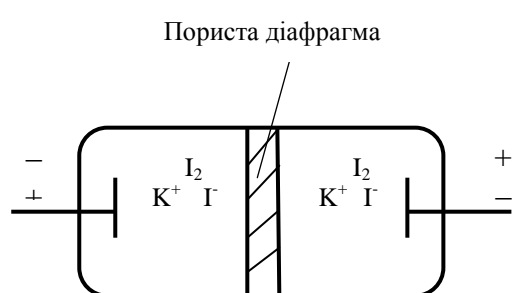
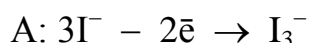
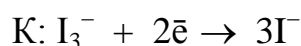


Рис. 10.2 Схема концентраційного інтегратора

система I_3^-/Γ^- (рис. 10.2). При пропусканні електричного струму через комірку на електродах перебігають реакції за рівняннями:



У результаті електродних реакцій збільшується концентрація іонів Γ^- в анодному електроліті й I_3^- в катодному. Зміну концентрації іонів Γ^- й I_3^- можна визначити різними способами. Найчастіше використовується фотоколориметричний метод і метод виміру електрорушійної сили (ЕРС). Перший – заснований на вимірі інтенсивності кольору розчину в одному з відділень комірки за допомогою фотоколориметра (розчин KI_3 забарвлений, а KI – безбарвний). За другим методом вимірюють ЕРС комірки й за рівнянням Нернста розраховують зміну концентрацій Γ^- й I_3^- .

Фазові хемітрони. Електродні процеси часто зв'язані з фазовими перетвореннями. Поява та зникнення фаз різко змінюють важливі фізико-хімічні

властивості електрохімічної комірки: маса, електричний опір електродів, електродні потенціали й ін. У результаті появи (зникнення) фаз різко змінюються важливі фізико-хімічні властивості електрохімічної комірки – маса електродів, їх електричний опір, електродні потенціали й ін. Ці зміни властивостей у ході фазових перетворень використовуються у фазових інтеграторах, керованих опорах і інших фазових хемітронах.

Фазові інтегратори. Принцип дії фазового інтегратора полягає в тому, що метал з одного електрода переноситься на другий електрод. За законом Фарадея можна розрахувати кількість електрики, яка пройшла крізь розчин електроліту, тобто інтегрувати вхідний електричний сигнал за часом. Це можливо, якщо електродні процеси протікають зі 100% виходом за струмом, а маса перенесеного металу може бути визначена.

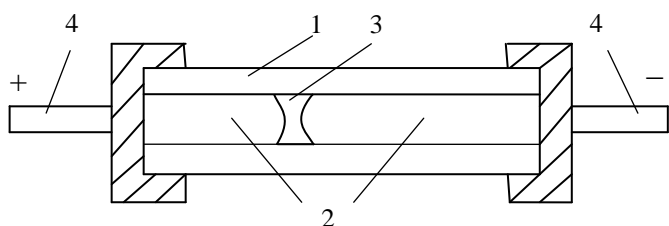
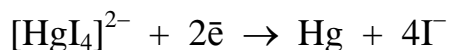


Рис. 10.3 Схема фазового інтегратора (кулонметра): 1 – скляний капіляр, 2 – стовпчики ртуті, 3 – розчин електроліту, 4 – класу (рис. 10.3). Ртутний інтегратор уявляє собою скляний капіляр, заповнений двома стовпчиками ртуті, які розділені краплею розчину електроліту – комплексної солі $K_2[HgI_4]$. Струмівідводами служать нікелеві дроти, які вставлені в капіляр.

При проходженні через РКК електричного струму на електродах приладу відбуваються електродні реакції. На аноді окиснюється ртуть, утворюючи комплексний іон $[HgI_4]^{2-}$:



на катоді відновлюється комплексний іон $[HgI_4]^{2-}$ до металевої ртуті:



Найпростішим за конструкцією з фазових інтеграторів є ртутно-капілярний кулонметр (РКК) або лічильник часу, який одержав найбільш широке застосування з хемітронів цього класу (рис. 10.3). Ртутний інтегратор уявляє собою скляний капіляр,

У результаті перебігу електродних реакцій концентрація електроліту зберігається незмінною, а ртуть переноситься з анода на катод. Це приводить до переміщення краплі розчину електроліту по довжині скляного капіляра. Величина зсуву відраховується по правому або лівому меніску й пропорційна кількості електрики, що пройшла через розчин електроліту, і часу проходження електрики.

Широкий діапазон часу інтегрування (від 10^2 до 10^7 с) з безперервним або дискретним зчитуванням показань, а також сили струму (від 10^{-9} до 10^4 А), що інтегрується, і властивість зберігати інтеграл кілька років без додаткового підведення енергії дає РКК істотні переваги перед електромеханічними й електронними функціональними аналогами.

Хемітрон „керований опір”. Цей хемітрон уявляє собою електролітичну комірку з двома електродами, один з яких називається керуючим електродом, а другий – керованим. Керуючий електрод виготовляється з металу, який здатний окиснюватися на аноді й в виді іонів переходити в розчин, а керований – з інертного металу (платини, родію й ін.). Комірка заповнена розчином електроліту, який містить іони металу керуючого електроду. При пропусканні електричного струму метал переноситься з керуючого електрода на керований, у результаті чого змінюється маса керованого електрода, а, значить, і його електричний опір, який залежить від товщини осадженого металу. Вимірюючи опір керованого електрода (без вилучення його з електричного ланцюга), можна визначати кількість електрики, що пройшла через розчин. Будучи інтегратором електричного сигналу, керований опір може тривалий час зберігати інформацію, тобто виконувати функцію мемістора (комірки пам'яті).

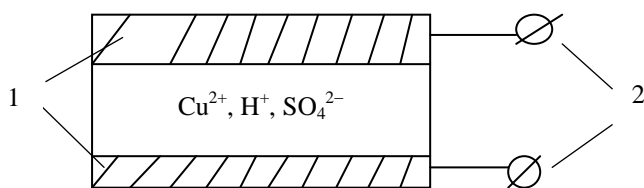
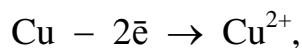


Рис. 10.4 Схема хемітронного „керований опір”: 1 – шари осадженої міді на електродах; 2 – клеми джерела постійного струму

Електролітична комірка заповнюється розчином CuSO_4 , якщо керуючий електрод виготовляється з міді (рис. 10.4). Для підвищення електропровідності розчину до нього додають H_2SO_4 . При проходженні

електричного струму через комірку на керуючому електроді (аноді) відбувається окиснення міді:



катіони Купруму переходять в розчин. На керованому електроді (катоді) – відновлення іонів Купруму:



й осадження міді на ньому. Товщина шару міді на керованому електроді зростає, а опір його зменшується.

Електрокінетичні хемітрони. Ці хемітрони служать для перетворення неелектричних величин в електричні. Робота їх заснована на електрокінетичних явищах, які відбивають зв'язок, що існує між відносним рухом двох фаз (найчастіше рідкої й твердої) й електричними властивостями межі їх поділу. Одним з тих явищ, що лежать в основі роботи електрокінетичних хемітронів, є потенціал течії.

Потенціал течії – це поява різниці потенціалів між точками, що знаходяться в різних ділянках рідини в напрямі її течії відносно твердого тіла (капіляр, пористе тіло).

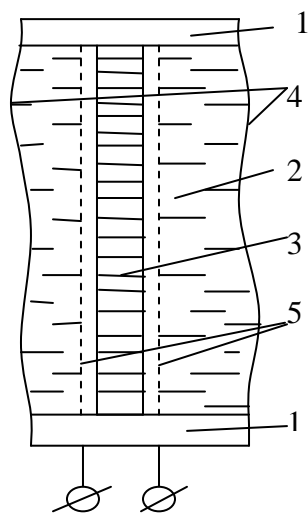


Рис.10.5
Схема електрокінетичного хемітрона (датчика тиску): 1 – торцеві сторони комірки, 2 – полярна рідина, 3 – пориста діафрагма, 4 – пружні мембрани, 5 – сітчасті електроди

Найбільш розробленими електрокінетичними хемітронами, що використовують потенціал течії, є датчики тиску й прискорення. Конструкція датчика тиску забезпечує перетворення тиску, який вимірюється, у рух потоку рідини через пористе тіло, що приводить до виникнення потенціалу течії.

До торцевих сторін електролітичної комірки, заповненої полярною рідиною й розділеної на два відділення пористою діафрагмою, прикріплені пружні мембрани (рис. 10.5). По обидві сторони від діафрагми розташовані сітчасті електроди. При відсутності зовнішнього механічного впливу різниця потенціалів між вимірювальними електродами дорівнює нулю. При подачі механічного сигналу на пружні

мембрани, наприклад, при наданні тиску, рідина перетікає через пористу діафрагму. При цьому між електродами виникає різниця потенціалів, що може бути виміряна приладом, включеним у зовнішній ланцюг.

Механізм роботи хемітронів багато в чому подібний електрохімічному механізму сприйняття, перетворення й зберігання інформації в найбільш складних системах живих організмів. Один з найцікавіших напрямків хемотроніки – розробка хемітронного варіанта нейростора, тобто моделі нейрона.

Одним з перспективних напрямків використання хемітронів є їх застосування в кібернетиці для зберігання записаної інформації й зчитування записаної величини в процесі запису. Ці функції можуть виконувати керована ємність, керований опір, модулятор світла, дискретний інтегратор.

10.4. Електрохімія й машинобудування

У сучасному виробництві на металообробних та машинобудівних заводах в великих масштабах застосовуються електрохімічні методи обробки металів, насамперед, процеси нанесення покриттів, що надають виробам захисні й функціональні властивості. Процес нанесення на поверхню металевого виробу шарів інших металів методом електролізу називається *гальваностегією*. Очищену деталь, що підлягає покриттю, занурюють у розчин солі того металу, яким її необхідно покрити, та приєднують до негативного полюса зовнішнього джерела постійного струму. При пропусканні струму на деталі осаджується шар захисного металу. Із численних гальванотехнічних процесів найважливішими є хромування, цинкування й нікелювання. Гальванопокриття дозволяють придати виробам декоративний вид, підвищити їх корозійну стійкість, зносостійкість, змінити в необхідному напрямку магнітні, електропровідні, фрикційні й інші фізико-механічні властивості.

Електрохімічним методом одержують також композиційні покриття, що уявляють собою металеві покриття, які містять включення металевих і неметалевих складових. Ці покриття поєднують у собі властивості металів або їх сплавів (пластичність, електро- і теплопровідність та ін.) і неметалів (висока твердість, зносостійкість, жароміцність та ін.), перевершують звичайні металеві покриття за твердістю, антифрикційністю, жаро- й корозійною стійкістю.

До електрохімічних методів обробки металів відноситься також *гальванопластика**. Це процес виготовлення точної копії рельєфного предмету методом електролізу. Наприклад, на алюмінієву форму предмету (катод) електроосаджують шар міді необхідної товщини, потім алюміній розчиняють у хлороводневій кислоті або в розчині лугу, з якими мідь не реагує. Отримують копію рельєфного предмету.

Методом гальванопластики виготовляють матриці для пресування різних виробів, печатні радіотехнічні схеми, типографські кліше.

Сучасна техніка, особливо авіаційна й космічна, потребує створення нових конструкційних матеріалів – надлегких і надміцних, корозійностійких і жароміцних, твердих і пластичних, пружних і грузлих. Механічна технологія обробки таких матеріалів за допомогою різців, фрез, свердлів виявилася неспроможною, тому що немає такого матеріалу, яким можна різати, обробляти надтверді металеві сплави, металокераміку, напівпровідники або карбіди деяких металів. Для їх обробки в останні десятиліття ХХ століття почали використовувати електрохімічну технологію, яка заснована на використанні електролізного розчинення металу. Суть електрохімічної обробки (ЕХО) металів полягає в анодному розчиненні металу виробу (при поверхневій обробці) або заготівлі (при розмірній обробці), поміщених в електролітичну ванну як анод, з метою полірування поверхні або придання необхідних розмірів і форми відповідно.

При поверхневій ЕХО метал знімається з усієї поверхні виробу на відміну від механічного полірування, де знімаються тільки найбільш виступаючі частини. ЕХО дозволяє одержати поверхні досить малої шорсткості при відсутності будь-яких змін у структурі матеріалу, який оброблюється. Вироби, що підверглися електрохімічному поліруванню, корозійно більш стійкі.

В основу розмірної ЕХО положено залежність швидкості анодного розчинення металу від відстані між електродами: чим вона менша, тим інтенсивніше відбувається розчинення. При зближенні електродів поверхня анода-заготівлі в

* Відкриття гальванопластики, яке відбулося в тридцятих роках ХІХ століття, належить російському академіку Б.С. Якобі.

точності повторює поверхню катода-інструмента, що має задану геометричну форму для формоутворення виробу й обробляє заготовку (рис. 10.6). Продукти розчинення металу видаляються потоком розчину електроліту, що подається через порожній

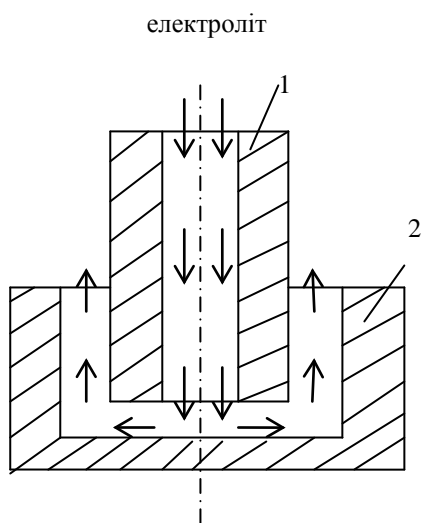


Рис. 10.6 Розмірна електрохімічна обробка металів: 1 – порожній катод-інструмент; 2 – анод-заготівля

катод у простір між електродами. Особливістю розмірної ЕХО є можливість складного формоутворення виробу з використанням найпростіших схем руху катода-інструмента й анода-заготівлі.

ЕХО металів не вимагає високих тисків і температур, устаткування зі спеціальних сталей. Вона застосовна до металевих матеріалів будь-якої міцності й будь-якої твердості, тому що функції дорогих інструментів, що ріжуть і шліфують, виконує електричне поле. Катод-інструмент, як носій цього поля, практично не зношується.

ЕХО металів використовується для отримання робочих профілів і лопаток турбін, отворів, у тому числі фасонних, складних порожнин у штампах, прес-формах, ливарних формах, а також при калібруванні шліцьових поверхонь, тавруванні, шліфуванні й поліруванні, розрізуванні деталей.

10.5. Електрохімія й корозійні процеси

Незважаючи на створення ряду нових конструкційних матеріалів метали й сплави (в першу чергу сплави на основі заліза) продовжують посідати перше місце в їх переліку. Цінність металів як конструкційних матеріалів зменшують корозійні процеси, яким вони піддаються при експлуатації й зберіганні. Для створення ефективних методів боротьби з корозією необхідне розуміння її механізмів. Одним з найважливіших досягнень науки про корозію металів став доказ електрохімічної природи цього явища (розд. 9). В електропровідних середовищах корозія перебігає за електрохімічним механізмом. Для пояснення корозії технічних металів запропонована теорія локальних елементів, чистих металів – кінетична теорія. У

рамках кінетичної теорії пояснені електрохімічні методи захисту від корозії: катодний, протекторний і анодний захисти.

10.6. Електрохімія й геологія

Електрохімічні процеси виникають при будь-якій міграції вод через гірські породи й ґрунти. Їх називають геоелектрохімічними процесами. У земній корі відомі локальні електричні поля – гальванічні, фільтраційні, дифузійно-адсорбційні й ін. Найбільш вивчені перші. Добре вивчені електрохімічні процеси в системах, що містять сульфідні руди, які мають електронну провідність. На межах їх із природними водами виникає різниця потенціалів, яка визначена дослідниками відносно стандартного водневого електрода. Сульфідні руди звичайно, містять кілька мінералів, що мають різні ОВ-потенціали. При контакті таких руд з природною водою утворюються мікрогальванічні пари, ЕДС яких досягає 0,3–0,4 В. На мінералі з меншим електродним потенціалом (аноді) окиснюється сульфід-іон до вільної сірки, а у воду переходять іони металів. На мінералі з більшим електродним потенціалом (катоді) відбувається відновлення металу й звільняються сульфід-іони. Такі процеси можливі в безкисневому середовищі, тобто глибше зони окиснювання сульфідних руд. У результаті електрохімічних процесів природна вода збагачується іонами металу з одного мінералу (анода). Аналіз природної води у верхніх шарах земної кори дозволяє виявляти рудні тіла, що глибоко залягають, у тому числі й ті, що не мають виходу на поверхню. У цьому полягає сутність одного з геоелектрохімічних методів пошуку й розвідки рудних родовищ.

10.7. Електрохімія й екологія

В останні роки визначилися три основні напрямки застосування електрохімічних методів для захисту навколишнього середовища від техногенного впливу:

- для очищення промислових стоків, міських стічних вод, повітря;
- впровадження більш “чистих” електрохімічних методів отримання різних речовин замість звичайних хімічних методів, створення замкнутих технологічних циклів;
- для визначення змісту шкідливих речовин у навколишньому середовищі.

Для очищення, поділу рідких відходів виробництв, опріснення солоних вод для господарсько-побутового споживання й потреб сільського господарства використовується метод *електродіалізу* – розділення катіонів і аніонів солі під дією електричного поля. У ході електродіалізу рідкі відходи розділяються на два потоки, один з яких може бути чистою водою або, принаймні, більш вільним від забруднень.

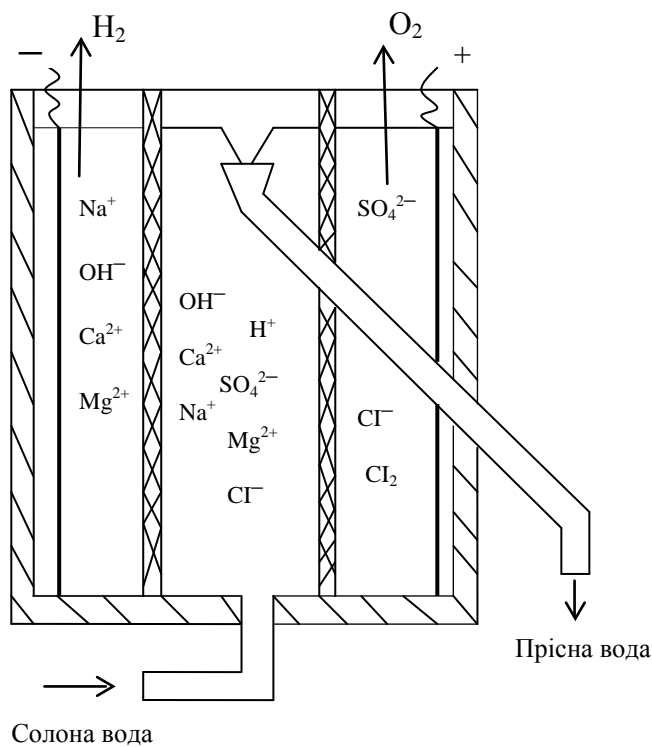
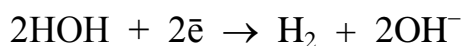


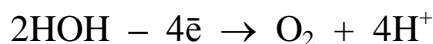
Рис. 10.7 Трикамерний діалізатор

Наприклад, опріснення солоні води шляхом електродіалізу здійснюється в трикамерному електролізері-діалізаторі (рис. 10.7). У середній простір його, відділений від катода й від анода перегородками (мембранами) заливають солону воду, а потім пропускають постійний струм. При цьому катіони металів (наприклад, Na^+ і Ca^{2+}) під дією електричного поля переміщуються до катода, проходячи крізь мембрану. Як слабкі окисники вони не відновлюються, відбувається їх накопичення в катодному електроліті.

На катоді ж відбувається відновлення води й підключення розчину



Хлорид- і сульфат-іони, що переміщуються через мембрану до анода, накопичуються в анодному електроліті. На аноді переважно окиснюється вода (через малу концентрацію хлорид-іонів):



Розчин біля анода підкисляється. У середньому просторі електродіалізатора концентрація солей знижується, тобто відбувається опріснення води. Солоняна вода подається знизу, а з верхньої частини середньої камери відводиться опріснена. Процес може бути безперервним, причому, чим повільніша швидкість подачі солоні води в електродіалізатор, тим менше солей залишається в опрісненій воді.

Застосування селективних іонітових мембран замість пористих діафрагм дає більший ефект опріснення, тому що іони проникають через мембрани не через наявність пор, а за рахунок обміну іонів з розчину з однаковими іонами самої мембрани.

Багатокамерний діалізатор розділений на ряд камер, що чергуються, аніонітовими (А) і катіонітовими (К) мембранами (рис. 10.8). Перші обмінюються з розчином аніонами, а другі – катіонами. Солоня вода подається в парні камери. Під дією електричного поля аніони переходять у ліві сусідні камери (до анода), а катіони – у праві (до катода). Таким чином, у парних камерах збирається опріснена вода, що безупинно відводиться з електродіалізатора, а в непарних утворюється розсіл, що теж безупинно відводиться. На електродах, розташованих тільки в крайніх камерах, відбувається електроліз води. У багатокамерному електродіалізаторі (100 – 200 камер) частка напруги, що витрачається на марний з погляду електродіалізу процес електролізу, знижується до 1-2% замість 60-70% у трьохкамерному. Таким чином, використання багатокамерних електродіалізаторів вирішує проблему зниження витрати електроенергії.

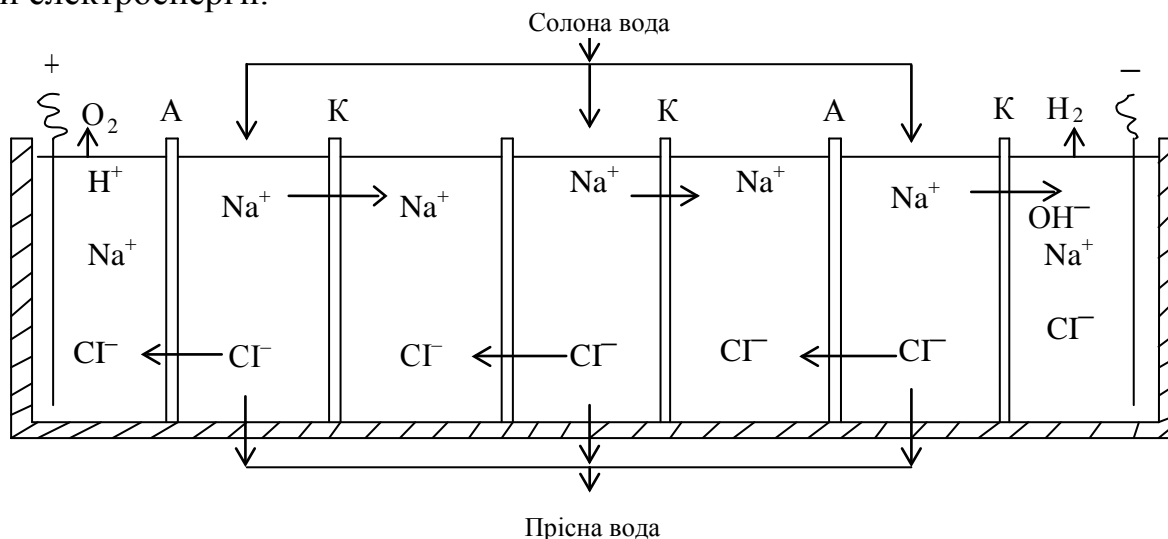


Рис. 10.8 Багатокамерний діалізатор

Ілюстрацією до другого напрямку застосування електрохімічних методів для захисту навколишнього середовища може бути сучасна технологія одержання алюмінію електролізом розплаву суміші криоліту й оксиду Алюмінію. Алюміній, як і інші метали, отримали б електролізом водних розчинів, якби це було можливим. Але з водних розчинів солей при електролізі на катоді виділяється водень, а не

алюміній. Тому необхідно було шукати інше, неводне середовище. Воно було знайдено – це розплав оксиду Алюмінію й солей. У результаті в цій технології чиста вода, що стає дефіцитом, не використовується.

У зв'язку із забрудненням атмосфери, водних басейнів і ґрунту викидами токсичних газоподібних речовин і промисловими стоками виникла необхідність створення методів хімічного контролю ступеня очищення відходів виробництва і вмісту шкідливих речовин у навколишньому середовищі.

На електрохімічних реакціях засновані наступні інструментальні методи контролю й аналізу: електрогравіметричний, полярографічний, вольтамперометричний, кулонометричний і потенціометричний. Ці методи мають багато достоїнств, таких як швидкість аналізу, висока чутливість, можливість одночасного визначення декількох компонентів, автоматизація й використання комп'ютерів для обробки результатів аналізу.

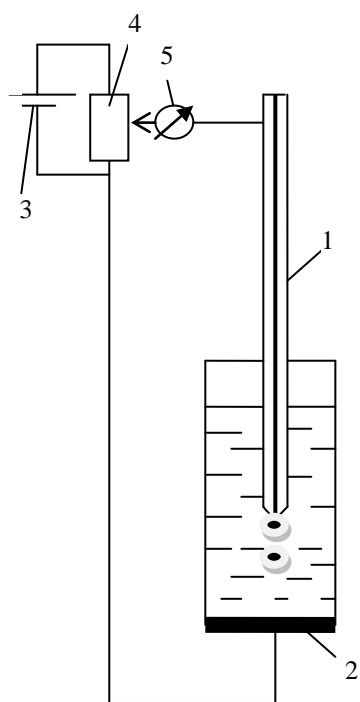


Рис. 10.9 Схема приладу для полярографічного аналізу: 1 – ртутний краплинний катод, 2 – анод, 3 – джерело постійного струму, 4 – реостат, 5 – гальванометр

Полярографічний аналіз*, наприклад, використовується для визначення природи й концентрації іонів металів методом електролізу. Його проводять у електролітичній комірці з двома електродами, один з яких має малу поверхню (мікроелектрод), а другий – велику. У ролі мікроелектрода використовують краплинний ртутний електрод, що уявляє собою скляний капіляр, з якого краплями витікає ртуть (рис. 10.9). Ртутні краплі на кінці капіляру служать катодом. Анодом є ртуть на дні посудини.

Полярографічний аналіз, наприклад, використовується для визначення природи й концентрації іонів металів методом електролізу. Його проводять у електролітичній комірці з двома електродами, один з яких має малу поверхню (мікроелектрод), а другий – велику. У ролі мікроелектрода використовують краплинний ртутний електрод, що

* Запропонований у 1922 році чеським ученим Я. Гейровським

уявляє собою скляний капіляр, з якого краплями витікає ртуть (рис. 10.9). Ртутні краплі на кінці капіляру служать катодом. Анодом є ртуть на днищі посудини.

Полярографічний аналіз заснований на використанні явища дифузійної поляризації. При пропусканні через електролітичну комірку постійного електричного струму на мікрокатоді будуть відновлюватися катіони металів, у результаті чого концентрація їх у приелектродному шарі розчину зменшується. Це обумовлює дифузію, тобто переміщення катіонів з об'єму розчину в приелектродний шар. На мікрокатоді густина струму, а значить і дифузійна поляризація, великі. Поляризацією великого електрода (на ньому густина струму мала) нехтують.

За ходом електролізу стежать одночасно по силі струму в ланцюзі й по прикладеній напрузі. Крива, що відображає зміну сили струму залежно від напруги,

називається *полярограмою* (рис. 10.10).

Пояснимо характер цієї залежності.

Спочатку при збільшенні напруги сила струму в електричному колі збільшується незначно до тих пір, поки не буде досягнуто потенціал розряду катіонів, що визначаються (ділянка $0 - A$ на поляризаційній кривій). З

цього моменту незначне підвищення напруги викликає різке зростання сили струму й

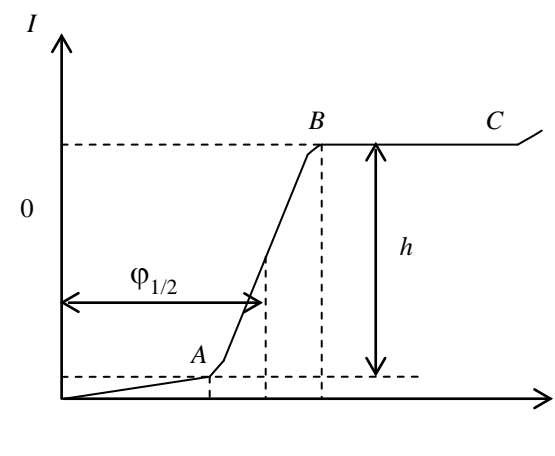


Рис. 10.10 Вольт-амперна крива: $\varphi_{1/2}$ – потенціал півхвилі, h – висота полярографічної хвилі

інтенсивне зменшення концентрації катіонів у приелектродному шарі. Крива різко піднімається вгору (ділянка $A - B$). Однак при досягненні деякої напруги швидкість відновлення катіонів настільки велика, що процес дифузії не забезпечує підходу до поверхні електрода достатньої кількості катіонів. З цього моменту всі іони, що дифундують до електрода, відновлюються, а швидкість електролізу визначається швидкістю дифузії. Через це подальше збільшення напруги не змінює силу струму (ділянка $B - C$).

Потенціал, який відповідає середині полярографічної кривої й відновленню половини катіонів, називається *потенціалом півхвилі*. Його можна визначити, якщо

відстань між точками A й B поділити навпіл і опустити перпендикуляр на вісь абсцис. Потенціал півхвилі залежить тільки від природи катіонів і тому, вимірявши його, можна визначити (по відповідним таблицям), які катіони знаходяться в розчині.

Коли концентрація катіонів біля мікрокатада близька до нуля, швидкість дифузії досягає максимального значення. Силу струму, при якій досягається повний розряд усіх іонів, що поступають у приелектродний шар за рахунок дифузії, називають *граничним* струмом. Величина його дорівнює висоті поляризаційної кривої (h) і пропорційна концентрації іонів, що визначаються.

Припустимо, що потрібно визначити вміст свинцю в повітрі полярографічним методом. У процесі аналізу деяка кількість повітря насосом прокачується через певний розчин з метою переведення в нього свинцю у виді катіонів. Цим розчином заповнюють електролітичну комірку, проводять електроліз при підвищенні напруги й отримують полярограму, з якої визначають концентрацію іонів.

Відносна діелектрична проникність розчинників (293 К)

<i>Назва розчинника</i>	<i>Формула розчинника</i>	ϵ
Вода	H_2O	80,1
Нітробензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	34,82
Спирт метиловий	CH_3OH	32,65
Спирт етиловий	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	24,3
Ацетон	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	20,5
Бензол	C_6H_6	2,28

Розчинність солей і гідроксидів у воді

(р - розчинна речовина; м - малорозчинна речовина; н - практично нерозчинна речовина; прочерк означає, що речовина або не існує, або розкладається водою)

Аніони	К а т і о н и																	
	Li ⁺	Na ⁺ K ⁺	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Cl ⁻	р	р	р	р	н	р	р	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р
Br ⁻	р	р	р	р	н	р	р	р	р	р	м	р	р	м	р	р	р	р
I ⁻	р	р	р	-	н	р	р	р	р	р	н	р	р	н	р	н	р	-
NO ₃ ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	-	р	р	-	р	р
CH ₃ COO ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	-	р	-	р	р	-
S ²⁻	р	р	р	н	н	-	р	р	р	н	н	-	н	н	-	н	н	-
SO ₃ ²⁻	р	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	-	-	н	-	н	н	-
SO ₄ ²⁻	р	р	р	р	м	р	м	н	н	р	-	р	р	н	р	р	р	р
CO ₃ ²⁻	р	р	р	-	н	н	н	н	н	н	-	-	-	н	-	н	н	-
SiO ₃ ²⁻	р	р	-	-	-	н	н	н	н	н	-	н	-	н	-	н	н	н
CrO ₄ ²⁻	р	р	р	н	н	р	м	м	н	н	н	-	-	н	р	н	-	-
PO ₄ ³⁻	н	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н
OH ⁻	р	р	р	н	-	н	м	м	р	н	-	н	н	н	н	н	н	н

**Константи дисоціації деяких слабких
електролітів у водних розчинах при 298 К**

Електроліт	K_D	Електроліт	K_D
<i>Кислоти</i>		H ₂ CO ₃ , I ступінь	$4,45 \cdot 10^{-7}$
HNO ₂	$4,00 \cdot 10^{-4}$	II ступінь	$4,69 \cdot 10^{-11}$
H ₃ BO ₃ , I ступінь	$5,80 \cdot 10^{-10}$	H ₂ CrO ₄ , I ступінь	$1,80 \cdot 10^{-1}$
H ₂ O	$1,80 \cdot 10^{-16}$	II ступінь	$3,20 \cdot 10^{-7}$
H ₂ SiO ₃ , I ступінь	$2,20 \cdot 10^{-10}$	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$
II ступінь	$1,60 \cdot 10^{-12}$	CH ₃ COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$
H ₃ AsO ₄ , I ступінь	$3,62 \cdot 10^{-3}$	НСЮ	$3,00 \cdot 10^{-8}$
II ступінь	$1,70 \cdot 10^{-7}$	<i>Основи</i>	
III ступінь	$2,95 \cdot 10^{-12}$	Al(OH) ₃ , I ступінь	$4,00 \cdot 10^{-13}$
H ₃ AsO ₃ , I ступінь	$5,80 \cdot 10^{-10}$	NH ₄ OH	$1,79 \cdot 10^{-5}$
II ступінь	$3,00 \cdot 10^{-14}$	Ba(OH) ₂ , II ступінь	$2,30 \cdot 10^{-1}$
H ₃ PO ₄ , I ступінь	$7,11 \cdot 10^{-3}$	Be(OH) ₂ , II ступінь	$5,00 \cdot 10^{-11}$
II ступінь	$6,23 \cdot 10^{-8}$	H ₂ O	$1,80 \cdot 10^{-16}$
III ступінь	$2,20 \cdot 10^{-13}$	Ca(OH) ₂ , II ступінь	$3,00 \cdot 10^{-2}$
HF	$7,40 \cdot 10^{-3}$	Cu(OH) ₂ , II ступінь	$7,90 \cdot 10^{-14}$
H ₂ SO ₃ , I ступінь	$1,30 \cdot 10^{-2}$	Sn(OH) ₂ , II ступінь	$1,00 \cdot 10^{-12}$
II ступінь	$6,00 \cdot 10^{-6}$	Pb(OH) ₂ , I ступінь	$9,60 \cdot 10^{-4}$
H ₂ S, I ступінь	$1,10 \cdot 10^{-7}$	II ступінь	$3,00 \cdot 10^{-8}$
II ступінь	$1,00 \cdot 10^{-14}$	AgOH	$1,10 \cdot 10^{-4}$
H ₃ CN	$4,90 \cdot 10^{-10}$	Zn(OH) ₂ , I ступінь	$4,40 \cdot 10^{-5}$
		II ступінь	$1,50 \cdot 10^{-9}$

**Добуток розчинності
малорозчинних речовин у воді при 298 К**

Речовина	ДР	Речовина	ДР
AgBr	$6,00 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) ₃	$3,80 \cdot 10^{-38}$
AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$	FeS	$3,70 \cdot 10^{-19}$
Ag ₂ CO ₃	$6,15 \cdot 10^{-12}$	HgS	$1,60 \cdot 10^{-52}$
AgJ	$1,50 \cdot 10^{-16}$	Li ₂ CO ₃	$3,98 \cdot 10^{-3}$
Ag ₃ PO ₄	$1,80 \cdot 10^{-18}$	MgCO ₃	$2,10 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ S	$5,70 \cdot 10^{-51}$	Mg(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ SO ₄	$7,70 \cdot 10^{-5}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,00 \cdot 10^{-13}$
Al(OH) ₃	$1,90 \cdot 10^{-33}$	MgS	$2,00 \cdot 10^{-15}$
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$	MnCO ₃	$5,05 \cdot 10^{-10}$
AuCl ₃	$3,20 \cdot 10^{-25}$	Mg(OH) ₂	$1,90 \cdot 10^{-13}$
AuJ ₃	$1,00 \cdot 10^{-46}$	MnS	$2,50 \cdot 10^{-10}$
BaCO ₃	$7,00 \cdot 10^{-9}$	Ni(OH) ₂	$2,00 \cdot 10^{-15}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$2,30 \cdot 10^{-10}$	NiS	$1,00 \cdot 10^{-24}$
BaCrO ₄	$6,03 \cdot 10^{-39}$	PbBr ₂	$9,10 \cdot 10^{-6}$
BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,70 \cdot 10^{-5}$
Be(OH) ₂	$6,30 \cdot 10^{-22}$	PbCO ₃	$1,50 \cdot 10^{-13}$
CaCO ₃	$4,80 \cdot 10^{-9}$	PbCrO ₄	$1,80 \cdot 10^{-14}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,00 \cdot 10^{-25}$	PbJ ₂	$8,00 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄	$6,10 \cdot 10^{-5}$	Pb(OH) ₂	$1,10 \cdot 10^{-20}$
CdCO ₃	$2,50 \cdot 10^{-14}$	PbS	$1,00 \cdot 10^{-27}$
Cd(OH) ₂	$7,90 \cdot 10^{-27}$	PbSO ₄	$8,00 \cdot 10^{-29}$
CdS	$2,20 \cdot 10^{-14}$	PtCl ₄	$1,60 \cdot 10^{-8}$
CuCO ₃	$2,36 \cdot 10^{-10}$	Sn(OH) ₂	$6,30 \cdot 10^{-27}$
Cu(OH) ₂	$1,70 \cdot 10^{-34}$	SnS	$1,00 \cdot 10^{-25}$
(CuOH) ₂ CO ₃	$5,60 \cdot 10^{-20}$	SrCO ₃	$9,42 \cdot 10^{-10}$
CuS	$4,00 \cdot 10^{-38}$	SrSO ₄	$2,80 \cdot 10^{-7}$
Cu ₂ S	$2,50 \cdot 10^{-48}$	ZnCO ₃	$6,00 \cdot 10^{-11}$
Fe(OH) ₂	$1,00 \cdot 10^{-15}$	Zn(OH) ₂	$7,10 \cdot 10^{-18}$

Стандартні ОВ-потенціали металевих електродів у водних розчинах при 298 К (Електрохімічний ряд напруг металів)

$\text{Me}^{z+}/\text{Me}^0$	$\varphi^\circ, \text{В}$	$\text{Me}^{z+}/\text{Me}^0$	$\varphi^\circ, \text{В}$
Li^+/Li	-3,045	Fe^{2+}/Fe	-0,440
Rb^+/Rb	-2,925	Cd^{2+}/Cd	-0,403
K^+/K	-2,924	Tl^+/Tl	-0,336
Cs^+/Cs	-2,923	Co^{2+}/Co	-0,277
Ba^{2+}/Ba	-2,905	Ni^{2+}/Ni	-0,250
Sr^{2+}/Sr	-2,888	Mo^{3+}/Mo	-0,200
Ca^{2+}/Ca	-2,866	Sn^{2+}/Sn	-0,136
Na^+/Na	-2,714	Pb^{2+}/Pb	-0,126
La^{3+}/La	-2,522	Fe^{3+}/Fe	-0,037
Mg^{2+}/Mg	-2,363	H^+/H_2	0,000
Sc^{3+}/Sc	-2,077	Bi^+/Bi	+0,215
Be^{2+}/Be	-1,847	Cu^{2+}/Cu	+0,337
Al^{3+}/Al	-1,663	Cu^+/Cu	+0,520
Ti^{2+}/Ti	-1,630	$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	+0,789
Mn^{2+}/Mn	-1,179	Ag^+/Ag	+0,799
V^{2+}/V	-1,175	Hg^{2+}/Hg	+0,852
Nb^{3+}/Nb	-1,1	Pd^{2+}/Pd	+0,987
Cr^{2+}/Cr	-0,913	Ir^{3+}/Ir	+1,15
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Pt^{2+}/Pt	+1,188
Cr^{3+}/Cr	-0,744	Au^{3+}/Au	+1,498
Ga^{3+}/Ga	-0,529	Au^+/Au	+1,692

**Стандартні ОВ-потенціали деяких
ОВ-систем у водних розчинах при 298 К**

Елемент	Електродний процес $ox + z\bar{e} \rightleftharpoons red$	$\varphi^0, \text{В}$
1	2	3
Al	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{H}_2\text{O}$	-2,35 -1,89*
Be	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Be} + 4\text{OH}^-$ $\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Be} + \text{H}_2\text{O}$	-2,62 -2,23*
Br	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,087
Cl	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,359
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	-1,07* +1,333
Cu	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,153
F	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,87
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	-0,46* +0,771
H	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (лужне середовище) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (нейтральне середовище) $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (кисле середовище)	-0,826 -0,413 [†] 0,000
Hg	$2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
I	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,536
Mg	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$	-2,28*
Mn	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$ (лужне середовище) $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1,14* +0,564 +0,60 +1,228 +1,507

* ОВ-потенціал електрода не є стандартним

† ОВ-потенціал водневого електрода у нейтральному середовищі не є стандартним

1	2	3
N	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,775
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,957
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	+1,116
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,246
Ni	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,30*
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ (лужне середовище)	+0,401
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ (нейтральне середовище)	+0,814**
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ (кисле середовище)	+1,228
Pb	$[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + 4\text{OH}^-$	-0,54
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,449
	$\text{Pb}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	+1,694
S	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{S} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,357
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,311
Sn	$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn} + 4\text{OH}^-$	-0,91
	$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,51*
	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,151
Zn	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,81*

** ОВ-потенціал кисневого електрода в нейтральному середовищі не є стандартним

**Константи в рівнянні Тафеля для реакції
катодного виділення водню на металах при 298 К.**

Метал	Кислі розчини		Лужні розчини	
	$-a$ при $\lg j = 1$ А/см ²	$-b$	$-a$ при $\lg j = 1$ А/см ²	$-b$
Pt	0,1	0,03	0,31	0,10
Pd	0,24	0,003	0,53	0,13
Hg	1,41	0,11	1,54	0,11
Pb	1,56	0,12	1,36	0,25
Zn	1,24	0,12	1,20	0,12
Ag	0,95	0,12	0,73	0,12
Cu	0,87	0,12	0,96	0,12
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11

ЛІТЕРАТУРА

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим. – технолог. спец. вузов. – 4 –е изд. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.
2. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. – Киев.: Техника, 1986. – 200 с.
3. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.
4. Байрамов В.М. Основы электрохимии: Учеб пособие для студ. высш. учеб. заведений /Под ред. В.В. Лунина. – М.: Издательский центр „Академия”, 2005. – 240 с.
5. Браун Т., Лемей Г.Ю. Химия – в центре наук.: В 2–х частях. Пер. с англ.,- М.: Мир, 1983. – 520 с.,ч. 2.
6. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов: Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1982. – 320 с.
7. Гомонай В.І., Гомонай О.В. Фізична хімія. Підручник. – Ужгород: ВАТ „Патент”, 2004. – 712 с.
8. Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г., Шаповал В.Н. Теоретические основы общей химии: Учеб. для студ. технических университетов и вузов /Под ред. А.И. Горбунова . – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. – 720 с.
9. Дасоян М.А. Химические источники тока. 2 – е изд. – Л.: Энергия, 1969. – 587 с.
10. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия: Учеб. для вузов. – М.: Металлургия, 1976. – 543 с.
11. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навч. посіб. – К.: Вища шк., 2005. – 639 с.
12. Коваленко В.С. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов. Учеб. пособие для машиностроит. вузов. – Киев.: Вища шк., 1975. – 234 с.
13. Коровин Н.В. Общая химия: Учеб. для технических направ. и спец. вузов. - М.: Высш. шк., 1998. - 559 с.
14. Коровин Н.В. Новые химические источники тока. – М.: Энергия, 1978. –

184 с.

15. Коровин Н.В. Химические источники тока и их применение // Электротехнический справочник, т. 2. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – С. 682 – 702.

16. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – 2-е изд.- Л.: Химия, 1984. – 272 с.

17. Кромптон Т. Первичные источники тока: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 328 с.

18. Кубасов В.Л., Зарецкий С.А. Основы электрохимии: Учебник для техникумов. – 2-е изд.- М.: Химия, 1985. –168 с.

19. Курс физической химии: Учеб. пособие для хим. спец. универс. / Под ред. Я.И. Герасимова. Т. 2. – 2 – е изд., - М.: Химия, 1973. – 623 с.

20. Левинсон В.С. Химические источники тока. – В кн.: Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. М.: ВИНТИ, 1975, т. 2 . – 256 с.

21. Новиков Г.И. Основы общей химии: Учеб пособие для химико-технолог. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1988. – 431 с.

22. Окислительно-восстановительные реакции. (Методические указания по общей химии для студентов всех специальностей, изучающих химию) /Сост. В.М. Виноградов, В.В. Приседский – Донецк: ДонНТУ, 2003. – 29 с.

23. Петрин Б.К. Химические источники тока с высокой энергоемкостью. Итоги науки и техники. Сер. Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. М.: ВИНТИ, 1986. Вып. 8. – 132 с.

24. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия: В двух книгах: кн. 1 – М.: Химия. – 1990. – 480 с.

25. Полумбрик О.М., Карнаухов О.І., Федоренко П.В. Окисно-відновні процеси: Навч. посіб. – К.: НУХТ, 2002. – 344 с.

26. Попилов Л.Я. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов: Справочник, - 2-е изд.,- М.: Машиностроение, 1982.- 399 с.

27. Приседский В.В., Виноградов В.М., Ожерельев Д.И., Семькин В.С. Курс общей химии в примерах (Учеб. пособие для студентов техн. вузов): В 2-х частях.

Ч.2. Киев.: ИСДО, 1996. – 226 с.

28. Приседський В.В., Максименко Н.М., Шейко С.Г., Волох Т.М. Методичні вказівки до практичних робіт з загальної хімії. – Донецьк: ДонНТУ, 2005. – 183 с.

29. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. 4-е изд. – Л.: Химия, 1974. – 567 с.

30. Справочник химика, том III. – Л.: Химия, 1964. – 1008 с.

31. Телегус В. С., Бодак О. І., Заречнюк О. С., Кінжибало В. В. Основи загальної хімії / За ред. В. С. Телегуса: Підручник. – Львів: Світ, 1998. – 424 с.

32. Трейер В.В. Электрохимические приборы. – М.: Сов. радио, 1978. – 88 с.

33. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для хим. и биол. спец. пед. ин-тов / Д.П. Добычин, Л.И. Каданер, В.В. Серпинский и др. – М.: Просвещение, 1986. – 463 с.

34. Физическая химия: Учеб. пособие для хим.-тех. спец. вузов /Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1982. – 687 с.

35. Физическая химия: Учеб. пособие для хим.-тех. спец. вузов /Под ред. А.Г. Стромберга. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.

36. Фиошин М.Я., Павлов В.В. Электролиз в неорганической химии. – М.: Наука, 1976.- 104 с.

37. Фролов В.В. Химия: Учеб. пособие для машиностроит. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1986. – 200 с.

38. Электрохимические преобразователи информации / В.С. Боровков, Б.М. Графов, А.А. Новиков, М.А. Новицкий, Л.А. Соколов. – М.: Наука, 1966. – 104 с.

39. Электрохимические преобразователи первичной информации /Под ред. Е.М. Добрынина, П.Д. Луковцева. – М.: Машиностроение, 1969. – 196 с.

40. Электрохимия (Учеб. пособие для изучения электрохимии в курсе общей химии) / Сост.: С.Г. Шейко, М.П. Михеева. – Донецк: ДонГТУ, 2000. – 69 с.

41. Эткинс П. Физическая химия: В 2-х томах. Т. 2. Пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 580 с.

ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК

- Авогадро А., 24, 27
Акімов Г.В., 159
Арреніус С., 11, 12, 13, 15, 19, 29, 33, 55, 103
Бертолле К.Л., 30, 31, 33
Б'єррум Н., 11, 19, 34, 41, 45
Вант-Гофф Я.Г., 12
Вольта А., 115
Гейровський Я., 219
Гесс Г.І., 15, 32
Гіббс Дж.У., 37, 38, 75, 76, 111, 120, 122, 123,
137, 138, 182
Грін М., 167
Гротгус Т., 11
Даніель Дж.Ф., 96, 107, 108, 109, 113, 114, 116,
125, 128
Де Ла Ріва, 159
Дебай П.Й.В., 11, 41, 42, 43, 44
Дурдін Я.В., 167
Ердей-Груз Т., 97
Каблуков І.О., 11, 13, 33
Каяндер М.М., 11
Кістяківський В.О., 11, 33
Клаузіус Р., 11
Колотиркін Я.М., 167
Кулон Ш.О., 16
Кольрауш Ф.В.Г., 54
Лекланше Ж., 133, 134
Ленц Р.Е., 11, 53
Льюїс Дж., 34, 35, 37, 41, 42
Менделєєв Д.І., 11, 13
Нернст В.Ф.Г., 16, 17, 65, 68, 69, 71, 72, 80, 117,
118, 119, 128, 166, 196
Онсагер Л., 11, 41, 44, 54
Оствальд В.Ф., 23, 25, 26, 55
Писаржевський Л.В., 59, 62
Полінг Л.К., 19
Пурбе , 5, 181
Рауль Ф.М., 28, 29
Рендалл М., 35, 42
Семенченко В.К., 45
Скорчеллетті В.В., 167
Тафель , 106, 179
Фарадей М., 11, 66, 90, 92, 93, 94, 97, 129, 162,
200
Фладе, 187
Фольмер М., 97
Фрумкін О.Н., 97, 167
Хюккель Е.А., 11, 41, 42, 43, 44
Шултін А.І., 167
Якобі Б.С., 96, 107, 108, 109, 113, 114, 116, 125,
128, 204

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- активність, 34, 35, 48
 - електроліту, 39, 40
 - коефіцієнт активності, 34, 35, 40
 - середня активність іонів, 39
 - середній коефіцієнт, 40
- анод, 10, 112
 - анодний струм, 98
 - нерозчинний(інертний), 150
 - розчинний (активний), 150, 153
- гальвані-потенціал, 109
 - рівноважний, 111
- гальванічний елемент, 10, 107
 - вольт-амперна крива, 130
 - Даніеля-Якобі, 107, 116
 - схематичний запис, 113
 - електрична робота, 108
 - максимальна, 120, 123
 - електролітичний ключ (сольовий місток), 107, 108
 - електрорушійна сила, 114
 - концентраційна залежність, 116
 - температурна залежність, 126
 - стандартна, 117
 - температурний коефіцієнт, 123
 - енергія, 130
 - ємність, 129
 - коефіцієнт корисної дії, 125
 - концентраційний, 117
 - Лекланше, 133
 - напівпроникна діафрагма, 107
 - напруга, 127
 - потужність, 130
 - розрядна крива, 129
 - струмоутворююча реакція, 112
 - термін зберігання, 131
 - термін служби, 131
- гальванопластика, 204
- гальваностегія, 203
- геоелектрохімічні процеси, 206
- деполяризатор, 160
- деполяризація
 - воднева й киснева, 161
- диполь, 14
- дифузійний потенціал, 110
- діаграма Пурбе для системи "залізо - корозійне середовище", 181
- діелектрична проникність, 16, 21
- еквівалент(и)
 - електрохімічний, 90, 92
 - хімічний, 83
 - в ОВР, 87
 - кількість речовини еквівалентів, 88
 - молярна маса еквівалентів, 88, 90
 - молярний об'єм еквівалентів, 89
 - у кислотно-основних і іонообмінних реакціях, 84
 - фактор еквівалентності, 83
- еквівалентне число, 83
 - у кислотно-основних та іонообмінних реакціях, 85
 - кислоти, 85
 - оксиду, 85
 - основи, 86
 - солі, 87
- електрична робота, 65
- електричний потенціал, 62
 - абсолютна величина, 64
 - відносна величина, 64
- електрод, 10, 61
 - газовий, 67
 - водневий, 68
 - кисневий, 70
 - змішаний, 167
 - стаціонарний стан, 169
 - ідеально поляризуємий, 99
 - металевий, 67
 - неполяризуємий, 99
 - окисно-відновний, 73
 - ОВ-потенціал, 61, 65
 - стандартний, 66
 - водневого електрода, 69
 - кисневого електрода, 71
 - простий, 167
- електродіаліз, 206
- електродні реакції, 63
 - анодна, 98
 - енергія активації, 104
 - коефіцієнт переносу, 104, 173
 - катодна, 98
 - швидкість, 97, 98
- електроліз, 140
 - вихід за струмом, 153
 - напруга електролізу, 143
 - напруга розкладання, 142
 - теоретична напруга розкладання, 142
 - поляризаційні криві, 143, 148, 152
 - «практичні» правила, 147
 - приклади, 154
 - процеси
 - анодні, 140

- електрохімічна умова перебігу, 149
- послідовність перебігу, 150
- катодні, 140
- електрохімічна умова перебігу, 144
- послідовність перебігу, 145
- рафінування (очищення металів), 195
- чорного нікелю, 195
- електроліти, 11
 - іонна сила розчину, 35, 48
 - малорозчинні, 45
 - добуток розчинності, 45
 - розчинність, 45
 - сильні і слабкі, 11, 19
 - термодинаміка розчинення, 15
- електронний провідник, 9, 10
- електропровідність розчинів електролітів, 11, 12, 50
 - молярна, 29, 53
 - питома, 51
 - питомий опір, 51
- електрохімічна обробка (ЕХО) металів, 204
- електрохімічна система, 9
 - гальванічний елемент, 10, 107
 - електролізер (електролітична комірка), 10, 140
- електрохімічний ряд напруг металів, 67
- електрохімія, 9
- енергетика електрохімічна, 191
- закон(и)
 - Дебая - Хюккеля граничний, 42
 - еквівалентів, 90
 - іонної сили (Льюїса й Рендалла), 35, 42
 - квадратного кореня, 54
 - розведення Оствальда, 23, 25
 - Фарадея (кількісні закони електрохімії), 92, 93
- захист металів від електрохімічної корозії
 - анодний, 186
 - катодний, 185
 - захисний струм, 186
 - покриття
 - анодні й катодні, 188
 - композиційні, 203
 - протекторний, 186
- ізотонічний коефіцієнт, 12, 26, 27
 - взаємозв'язок зі ступенем дисоціації, 28
- іонізуюча здатність розчинника, 10
- іонний провідник, 9, 10, 61
- катод, 10, 112
 - катодний струм, 98
- кислоти, 11, 12
 - кисневмісні, 19
 - основність кислоти, 85
- кінетика електрохімічна, 97
 - основні рівняння, 105
- константа дисоціації, 20, 23
 - аналітична, 34
 - термодинамічна, 34
- корозійний елемент, 160
 - з різнорідними електродами, 163
 - концентраційний, 165
 - диференціальної аерації, 165
 - термогальванічний, 166
- корозія електрохімічна, 159
 - виразкова, 166
 - густина струму корозії, 169, 172
 - ділянки на поверхні металу
 - анодна, 159
 - катодна, 160
 - контроль корозії
 - анодний, 171
 - змішаний, 171
 - катодний, 170
 - корозійна діаграма, 170
 - корозійний потенціал, 169, 172
 - під дією блукаючих струмів, 183
 - сталі, 163
 - технічних металів, 159, 164, 178
 - технічного цинку, 178
 - умова перебігу, 182
 - чистих металів, 168, 171
 - щільна, 166
- окисно-відновна система (ОВ-система), 61
 - окиснена й відновлена форма речовини, 61
 - спряжені частинки, 60
- основа, 11, 12, 20
 - кислотність основи, 86
- парціальна молярна величина, 37
 - хімічний потенціал, 38
- пасивність металів, 187
- подвійний електричний шар, 62, 99
- поляризація електрода, 99, 128
 - анодна й катодна, 100
 - дифузійна, 102
 - електрохімічна, 103
 - поляризаційна крива, 100, 105
 - причина, 101
- полярографічний аналіз, 209
- правило(а)
 - Бертолле, 30, 33
 - Нернста, 17
 - Полінга, 19
- реакція

- електролітичної дисоціації, 11, 12, 15
 - вплив розчинника, 16
 - механізми, 14
 - складання рівнянь, 19
 - слабого електроліту, 19, 20
 - сильного електроліту, 20
- електрохімічна(i), 9, 10
 - спряжені, 168
- іонообмінна, 30
 - форма рівняння
 - іонно-молекулярна, 30
 - молекулярна, 30
 - умова перебігу, 30, 33
- окисно-відновна реакція (ОВР), 9, 59
 - відновник, 9, 59
 - електрохімічна умова для перебігу, 76
 - метод іонно-електронного балансу (метод напівреакцій), 76
 - напівреакція
 - відновлення, 9, 60
 - окиснення, 9, 60
 - окисник, 9, 60, 74
 - ступінь окиснення, 59
- рівняння
 - анодної і катодної поляризації, 106
 - електрохімічної кінетики (основні), 105
 - кінетичне корозійного процесу, 171
 - Кольрауша емпіричне, 54
 - Нернста, 65
 - для ГЕ, 117
 - концентраційного, 118
 - для електрода, 66
 - водневого, 69
 - кисневого, 71
 - металевого, 67
 - окисно-відновного, 66, 73
- рух іонів,
 - дифузійний, 141
 - конвективний, 141
 - міграційний, 141
- солі, 11
- стрибок потенціалу (різниця електричних потенціалів), 62, 109 – 111
 - рівноважний, 63, 65, 111
- струм обміну, 98
- ступінь дисоціації, 11, 21
 - взаємозв'язок з ізотонічним коефіцієнтом, 28
 - визначення, 29
 - вплив присутності інших електролітів, 21, 22
 - слабких електролітів, 21
 - уявний, 29, 45, 55
- теорія
 - асоціації іонів, 11, 45
 - гідратна, 13
 - гідрат, 13
 - гідратація, 13
 - гідратовані іони, 13
 - електролітичної дисоціації (теорія Арреніуса), 11, 12, 33
 - електронна ОВР, 59
 - електропровідності розчинів електролітів (теорія Дебая й Онсагера), 41, 44
 - електростатична сильних електролітів (теорія Дебая й Хюккеля), 42
 - іонна атмосфера, 42
 - кінетична корозії, 159, 167
 - локальних елементів, 159
 - термодинамічна сильних електролітів, 36
 - утворення іонних пар, 41
 - фізико-хімічна розчинів електролітів, 13
 - сольватація, 13
 - сольвати, 13
- формула Тафеля, 106
- формульна одиниця речовини, 26, 83
- хемотрон (електрохімічний перетворювач інформації), 196
 - електрокінетичний, 202
 - датчик тиску й прискорення, 202
 - концентраційний, 196
 - випрямляч, 197
 - інтегратор, 199
 - фазовий, 199
 - інтегратор, 200
 - ртутний, 200
 - керований опір, 201
 - мемістор, 201
- хемотроніка, 196
- хімічне джерело струму (ХДС), 10, 107, 191

Навчальне видання

Шейко Світлана Григорівна, канд. хім. наук, доцент
Міхєєва Марія Петрівна, канд. хім. наук, доцент

ЕЛЕКТРОХІМІЯ

Навчальний посібник

(українською мовою)

В авторській редакції

Підписано до друку

Формат 60x84 1/16. Папір офсетний. Гарнітура Times.
Друк лазерний. Умов. друк. арк. 12,44. Обл. вид. арк. 13,51.
Тираж 300 прим. Вид. №362. Зам. №353.

Донецький національний технічний університет

83000, м. Донецьк, вул. Артема, 58

Редакційно-видавничий відділ ННЦ

83023, м. Донецьк, вул. Харитонова, 10. Тел.: (0622) 97-60-50

Підп. до друку 30.05.2013. Формат 60x84/16.

Папір PolSpeed. Друк різнографія.

Ум. друк. арк. 14,19. Обл.-вид. арк. 13,19.

Тираж 300 прим. Замовлення № 1668.

Видавництво "Ноулідж"

Свідоцтво про реєстрацію серія ДК №2884 від 26.06.2007

91051, м. Луганськ, кв. Якіра, 3/316,

Тел./факс (642)71-09-43, e-mail: nickvnu@gmail.com

Надруковано: ТОВ «Друк-Інфо»,

83001, м. Донецьк, вул. Артема, 58, к. 1.113

Тел.: (062) 335-64-55