

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Український державний морський технічний університет
імені адмірала Макарова

С.Ю. Кельїна, О.В. Яновська

ЕЛЕКТРОХІМІЯ

*Рекомендовано Методичною радою УДМТУ
як методичні вказівки*

Миколаїв 2004

УДК 546

Кельїна С.Ю., Яновська О.В. Електрохімія: Методичні вказівки. – Миколаїв: УДМТУ, 2004. – 36 с.

Кафедра хімії

Подано теоретичні матеріали, методи розв'язання задач для засвоєння теми "Електрохімія", задачі і вправи для самостійної підготовки.

Вказівки призначені для студентів, які поглиблено вивчають електрохімію, і можуть бути корисними для всіх спеціальностей.

Рецензент канд. техн. наук, доц. А.А. Андрєєв

© Український державний морський
технічний університет, 2004

© Видавництво УДМТУ, 2004

1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Електрохімія – розділ хімії, який вивчає фізико-хімічні процеси, що супроводжуються появою електричного струму або, навпаки, відбуваються під дією електричного струму на хімічні сполуки.

Електродом називається провідник першого роду (метали, графіт або напівпровідники), що контактує з іонним провідником – провідником другого роду (розчини або розплави електролітів). У провідниках першого роду електричний струм виникає завдяки направленому руху електронів, в електролітах – завдяки руху іонів, причому електрони не можуть рухатись в електролітах, а іони – у металах, тому на поверхні поділу фаз біля електрода відбуваються реакції особливого типу, що мають назву електрохімічних.

Електрохімічні реакції – це окисно-відновні реакції, що відбуваються під час обміну електронами між провідниками першого роду і частинками електроліту – іонами та молекулами.

У металах і графіті у вузлах кристалічної решітки знаходяться катіони, між якими відносно вільно рухаються електрони, причому сумарний позитивний заряд іонів металів дорівнює кількості електронів. Якщо провідник першого роду занурити в електроліт, то на межі поділу фаз виникне перерозподіл позитивних та негативних зарядів, що несуть іони й електрони, а також з'явиться направлена орієнтація диполів, при цьому одна з фаз завжди заряджається позитивно, інша – негативно.

Розглянемо два випадки цього процесу, звертаючи увагу на те, що в розчинах іони завжди сольватовані і характеризуються

певною енергією сольватації $E_{\text{сольв}}$ (для води – енергією гідратації $E_{\text{гiдр}}$). У провідниках першого роду міцність зв'язку між іонами в кристалічній решітці характеризується енергією кристалічної решітки $E_{\text{кр.р.}}$. Співвідношення між енергією $E_{\text{кр.р.}}$, потрібною для відриву катіона від поверхні металу, та енергією $E_{\text{гiдр}}$, що виділяється під час гідратації цього катіона, буде обумовлювати здатність різних металів до виділення катіонів у розчин, а також положення рівноваги цього і зворотного йому процесу (рис. 1).

У випадку активних металів (Zn, Fe, Ni) $E_{\text{кр.р.}} < E_{\text{гiдр}}$, тому катіони під дією диполів води переходять у розчин, гідратуються і групуються в шарі води на межі поділу фаз біля поверхні металу, яка заряджається негативно, тому що в металі утворюється надлишок електронів (див. рис. 1, *a*).

У випадку неактивних металів (Cu, Ag, Pt) $E_{\text{кр.р.}} > E_{\text{гiдр}}$, тому катіони не можуть переходити в розчин (точніше, вони переходять, але в незначних кількостях). Однак, якщо розчин містить катіони металу, з яких складається тверда фаза, ці катіони з розчину починають добудовувати кристалічну решітку і тверда фаза заряджається позитивно внаслідок надходження до неї надлишку

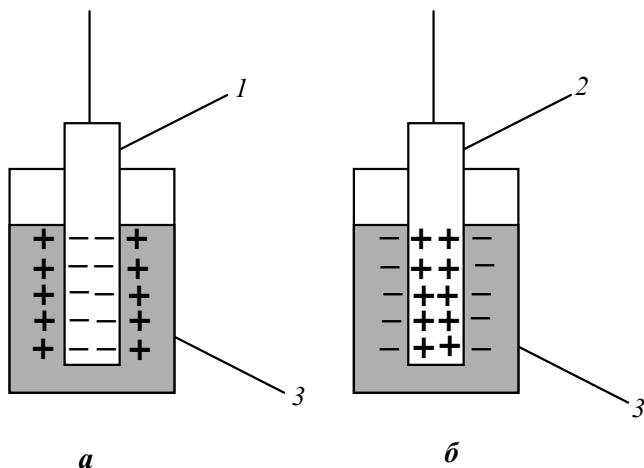


Рис. 1. Перерозподіл зарядів біля поверхні поділу фаз:

a – електрод з активного металу; *б* – електрод з неактивного металу;
1,2 – електроди; 3 – розчин електроліту

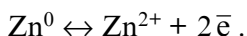
катіонів. Відповідно до цього, біля поверхні твердої фази в шарі розчину групуються аніони (див. рис. 1,б).

В обох випадках шар розчину на межі поділу фаз набуває заряду, протилежного за знаком заряду поверхні металу, в результаті чого утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ), який спричиняє виникнення між фазами стрибка потенціалу, або просто потенціалу.

Процес перерозподілу заряджених частинок – самовільний, $\Delta G < 0$. Він проходить в електрохімічній системі до досягнення нею стану рівноваги, коли кількість катіонів, які переходять у розчин, буде дорівнювати кількості катіонів, що осаджуються на поверхні твердої фази ($\Delta G = 0$). Потенціал електрода при $\Delta G = 0$ називається рівноважним. Будова ПЕШ і величина потенціалу залежать від природи й складу розчину електроліту, природи і стану поверхні електрода та зовнішніх умов.

Електроди можуть бути оборотними або необоротними.

Оборотні – це такі електроди, на яких відбуваються оборотні електродні реакції (пряма – самовільна, зворотна – при накладенні протилежно направленої зовнішньої напруги, більшої за абсолютною величиною, ніж потенціал електрода). Наприклад, оборотним є цинковий електрод, що складається з цинкової пластини, зануреної в розчин солі цинку:



Необоротні – це такі електроди, на яких у прямому напрямку відбувається одна реакція, у протилежному (при накладенні зовнішньої напруги) – інша. Наприклад, необоротним є електрод, що складається з цинкової пластини, зануреної в розчин сульфатної кислоти:



Безпосереднє вимірювання електродних потенціалів неможливе, але можна вимірювати різницю потенціалів між двома електродами, а один електрод узяти за певних умов як електрод порівняння.

2. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

2.1. Загальні поняття про гальванічний елемент.

Окисні та відновні процеси на електродах.

Катоди та аноди. Електрорушійна сила

Окисно-відновна реакція може відбуватися хімічним шляхом, коли електрони від відновника безпосередньо переходять до окисника. Енергія хімічної реакції в цьому процесі перетворюється на теплову.

Якщо окисно-відновні процеси просторово відокремити, що відбувається в гальванічних елементах, то перехід електронів від відновника до окисника по зовнішньому провіднику спричиняє виникнення електричного струму та перетворення хімічної енергії в електричну.

Гальванічним елементом називається будь-який пристрій для безпосереднього перетворення хімічної енергії окисно-відновної реакції в електричну енергію.

Гальванічний елемент складається із зовнішнього і внутрішнього кіл, електрохімічно з'єднаних між собою. До зовнішнього кола належать електричні дроти та електричні прилади (вимірювачі величини струму і напруги, споживачі або джерело струму тощо). Внутрішнє коло складається з електродів, причому електроліти з'єднуються між собою напівпроникною мембраною або електролітичним містком. Електролітичний місток виготовляється із скляної або пластмасової трубочки, заповненої насиченим розчином KCl і з обох кінців закритої пористим матеріалом. Мембрани виробляються з різних матеріалів, наприклад щільних тканин, полімерних плівок. Через них можуть переміщуватися іони, але не переміщуються молекули розчинника.

У гальванічному елементі, потенціали електродів якого не дорівнюють один одному, процеси на електродах не будуть рівноважними. На одному з них, більш активному, обов'язково йде процес окиснення, на іншому (менш активному) – процес відновлення. Окисна форма речовини (позначається Ox) завжди має в своєму складі атоми елемента з більшим ступенем окиснення, ніж у відновній (позначається Red).

Слід нагадати, що кожна окисно-відновна реакція складається з двох напівреакцій – окиснення і відновлення. Коли реакція від-

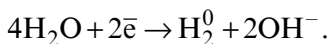
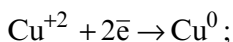
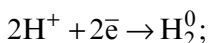
бувається в гальванічному елементі або здійснюється за допомогою електролізу, кожна напівреакція проходить на відповідному електроді, тому напівреакції називаються в цих випадках *електродними процесами*, або *електродними реакціями*.

Розглянемо приклад гальванічного елемента (елемент Якобі – Даніеля, рис. 2).

У його зовнішньому колі електрони рухаються від анода до катода, тобто виникає електричний струм.

Катод – це електрод, на якому відновлюються катіони або нейтральні молекули: $\text{Ox} + n\bar{e} \rightarrow \text{Red}$.

Катодні реакції:



Анод – це електрод, на якому окиснюються катіони, аніони та нейтральні молекули: $\text{Red} - n\bar{e} \rightarrow \text{Ox}$.

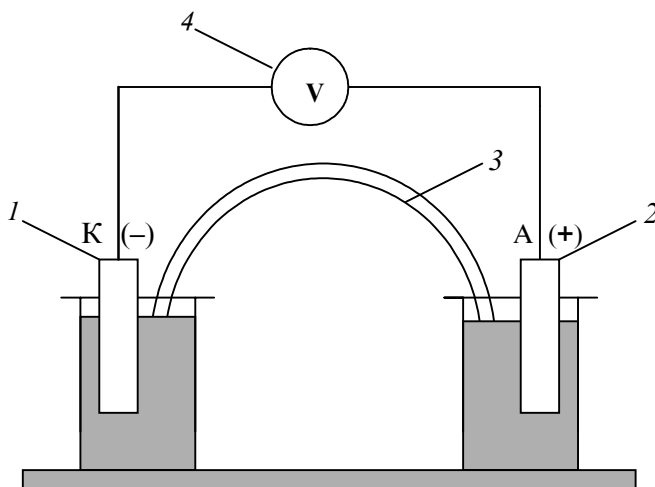


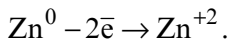
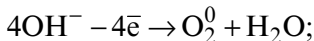
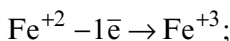
Рис. 2. Схема гальванічного елемента (елемент Якобі – Даніеля):

1 – цинковий електрод (цинкова пластина, занурена в розчин цинк сульфату);

2 – мідний електрод (мідна пластина, занурена в розчин купрум сульфату);

3 – електролітичний місток; 4 – вольтметр

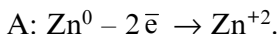
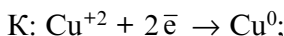
Анодні реакції:



Катод – це завжди інертний електрод, на якому є надлишок електронів, котрі він віддає частинкам електроліту.

Анод може бути інертним (неактивним) або активним. Інертний анод має достатньо велике значення електродного потенціалу (ним можуть бути, як правило, благородні метали та графіт) і тільки приймає на себе електрони від частинок електроліту, тобто призначений для їх накопичення. Активний анод сам розчиняється і посилає катіони в розчин, тобто матеріал анода безпосередньо бере участь в окисному процесі: $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$.

Віднесення електродів до певного типу залежить від співвідношення значень потенціалів обох електродів: функції катода виконує електрод з більшим потенціалом, тобто $\phi_{\text{кат}}$ завжди більший, ніж $\phi_{\text{ан}}$. Наприклад, в елементі Якобі – Даніеля анодом буде цинк, а катодом – мідь, тому що потенціал першого значно менший. Рівняння електродних процесів, що відбуваються при роботі елемента Якобі – Даніеля, мають вигляд



При схематичному запису, що заміняє рисунок гальванічного елемента, межу поділу між провідником першого роду і провідником другого роду позначають вертикальною рисою, а межу поділу між провідниками другого – двома рисками. Наприклад, схема цього елемента буде така:



Якщо необхідно, у схемі вказують і концентрації електролітів, наприклад:



Найголовнішою характеристикою гальванічного елемента є його *електрорушійна сила* (ЕРС), яка дорівнює різниці потенціалів катода та анода:

$$E = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}}.$$

ЕРС – завжди позитивна величина, тому що $\varphi_{\text{кат}} > \varphi_{\text{ан}}$.

2.2. Термодинаміка гальванічного елемента. Рівняння Нернста

Незалежно від того, за яким шляхом (хімічним або електрохімічним) проходить реакція, енергетичні зміни в системі однакові. З курсу термодинаміки відомо, що максимальна робота виконується системою в рівноважному стані, тобто коли система є оборотною. Гальванічний елемент є оборотним, якщо виконуються дві умови: він складається з оборотних електродів; до нього підключене зовнішнє джерело електричного струму, ЕРС якого має протилежний напрямок і на нескінченно малу величину відрізняється від ЕРС самого елемента.

При цих умовах

$$-\Delta G = A_{\text{max}} = nEF,$$

де n – кількість електронів у сумарній електродній реакції; E – ЕРС гальванічного елемента, В; F – число Фарадея (кількість електрики, яку переносить один еквівалент електронів), $F = q N_A$ Кл/моль.

З другого боку, зміна енергії Гіббса пов'язана з константою хімічної рівноваги рівнянням $\Delta G = -RT \ln K$. У цьому випадку K – константа рівноваги відповідної окисної реакції, що дорівнює добутку рівноважних концентрацій продуктів, поділеному на добуток рівноважних концентрацій вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів. На підставі цих рівнянь німецький вчений Нернст вивів формулу для розрахунку потенціалів електродів

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}_2][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Ox}_1]},$$

де $2,3 \frac{RT}{F} = 0,059$ (2,3 – основа натурального логарифма), тому

для температури 298 К рівняння можна спростити:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{0,059}{n} \ln \frac{[\text{Red}_2][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Ox}_1]}.$$

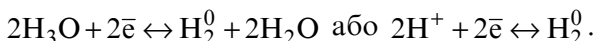
2.3. Вимірювання електродних потенціалів. Стандартний водневий електрод

З метою визначення потенціалу електрода складають гальванічний елемент, вимірюють його ЕРС та розраховують потенціал електрода. Найчастіше для цього використовується водневий електрод.

Водневий електрод – це платинова пластина, яка покрита губчастою платиною (інертний електрод) і насичена газоподібним воднем. Він подається під тиском 101,3 кПа в розчин сульфатної або хлоридної кислоти при $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л, у який занурена платинова пластина.

Схема електрода така: $\text{Pt}, 2\text{H}^+ | \text{H}_2^0$.

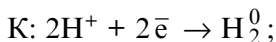
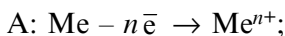
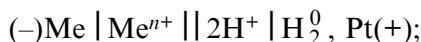
На електроді відбувається пряма чи зворотна реакція:



При тиску водню 101,3 кПа, $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л, температурі 298 К потенціал цього електрода *умовно взято за нуль* і відносно цього електрода визначаються потенціали всіх інших електродів.

Розглянемо два типи гальванічних елементів, які призначені для визначення потенціалів електродів.

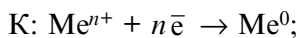
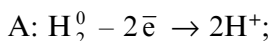
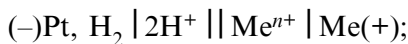
Приклад 1. Електрод, утворений активним металом, у парі з водневим електродом буде анодом, тобто буде розчинятися. Схема гальванічного елемента буде така:



$$\text{ЕРС} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} = -\varphi_{\text{ан}},$$

$\varphi_{\text{кат}} = 0$, а ЕРС завжди позитивна, тому знак потенціалу анода повинен бути негативним.

Приклад 2. Електрод, утворений малоактивним металом, у парі з водневим електродом буде катодом. Схема цього гальванічного елемента така:



$$\text{ЕРС} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}}^0 = \varphi_{\text{кат}}.$$

Отже, *електродний потенціал* чисельно дорівнює ЕРС гальванічного елемента, складеного зі стандартного водневого і досліджуваного електродів, яка виміряна за стандартних умов. Він позначається $\varphi(\text{ел})$ або $E(\text{ел})$.

Стандартний потенціал чисельно дорівнює потенціалу електрода за умови, що активність іонів в електроліті, які беруть участь в електрохімічній реакції, дорівнює одиниці. Він позначається $\varphi^0(\text{ел})$ або $E^0(\text{ел})$. Наприклад:

$$\varphi^0_{(2\text{H}^+|\text{H}_2)} = 0 \text{ В}; \quad E^0_{(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0)} = -0,76 \text{ В}.$$

Усі стандартні потенціали зведені в таблиці, а самі метали утворюють так званий ряд активностей металів (або ряд напруг металів). Природно, що в цьому ряду присутній водень, тому що відносно стандартного водневого потенціалу визначаються всі інші потенціали:

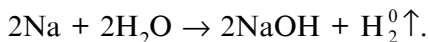
Li K Ba Ca Na Mg Al Ti Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H_2) Bi Cu Ag Au.

Метали, "активніші" за водень, мають негативний знак потенціалу, тому що в парі з водневим електродом є анодами. Малоактивні метали, які розташовані в ряді активності металів після водню, мають позитивний знак потенціалу, тому що в парі з водневим електродом є катодами. Наприклад,

$$\varphi^0_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0} = -0,44 \text{ В}; \quad \varphi^0_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^0} = +0,34 \text{ В}.$$

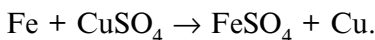
Катодні процеси

1. Чим ближче розташований метал до початку ряду, тим легше він окиснюється і важче відновлюється. Усі дуже активні метали – сильні відновники і реагують навіть з водою:

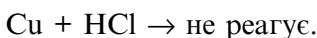
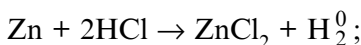


Магній досить повільно реагує з водою, алюміній не реагує внаслідок наявності інертної оксидної плівки на його поверхні.

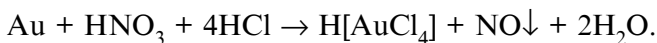
2. Кожний метал ряду відновлює менш активний метал з розчинів його солей:



3. Усі метали, розташовані в ряді до водню, окиснюються іоном водню в кислотах, малоактивні і благородні не окиснюються:



Малоактивні окиснюються кислотами-окисниками – сульфатною концентрованою та нітратною будь-якої концентрації. Деякі благородні – сумішшю концентрованих нітратної та хлоридної кислот (співвідношення 1:3) – царською горілкою (Au):



4. Чим більшою є відстань між положенням металів у ряді, тим більшою буде ЕРС гальванічного елемента, який складається з електродів цих металів. Наприклад:



$$\text{ЕРС} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}} = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

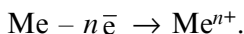


$$\text{ЕРС} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}} - \varphi_{\text{Sn}^{2+} \mid \text{Sn}} = +0,34 - (-0,14) = 0,48 \text{ В.}$$

2.4. Типи електродів

Електроди, які застосовуються в електрохімії, залежно від типу оборотності, числа та агрегатного стану фаз поділяються на кілька груп. Деякі з них ми розглянемо.

Електроди першого роду. До них належать метал-іонні та неметал-іонні електроди. Найбільш поширені метал-іонні електроди, наприклад цинковий ($\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$), мідний ($\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$) та залізний ($\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$) електроди, у яких метал занурено в розчин власних іонів. Загальна електродна реакція має вигляд



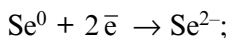
Рівняння Нернста для них має вигляд

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}].$$

Потенціал цих електродів залежить тільки від концентрації катіонів в електроліті, тому що концентрація самого металу практично не змінюється і є сталою.

Ці електроди оборотні відносно катіона.

Неметал-іонні електроди менш поширені, наприклад селеновий електрод:



$$\varphi = \varphi^0 - \frac{0,059}{n} \lg [\text{Red}^{n-}] = \varphi^0 - \frac{0,059}{n} \lg [\text{An}^{n-}].$$

Вони оборотні відносно аніона.

Електроди другого роду. Вони складаються з металу, покритого нерозчинним осадом його сполуки (солі або гідроксиду) та зануреного в розчин, який містить такі ж аніони, як і осад. До них належать, наприклад, каломельний і хлоросрібний електроди.

Хлоросрібний електрод складається із срібного дротика, покритого шаром аргентум хлориду, який занурено в розчин калій хлориду. Електролітичний контакт із зовнішнім розчином відбу-

вається крізь гніт з азбесту. Схема хлоросрібного електрода:

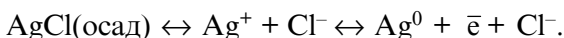


Він оборотний відносно катіона Ag^+ та аніона Cl^- згідно з реакціями: $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0$ та $\text{AgCl} + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$.

Його потенціал залежить від концентрації KCl :

$$\varphi(1 \text{ н. KCl}) = +0,237 \text{ В}; \varphi(0,1 \text{ н. KCl}) = +0,29 \text{ В}.$$

У загальному вигляді в таких електродах установлюється рівновага:



Концентрація катіонів залежить від добутку розчинності (ДР) малорозчинної речовини:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{ДР}}{[\text{Cl}^-]}.$$

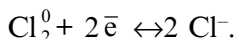
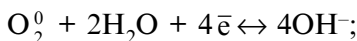
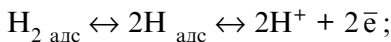
Потенціал цих електродів визначається за формулою

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Cl}^-],$$

де $\varphi^0 = \varphi_{\text{Me}^{n+} \mid \text{Me}}^0 + 0,059/n \lg \text{ДР}_{\text{MeA}}$.

Електроди другого роду використовуються як електроди порівняння замість не дуже зручного водневого електрода. Вони відрізняються простотою виготовлення і сталим значенням потенціалу.

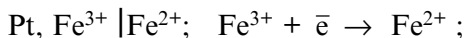
Газові електроди. Прикладом газового електрода є водневий електрод. До них належать також кисневий ($\text{Pt, O}_2 \mid \text{OH}^-$) та хлорний ($\text{Pt, Cl}_2 \mid 2\text{Cl}^-$) електроди. Для виготовлення цих електродів використовують платиновий дріт, покритий шаром губчастої платини, яка має високу адсорбційну властивість. На поверхні поділу фаз установлюються рівноважні процеси, які платина каталізує:



Потенціал газових електродів залежить від активностей окисної та відновної форм речовини. Наприклад, при $P_{\text{H}_2} = 101,3$ кПа потенціал водневого електрода розраховується за формулою $\varphi = -0,059$ рН.

Окисно-відновні електроди (або редокс-електроди). До них належать напівелементи, що складаються з інертного металу (платина, золото), зануреного в розчин, в якому містяться окисна та відновна форми однієї і тієї ж речовини.

Наприклад:



Атоми платини не беруть участь в електродному процесі, а є тільки переносниками електронів. Величина електродного потенціалу залежить від концентрацій окисної та відновної форм речовини:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}; \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]};$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

Стандартні окисно-відновні потенціали зведені в таблиці, а також визначаються за водневою шкалою, тобто порівнюються зі стандартним водневим електродом. Вони характеризують здатність системи функціонувати як окисник або відновник. Чим більш позитивне значення окисно-відновного потенціалу, тим сильнішим окисником є система. Знак (–) означає, що самовільно відбувається процес відновлення, знак (+) – процес окиснення. Наприклад:

Електрод	Електродний процес	φ , В	Самовільний процес
Pt, $\text{Cr}^{3+} \text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + 1\bar{e} \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	–0,41	$\text{Cr}^{2+} - 1\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$
Pt, $\text{Sn}^{4+} \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$

Використання розрахунку ЕРС для окисно-відновних кіл дає можливість визначити напрямок окисно-відновної реакції незалежно від того, хімічним або електрохімічним шляхом вона йде.

Ураховується, що відновна реакція відповідає анодному процесу, а окисна – катодному.

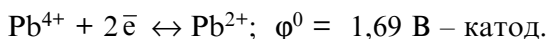
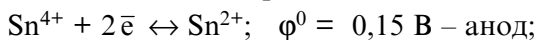
Тоді

$$EPC = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} = \varphi_{\text{окис}} - \varphi_{\text{від}} > 0.$$

Приклад. Визначити, в якому напрямку буде відбуватися реакція



Знайдемо за таблицею значення стандартних потенціалів даних окисно-відновних реакцій:



$EPC = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} = 1,69 - 0,15 = 1,54 \text{ В}$, тобто реакція відбувається за прямим напрямком.

Іоноселективні електроди – це електроди, потенціал яких залежить від концентрації (активності) певного виду іонів (потенціалутворюючих іонів). Вони складаються з пластмасового або скляного корпусу, внутрішнього допоміжного інертного електрода, зануреного в розчин певної концентрації, досліджуваних іонів і мембрани, яка розташована на кінці корпусу і контактує з досліджуваним розчином та розчином певної концентрації. Мембрана – основна складова частина електрода. Такі електроди часто називають мембранними і класифікують за типом мембрани: скляні, кристалічні, рідкі та плівкові. Мембрани містять електродно-активні речовини, які забезпечують процес селективного обміну іонами між мембраною та розчином. При зануренні іоноселективного електрода в досліджуваний розчин виникає потенціал, величина якого залежить від активності потенціалутворюючих іонів.

До цих електродів належить скляний електрод для вимірювання рН. Він складається зі скляного корпусу, до якого припаяна куляста мембрана з електродного скла. Усередину корпусу заливають розчин HCl з певною концентрацією та занурюють допоміжний хлоросрібний електрод. Електродне скло мембрани є сплавом силікатів лужних та лужноземельних металів.

Потенціал скляних електродів лінійно залежить від рН розчину:

$$\varphi = \varphi^0 - 0,059\text{pH}.$$

φ^0 залежить від сорту електродного скла і змінюється з часом, тому перед застосуванням їх калібрують за стандартними розчинами відповідних електролітів.

2.5. Типи гальванічних елементів та їх розрахунки

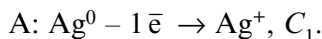
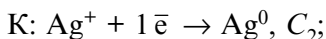
Гальванічні елементи поділяють на хімічні та концентраційні. У хімічних колах рушійною силою процесу та джерелом електричної енергії є хімічна реакція. ЕРС залежить від хімічної природи речовин та їх активностей у розчині. Прикладами хімічних кіл є системи з електродів першого і другого родів, акумулятори, окисно-відновні кола.

Концентраційні кола складаються з електродів однакової хімічної природи, які відрізняються один від одного лише концентрацією розчинів. Рушійною силою процесу та джерелом електричної енергії є вирівнювання концентрацій речовин в електролітах обох електродів, яке відбувається електрохімічним шляхом, а не за рахунок дифузії. Як тільки концентрації іонів в електролітах стануть дорівнювати одна одній, система перестане діяти і ЕРС гальванічного елемента буде дорівнювати нулю. На електродах відбувається одна й та ж реакція, але в різних напрямках, тобто відбувається перенесення речовини з одного електрода на інший.

Прикладом може бути такий елемент:



На першому електроді – аноді, де концентрація електроліту нижча, метал розчиняється і його катіони переходять у розчин. На другому електроді – катоді, де концентрація електроліту вища, катіони металу будуть осаджуватися:



Сумарна реакція має вигляд $\text{Ag}^0 - 1\bar{e} \leftrightarrow \text{Ag}^+$;

$$\begin{aligned} \text{ЕРС} &= \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} = (\varphi^0 + 0,059\lg C_2) - (\varphi^0 + 0,059\lg C_1) = \\ &= 0,059\lg(C_2/C_1). \end{aligned}$$

Остання формула використовується для розрахунку ЕРС у концентраційних колах.

Для розрахунку гальванічних елементів необхідно:

- 1) записати схему гальванічного елемента;
- 2) розрахувати значення потенціалів обох електродів;
- 3) визначити катод та анод, указати напрямок електричного струму;
- 4) розрахувати ЕРС елемента;
- 5) розрахувати ΔG та A_{\max} .

Приклад. Розрахувати гальванічний елемент, складений із цинкової пластини, зануреної в розчин цинк сульфату з концентрацією 10^{-3} моль/л, та залізної пластини, зануреної в розчин ферум хлориду з концентрацією 10^{-1} моль/л.

Розрахунок

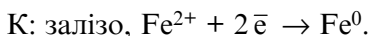
1. Схема елемента:



$$2. \varphi(\text{Zn}) = \varphi^0 + 0,059/2 \cdot \lg 10^{-3} = -0,76 + 0,03(-3) = -0,85 \text{ В};$$

$$\varphi(\text{Fe}) = \varphi^0 + 0,059/2 \cdot \lg 10^{-1} = -0,44 + 0,03(-1) = -0,47 \text{ В}.$$

$$3. \text{A: цинк, } \text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+};$$



$$4. \text{ЕРС} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} = -0,47 - (-0,85) = 0,38 \text{ В}.$$

$$5. \Delta G = -nEF = -2 \cdot 0,38 \cdot 96500 = -73340 \text{ Дж/моль}.$$

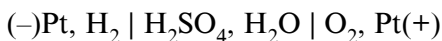
3. ЕЛЕКТРОЛІЗ

3.1. Загальні поняття електролізу

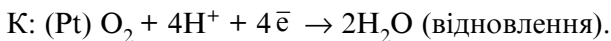
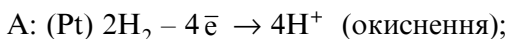
Електроліз – сукупність процесів, які відбуваються в електроліті при проходженні електричного струму, генерованого зовнішнім джерелом. При електролізі електрична енергія перетворюється в хімічну. Цей процес проходить в електролізері – пристрої, який складається з послідовно підключених джерела постійного

струму й амперметра, паралельно підключеного вольтметра та електродів, занурених у розчин або розплав електроліту, що знаходиться в електролізній ванні.

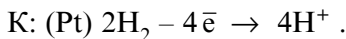
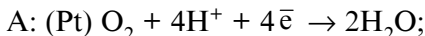
У гальванічних елементах унаслідок процесів окиснення-відновлення анод самовільно заряджається негативно, а катод – позитивно. При електролізі за допомогою зовнішнього джерела струму забезпечується зворотний процес і анод примусово заряджається позитивно, а катод – негативно. Наприклад, у гальванічному елементі



на електродах самовільно проходять процеси ($\Delta G < 0$):



При електролізі в цій системі проходять такі процеси ($\Delta G > 0$):



Матеріали катода й анода повинні відповідати певним вимогам:

1. Катод має бути інертним (тобто не реагувати зі складовими електроліту), і вплив його речовини на катодну реакцію повинен бути мінімальним.

2. Анод може бути інертним та активним. Інертні аноди виробляють з благородних металів (Pt), графіту, металів і сплавів, які утворюють нерозчинну електропровідну плівку при окисненні (Pb, нержавіюча сталь).

Для забезпечення процесу електролізу необхідно, щоб зовнішня ЕРС була більшою, ніж ЕРС відповідного гальванічного елемента. Ця різниця витрачається на подолання опору зовнішнього та внутрішнього кіл. Мінімальна напруга, при якій відбувається процес електролізу, називається *напругою розкладу* $U_{\text{роз}}$.

3.2. Поляризація електродів

Поляризацією називається зміщення потенціалу електродів від рівноважних значень при проходженні електричного струму крізь

електрохімічну систему (відбувається при електролізі та в гальванічних елементах). Існує два типи поляризації – концентраційна та електрохімічна.

Концентраційна поляризація зумовлена тим, що швидкість дифузії гідратованих іонів менша, ніж швидкість електрохімічних процесів. Цю поляризацію можна зменшити перемішуванням і нагріванням.

Електрохімічна поляризація зумовлена наявністю відповідного внутрішнього гальванічного елемента. Вона залежить від природи провідників, стану їх поверхні та густини струму на електроді.

Чим більша густина струму, тим більша поляризація. Для зменшення електрохімічної поляризації реальну площу поверхні збільшують, використовуючи пористі та губчасті електроди.

Катодна поляризація зміщує потенціал катода до більш негативних значень, анодна зміщує потенціал анода до більш позитивних значень.

При електролізі процеси поляризації залежать від густини струму на електродах.

Густина струму i (D) – це відношення величини струму, який подається в електролізну ванну, до площі поверхні електрода (тому в загальному випадку $i_{\text{кат}} = i_{\text{ан}}$):

$$i(D) = I/S \text{ А/дм}^2.$$

Перенапругою потенціалу електрода (або перенапругою) називається різниця потенціалів поляризованого електрода та електрода в рівноважному стані при даній густині струму:

$$\eta = \varphi^0 - \varphi_{\text{рівн}}.$$

Катодна перенапряга завжди має знак "-", анодна – знак "+".

Особливе значення має перенапряга відновлення водню, оскільки у водному розчині завжди є іони водню. Вона залежить від матеріалу електрода і стану його поверхні, значення рН, температури. Для деяких електродів вона досягає -2,0 В. Найменша – на губчастому платиновому електроді ($\varphi^0 = \varphi_{\text{рівн}}$).

Для більшості іонів металів при умові відновлення на електроді тієї ж природи і невеликих значеннях густини струму перенапряга незначна.

3.3. Процеси на електродах

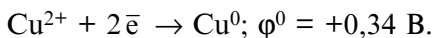
Порядок розряду іонів на електродах залежить від значення рівноважного потенціалу $\varphi_{\text{рівн}}$ і перенапруги.

На катодах у першу чергу відновлюються катіони з більшим значенням електродного потенціалу та найменшим негативним значенням перенапруги.

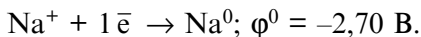
На анодах спочатку окиснюються іони з меншим значенням потенціалу та найменшим позитивним значенням перенапруги.

Процеси на катодах. При електролізі кислот, солей та основ на катодах відновлюються катіони металів і водню (з води або кислот) за наступними правилами:

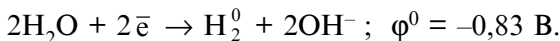
1. Метали, які стоять у ряді напруг після водню, завжди відновлюються з водних розчинів та розплавів у порядку зменшення їх потенціалів φ_i :



2. Метали, які стоять у ряді напруг до алюмінію включно, відновлюються тільки з розплавів:

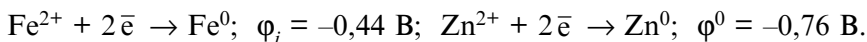


З водних розчинів замість них відновлюється водень, тому що їх потенціал значно менший від потенціалу відновлення водню:



У кислих середовищах $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2^0$; $\varphi^0 = 0,00 \dots -0,41 \text{ В}$ (при $\text{pH} = 1 \dots 7$).

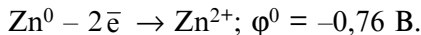
3. Метали, які стоять у ряді напруг від алюмінію до водню, теоретично можуть відновлюватися на катоді разом з воднем. У більшості випадків реакцію відновлення водню можна довести до мінімуму збільшенням перенапруги іонів водню:



Процеси на анодах характеризуються найменшим значенням потенціалу. Вони відбуваються згідно з наступними правилами:

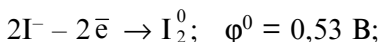
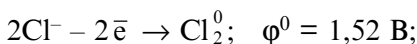
1. Розчинні аноди окиснюються з утворенням відповідних іонів

металів:

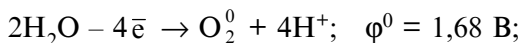
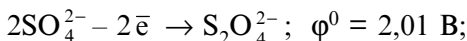


2. На нерозчинних анодах відбувається процес окиснення компонентів електроліту згідно зі значеннями потенціалів реакцій:

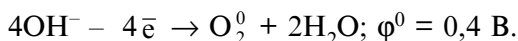
а) якщо в електроліті є аніони безкисневих кислот, вони окиснюються в першу чергу (крім іонів F^-):



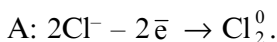
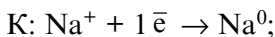
б) якщо в розчині є іони кисневмісних кислот, то вони не окиснюються на аноді внаслідок великого значення їх електродних потенціалів. Замість них на аноді розряджаються молекули води з виділенням кисню:



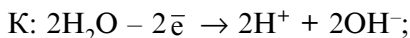
в) у випадку лужного середовища (наявність іонів OH^-) проходить реакція окиснення гідроксид-іонів:



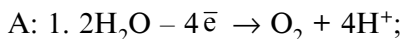
Приклад 1. Електроліз розплаву NaCl :



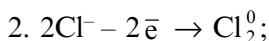
Приклад 2. Електроліз розчину NaCl :



на аноді можливі два процеси:



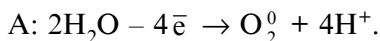
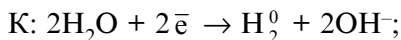
$$\varphi^0 = 1,23 \text{ В; } \eta = 0,45 \text{ В; } \varphi_{\text{рівн}} = 1,23 + 0,45 = 1,68 \text{ В;}$$



$$\varphi^0 = 1,36 \text{ В}; \eta = 0,16 \text{ В}; \varphi_{\text{рівн}} = 1,36 + 0,16 = 1,52 \text{ В}.$$

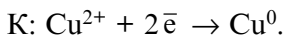
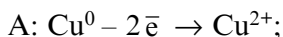
У даному випадку на аноді будуть окиснюватися іони хлору, тому що реальний потенціал окиснення хлору менший, ніж потенціал окиснення води.

Приклад 3. Електроліз розчину Na_2SO_4 (інертні аноди):



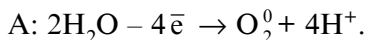
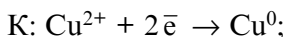
У результаті електролізу цієї солі буде відбуватися розкладення води і концентрація солі зростає.

Приклад 4. Електроліз солі CuSO_4 з розчинними мідними анодами:



У результаті електролізу мідний анод розчиняється, на катоді відновлюється мідь, тобто відбувається перенесення речовини міді з анода на катод.

Приклад 5. Електроліз солі CuSO_4 з нерозчинними анодами:



У цьому процесі відбувається виділення міді на катоді, кисню – на аноді, а в розчині утворюється сульфатна кислота.

3.4. Кількісні характеристики електролізу. Закони Фарадея

Маса речовини, яка перетворюється на електродах, залежить від кількості електричного струму, що пройшов крізь розчин або розплав електроліту. Між цими величинами є зв'язок, відомий під назвою законів Фарадея, або законів електролізу.

Перший закон Фарадея формулюється так:

|| маси перетворених при електролізі речовин пропорційні кількості електрики, яка пройшла через електроліт.

Він записується рівнянням

$$m = kQ,$$

де m – маса перетвореної речовини; Q – кількість електрики, Кл або А·год; k – коефіцієнт пропорційності, який називається електрохімічним еквівалентом;

$$k = \frac{M_E}{F},$$

де $M_E = M(\text{реч.})/n$ – еквівалентна маса перетвореної речовини (n – кількість електронів в електродній реакції); F – число Фарадея (дорівнює 96500 Кл/моль, якщо час виражений у секундах, або 26,5 А·год/моль, якщо в годинах).

Математичним виразом другого закону Фарадея є рівняння

$$m = \frac{M_E It}{F},$$

де I – величина сили струму, А; t – тривалість електролізу, с або год.

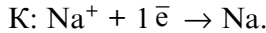
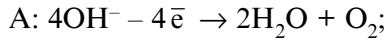
Крім головного процесу при проходженні електричного струму крізь електроліт відбувається багато побічних процесів. Частка кількості електрики, яка використовується для добування певного продукту, характеризується виходом за струмом. Вихід за струмом – це відношення кількості практично одержаної речовини до кількості теоретично одержаної речовини згідно з законом Фарадея:

$$\beta = m_{\text{пр}}/m_{\text{теор}}.$$

Приклад. Визначити час, необхідний для добування 1 кг металічного натрію при електролізі розплаву натрій гідроксиду при силі струму 2500 А. Вихід за струмом дорівнює 35 %. Який об'єм кисню був добутий?

Розв'язання

1. Процеси на електродах (склад електроліту: OH^- , Na^+):



2. $t = ?$

Закон Фарадея $m = M_E It / F$, звідки $t = mF / M_E I$, $M_E(\text{Na}) = 23 \text{ г/моль}$.

З урахуванням виходу за струмом

$$t = mF / \beta M_E I; t = (1000 \cdot 96500) / (0,35 \cdot 2 \cdot 2500) = 4795 \text{ с} = 1 \text{ год } 20 \text{ хв.}$$

3. $V(\text{O}_2) = ?$

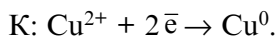
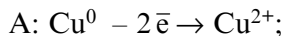
$V(\text{O}_2) = V_E It \beta / F$, де V_E – молярний об'єм хімічного еквівалента кисню.

$$V_E = 5,6 \text{ л/моль}; V(\text{O}_2) = (5,6 \cdot 2500 \cdot 4795 \cdot 0,35) / 96500 = 243,5 \text{ л.}$$

Відповідь: $t = 1 \text{ год } 20 \text{ хв}$, $V(\text{O}_2) = 243,5 \text{ л}$.

3.5. Використання електролізу в промисловості

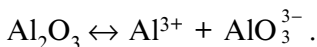
Рафінування металів – це процес їх очищення за допомогою електролізу. Розглянемо процес рафінування міді. Анодами є пластини забрудненої (чорнової) міді товщиною 25...50 мм, які електрохімічно розчиняються разом з домішками – активними та неактивними металами. Катодами є листи рафінованої міді товщиною 0,5...0,7 мм. Електроліт складається з розчину мідного купоросу і сульфатної кислоти. Температура в електролізері 50...60 °С. Умови електролізу підбирають таким чином, щоб на катоді з електроліту осаджувалася тільки мідь, а домішки залишалися в розчині (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) або випадали в осад (Ag , Au , Se). Метали, потенціали яких є близькими до потенціалу міді, осаджуються разом з нею на катоді (As , Bi , Pb , Sn):



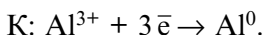
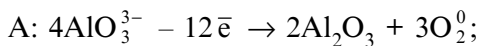
Таким чином добувають мідь досить високого ступеня чистоти (99,0 % Cu).

Добування газів, лугів, активних металів. O_2 і H_2 добувають при електролізі води, розчинів лугів та кислот, Cl_2 – при електролізі розплавів і розчинів солей лужних металів. Лужні і лужноземельні метали добувають електролізом розплавів солей.

Одержання алюмінію відбувається в результаті електролізу розплавленої суміші глинозему і кріоліту ($Al_2O_3 + Na_3[AlF_6]$) при температурі $1000\text{ }^{\circ}C$. Кріоліт додають для підвищення електропровідності розплаву і зниження температури плавлення Al_2O_3 . Глинозем при цій температурі дисоціює на іони:



Анодом є товсті графітові стержні, катодом – залізний корпус ванни, футерований графітом. Електродні процеси такі:



Гальванопластика – процес виготовлення точних копій виробів з металів і пластмас шляхом нанесення електрохімічного покриття, яке легко відокремлюється від основи. Гальванопластика широко застосовується при виготовленні матриць у поліграфії, прес-форм і т. п. Таким чином виробляють фольгу, ювелірні вироби, копії скульптур, гравюр, деталі машин складної конфігурації. Товщина осадженого металу коливається в межах $0,1 \dots 10,0$ мм.

Гальваностегія – процес нанесення металевого покриття на метали шляхом електролізу. В основному, ці покриття наносяться з декоративною метою та для захисту металів від корозії. Основна різниця обох процесів полягає в тому, що в гальванопластичці покриття відокремлюють від основи, а в гальваностегії воно повинно міцно з'єднатися з основою.

4. РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

4.1. Гальванічні елементи

Задача 1. Розрахувати потенціал водневого електрода з концентрацією $[H^+] = 10^{-3} M$.

Розв'язання

1. pH – ?

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-3} = 3.$$

2. $\Phi_{2H^+|H_2}$ – ?

$$\Phi_{2H^+|H_2} = -0,059 pH = -0,059 \cdot 3 = -0,0177 V.$$

Відповідь: потенціал водневого електрода при $pH = 3$ дорівнює $-0,0177 V$.

Задача 2. Розрахувати потенціал залізного електрода, зануреного в $0,1 M$ розчин ферум (II) хлориду.

Розв'язання

Для розрахунку потенціалу в таблиці знаходимо значення стандартного потенціалу ($\Phi_{Fe^{+2}|Fe^0}^0 = -0,44 V$) і використовуємо формулу Нернста:

$$\Phi_{Fe^{+2}|Fe^0}^0 = \Phi_{Fe^{+2}|Fe^0}^0 + 0,059/2 \cdot \lg C(Fe^{+2}) = -0,44 + 0,059/2 \cdot \lg 10^{-1} = -0,44 - 0,03 = -0,47 V.$$

Відповідь: потенціал залізного електрода дорівнює $-0,47 V$.

Задача 3. Розрахувати потенціал окисно-відновного манганового електрода, якщо концентрації перманганат-іона та іона Mn^{+2} дорівнюють одиниці, а pH розчину – 3.

Розв'язання

1. $\Phi_{MnO_4^-+8H^+|Mn^{2+}+4H_2O}$ – ?

Використовуємо значення стандартного потенціалу, взятого з таблиць, і рівняння Нернста для окисно-відновних електродів:.

$$\Phi_{MnO_4^-+8H^+|Mn^{2+}+4H_2O}^0 = 1,55 V;$$

$$\Phi_{MnO_4^-+8H^+|Mn^{2+}+4H_2O} = \Phi_{MnO_4^-+8H^+|Mn^{2+}+4H_2O}^0 +$$

$$+ \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]} = 1,55 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1[10^{-3}]^8}{1} = 1,55 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-24} =$$

$$= 1,55 - 0,28 = 1,27 \text{ В.}$$

Відповідь: потенціал манганового електрода в розчині з рН = 3 дорівнює 1,27 В.

Задача 4. Розрахувати гальванічний елемент, що складається з цинкової пластини, зануреної в розчин цинк сульфату з концентрацією 10^{-3} моль/л, та залізної пластини, зануреної у розчин ферум хлориду з концентрацією 10^{-1} моль/л.

Розв'язання

$$1. \Phi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}, \Phi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} - ?$$

У таблиці стандартних потенціалів знайдемо значення стандартних електродних потенціалів систем $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0$ та $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0$ і розрахуємо потенціали окремих електродів за рівнянням Нернста:

$$\Phi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0}^0 = -0,76 \text{ В}, \quad \Phi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ В};$$

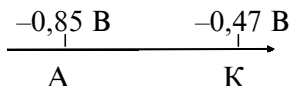
$$\Phi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0} = \Phi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0}^0 + (0,059/2) \lg C(\text{Zn}^{2+}) = -0,76 + (0,059/2) \lg 10^{-3} =$$

$$= -0,76 + (-0,09) = -0,85 \text{ В};$$

$$\Phi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0} = \Phi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0}^0 + (0,059/2) \lg C(\text{Fe}^{2+}) = -0,44 + (0,059/2) \lg 0,1 =$$

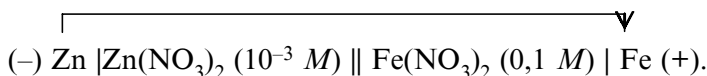
$$= -0,44 + 0,03(-1) = -0,47 \text{ В.}$$

2. Визначення катода та анода:

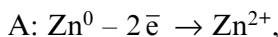


Цинковий електрод буде анодом, оскільки має більш негативний потенціал, залізний електрод буде катодом (більша алгебраїчна величина потенціалу).

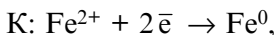
3. Схема гальванічного елемента і напрямок електричного струму:



4. Електродні процеси:



на цинковому електроді відбувається процес окиснення цинку;



на залізному електроді відбувається відновлення заліза.

5. ЕРС – ?

$$E = \Phi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0} - \Phi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0} = -0,47 - (-0,85) = 0,38 \text{ В.}$$

6. ΔG^0 – ?

$$\Delta G^0 = -A_{\text{max}} - nEF = -2 \cdot 0,38 \cdot 96500 = -73340 \text{ Дж/моль.}$$

Відповідь: ЕРС елемента дорівнює 0,38 В, $\Delta G^0 = -73340$ Дж/моль.

4.2. Електроліз розплавів і розчинів

Задача 1. Складіть схему електролізу розплавів: а) калій гідроксиду; б) натрій сульфату.

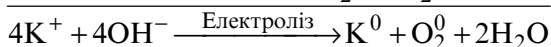
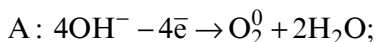
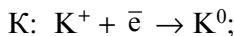
Розв'язання

а) калій гідроксид дисоціює на іони:

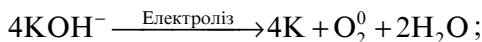


Під час проходження крізь розплав електричного струму до негативного електрода (катода) будуть переходити катіони K^+ і приєднувати електрони (відновлюватися). До позитивного електрода (анода) будуть надходити аніони OH^- і віддавати електрони (окиснюватися).

Отже, схема процесу набуває такого вигляду:



або



б) натрій сульфат у розплаві дисоціює на іони:

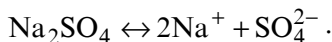
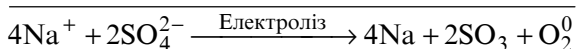
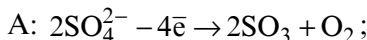
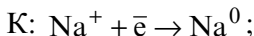
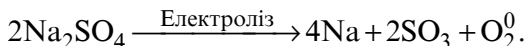


Схема процесу електролізу:



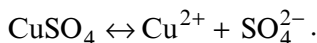
або



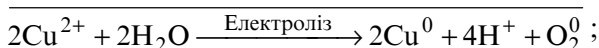
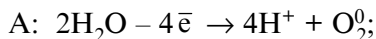
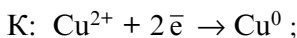
Задача 2. Складіть схеми електролізу водних розчинів: а) купрум (II) сульфату; б) магній хлориду; в) калій сульфату. В усіх випадках електроліз проводиться з використанням вугільних електродів.

Розв'язання

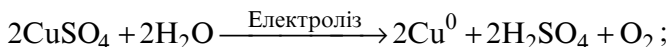
а) у розчині купрум (II) сульфат дисоціює на іони:



Іони купруму (II) можуть відновлюватися на катоді у водному розчині. Сульфат-іони у водному розчині не окиснюються, тому на аноді відбуватиметься окиснення води. Схема електролізу:



або

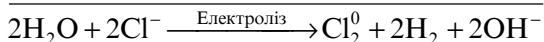
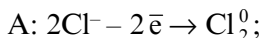
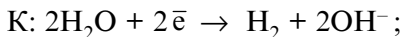


б) дисоціація магній хлориду у водному розчині:

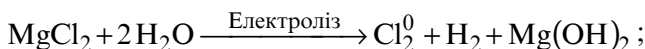


Іони магнію не можуть відновлюватися у водному розчині (відбувається відновлення води), хлорид-іони окиснюються.

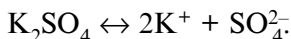
Схема електролізу:



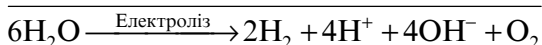
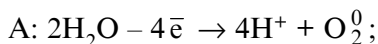
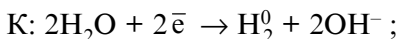
або



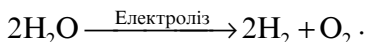
в) дисоціація калій сульфату у водному розчині:



Іони калію і сульфат-іони не можуть розряджатися на електродах у водному розчині, отже на катоді відбуватиметься відновлення, а на аноді – окиснення води. Схема електролізу:



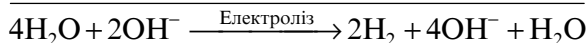
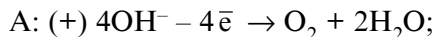
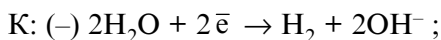
або, враховуючи, що $4\text{H}^+ + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$ (здійснюється при перемішуванні),



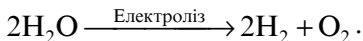
Задача 3. Під час електролізу водного розчину калій гідроксиду з інертними електродами на катоді виділився водень об'ємом 11,2 л (нормальні умови). Розрахуйте об'єм кисню, який виділився при цьому на аноді.

Розв'язання

Записуємо рівняння електролізу, враховуючи, що на катоді відновлюється вода (катіони калію не відновлюються при електролізі водних розчинів), а на аноді окиснюються гідроксид-іони:



або



Визначаємо кількість речовини водню, що виділився:

$$n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_M} = \frac{11,2}{22,4} = 0,5 \text{ моля.}$$

З рівняння реакції випливає, що $n(\text{O}_2) = \frac{1}{2}n(\text{H}_2)$;

$$n(\text{O}_2) = \frac{1}{2} \cdot 0,5 = 0,25 \text{ моля.}$$

Обчислюємо об'єм кисню, що виділився:

$$V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2)V_M = 0,25 \cdot 22,4 = 5,6 \text{ л.}$$

Відповідь: 5,6 л.

ЗАПИТАННЯ І ЗАДАЧІ

1. Що називається електродами? Які реакції відбуваються на них?
2. Що трапиться, якщо активний або неактивний метал занурити в розчин власної солі?
3. Дати визначення поняттям "потенціал" і "стандартний потенціал". Як вони експериментально вимірюються і розраховуються?
4. Намалювати схему і пояснити дію водневого електрода.
5. Яка формула встановлює залежність значення електродного потенціалу від концентрації електроліту?
6. Дайте визначення поняттю "гальванічний елемент". З чого він складається?
7. Охарактеризуйте катоди й аноди в гальванічному елементі.
8. Наведіть умови оборотності гальванічного елемента. При якому стані його виконується умова $-\Delta G^0 = A_{\max} = nEF$?
9. Що таке ЕРС гальванічного елемента і за якою формулою розраховується ця характеристика?

10. Які типи гальванічних елементів Ви знаєте? Чим вони відрізняються?

11. Навести приклади концентраційного гальванічного елемента.

12. Скласти схеми гальванічних елементів, в одному з яких мідь була б анодом, а в іншому – катодом. Написати рівняння реакцій, які відбуваються на електродах при роботі цих гальванічних елементів, та розрахувати ЕРС, використавши стандартні значення потенціалів.

13. Гальванічний елемент складається із срібного електрода, зануреного в 1 М розчин AgNO_3 , та стандартного водневого електрода. Визначити його ЕРС. Написати електродні та сумарну реакції, які відбуваються в гальванічному елементі.

14. Напишіть схему концентраційного гальванічного елемента, складеного з цинкових електродів. Концентрація іонів цинку в розчинах дорівнює відповідно 0,1 та 0,5 моль/л. Розрахувати ЕРС та максимально корисну роботу, яку виконує цей гальванічний елемент.

15. В якому напрямку будуть рухатись електрони в зовнішньому колі наступних гальванічних елементів: а) $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$; б) $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$; в) $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$, якщо всі розчини електролітів одномолярні? Розрахуйте ЕРС цих елементів.

16. Розрахувати потенціал мідного електрода в розчині $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ з концентрацією іонів Cu^{2+} 0,12 моль/л. Скласти з цього і стандартного мідного електродів гальванічний елемент та розрахувати його ΔG^0 . Як називається такий гальванічний елемент?

17. Що називається електролізом?

18. Які бувають типи поляризації?

19. Чим зумовлена концентраційна поляризація?

20. Від чого залежить електрохімічна поляризація?

21. Що таке перенапряга і як вона впливає на потенціал конкретної реакції?

22. Поясніть, чому особливе значення має перенапряга виділення водню для електролізу водних розчинів і від чого вона залежить.

23. Сформулюйте правила відновлення на катодах. Від чого залежать ці процеси?

24. Сформулюйте правила окиснення на анодах. Які процеси

можуть відбуватися на розчинних і нерозчинних анодах? Чим вони зумовлені?

25. Записати схеми електролізу наступних розплавів: KCl , NaBr , MgCl_2 , RbI .

26. Записати схеми електролізу наступних розчинів з нерозчинними анодами: K_2SO_4 , MgSO_4 , CuCl_2 , NiBr_2 , FeCl_2 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CuI}_2$.

27. Записати схеми електролізу наступних розчинів з розчинними анодами: FeCl_2 , CuCl_2 , NiSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, AuCl_3 .

28. Крізь розчин ZnCl_2 пройшло 96500 Кл електрики. При цьому маси виділених цинку та хлору відповідно дорівнюють 19,61 та 6,20 г. Записати електродні процеси та розрахувати вихід за струмом.

29. При електролізі солі двовалентного металу струмом силою 1 А протягом 2 год виділилось на катоді 2,219 г металу. Визначити цей метал.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – Л.: Химия, 1998.
2. Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М. Загальна хімія. – К.: Вища школа, 1991.
3. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высшая школа, 2000.
4. Романцева З.Л., Лецинская Л.М., Суханова В.А. Сборник задач и упражнений по общей химии. – М.: Высшая школа, 1991.

ЗМІСТ

1. Основні поняття електрохімії	3
2. Гальванічні елементи	6
2.1. Загальні поняття про гальванічний елемент. Окисні та відновні процеси на електродах. Катоди та аноди. Електро- рушійна сила	6
2.2. Термодинаміка гальванічного елемента. Рівняння Нерн- ста	9
2.3. Вимірювання електродних потенціалів. Стандартний вод- невий електрод	10
2.4. Типи електродів	13
2.5. Типи гальванічних елементів та їх розрахунки	17
3. Електроліз	18
3.1. Загальні поняття електролізу	18
3.2. Поляризація електродів	19
3.3. Процеси на електродах	21
3.4. Кількісні характеристики електролізу. Закони Фарадея	23
3.5. Використання електролізу в промисловості	25
4. Розв'язання типових задач	27
4.1. Гальванічні елементи	27
4.2. Електроліз розплавів і розчинів	29
Запитання і задачі	32
Рекомендована література	34

КЕЛЬІНА Світлана Юріївна
ЯНОВСЬКА Оксана Володимирівна

ЕЛЕКТРОХІМІЯ

Методичні вказівки

Видавництво УДМТУ, 54002, м. Миколаїв, вул. Скороходова, 5
Свідectво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 1150 від 12.12.2002 р.

Редактор М.Д. Бєлікчі
Комп'ютерна правка та верстка Н.В. Чудновцева
Коректор Н.О. Шайкіна

Підписано до друку 25.12.03. Формат 60×84/16. Папір офсетний.
Ум. друк. арк. 2,0. Обл.-вид. арк. 2,2. Тираж 100 прим.
Вид. № 10. Зам. № 278. Ціна договірна.