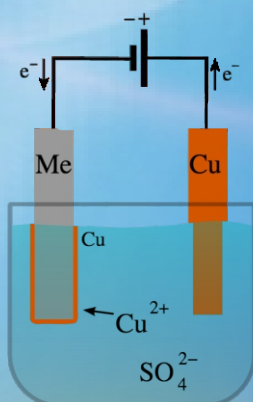


**Н. В. ГАЮК, С. І. ЦЕХМІСТРЕНКО
О. О. СЕЛЕЗНЬОВА**

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ



Н.В. Гаюк, С.І. Цехмістренко, О.О. Селезньова

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Навчально - методичний посібник

Біла Церква
2025

Затверджено Вченою радою БНАУ як навчально-методичний посібник для студентів напряму підготовки 141 – «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», освітньої програми «Електрична інженерія» (протокол № 6 від 28.06.2024 р.)

Рецензенти:

Трегуб М.І., д-р техн. наук, професор, зав. кафедри електроенергетики, електротехніки та електромеханіки Білоцерківського національного аграрного університету.

Михайленко О.В., канд. хім. наук, доцент кафедри супрамолекулярної хімії Інституту високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Гаюк Н.В., Цехмістренко С.І., Селезньова О.О. Основи електрохімії: навч.-метод. посіб. Біла Церква, 2025. 132 с.

У посібнику докладно викладено блок знань з курсу «Електрохімія» для студентів напряму підготовки 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка». Складається з чотирьох розділів. У першому розділі розглянуто основні положення електрохімії та теорії розчинів електролітів, що необхідно для засвоєння основ електрохімії. У другому розділі висвітлено механізми електрохімічних процесів, описано будову та роботу гальванічного елемента, а також інших хімічних джерел струму промислового значення. Третій і четвертий розділи присвячені розгляду електролізу розплавів та розчинів солей, корозії металів та способам їх захисту від корозії. Кожний розділ містить методику проведення експериментальних робіт та розв'язання типових задач, задачі та завдання для самостійного опрацювання.

© Гаюк Н.В., Цехмістренко С.І., Селезньова О.О. 2025

© Білоцерківський національний аграрний університет

ПЕРЕДМОВА

Вітаємо вас на сторінках навчального посібника "Основи електрохімії.", розробленого спеціально для студентів напряму підготовки 141 "Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка". Цей посібник є результатом багаторічної роботи провідних фахівців у галузі електрохімії та має на меті надати вам глибоке розуміння фундаментальних принципів та практичних аспектів цієї важливої науки.

Електрохімія – це галузь хімії, яка вивчає взаємозв'язок між електричними та хімічними явищами. Вона лежить в основі багатьох сучасних технологій, від виробництва електроенергії до створення новітніх матеріалів. У світі, де технології розвиваються з неймовірною швидкістю, електрохімія відіграє ключову роль у вирішенні глобальних проблем, таких як зберігання енергії, розробка екологічно чистих джерел енергії та створення нових матеріалів з унікальними властивостями. Знання, які ви отримаєте з цього посібника, стануть міцним фундаментом для вашої майбутньої кар'єри та допоможуть вам стати частиною інноваційних процесів у вашій галузі.

Даний посібник складається з чотирьох основних розділів, кожен з яких висвітлює ключові аспекти електрохімії, зокрема розчини електролітів, електрохімічні процеси, електроліз та корозія металів.

Посібник має ряд особливостей, які роблять його унікальним та ефективним інструментом для вивчення електрохімії:

Інтеграція теорії та практики: Кожен розділ посібника містить не лише теоретичний матеріал, але й практичні завдання та лабораторні роботи. Це дасть змогу вам не просто запам'ятовувати інформацію, але й застосовувати її на практиці, розвиваючи необхідні професійні навички.

Міждисциплінарний підхід: Електрохімія тісно пов'язана з іншими галузями науки та техніки. У посібнику ми намагаємося показати ці зв'язки, демонструючи, як знання з електрохімії застосовуються в електроенергетиці, електротехніці, матеріалознавстві та інших галузях.

Актуальність та інноваційність: Автори прагнули включити до посібника інформацію про найновіші досягнення та тенденції в

галузі електрохімії. Ви дізнаєтесь про сучасні методи дослідження, інноваційні матеріали та перспективні технології.

Практична орієнтованість: Багато уваги в посібнику приділяється практичному застосуванню електрохімічних знань. Ви дізнаєтесь про те, як принципи електрохімії використовуються в промисловості, енергетиці, екології та інших сферах.

Розвиток аналітичного мислення: Завдання та лабораторні роботи в посібнику спрямовані не лише на закріплення теоретичних знань, але й на розвиток вашого аналітичного мислення, здатності до критичного аналізу та вирішення складних проблем.

Самоконтроль та самооцінка: Кожен розділ завершується контрольними запитаннями та завданнями для самостійної роботи. Це дає вам змогу оцінити рівень засвоєння матеріалу та виявити аспекти, які потребують додаткової уваги.

Для максимально ефективного використання цього навчального посібника ми рекомендуємо дотримуватися наступних порад:

Послідовне вивчення: Матеріал у посібнику подається в логічній послідовності, де кожен наступний розділ базується на знаннях, отриманих у попередніх. Тому рекомендуємо вивчати матеріал послідовно, не пропускаяючи розділи.

Активне читання: При вивченні теоретичного матеріалу намагайтеся не просто читати текст, а активно осмислювати інформацію. Робіть нотатки, виділяйте ключові поняття, намагайтеся пов'язати нову інформацію з уже відомою вам.

Практичне застосування: Обов'язково виконуйте всі практичні завдання та лабораторні роботи. Саме через практику ви зможете по-справжньому зрозуміти та засвоїти теоретичний матеріал.

Розв'язування задач: Приділяйте особливу увагу розв'язуванню задач. Це допоможе вам розвинути навички застосування теоретичних знань для вирішення конкретних проблем.

Самоконтроль: Регулярно перевіряйте свої знання, відповідаючи на контрольні запитання та виконуючи завдання для самостійної роботи.

Застосовуйте додаткові ресурси! *Не обмежуйтеся лише матеріалом посібника.* Використовуйте додаткові ресурси – відеолекції, наукові статті, онлайн-курси з метою поглиблення своїх знань з електрохімії.

Групове навчання: Обговорюйте складні теми з однокурсниками, беріть участь у дискусіях. Це допоможе вам краще зрозуміти матеріал та розвинути навички комунікації, які будуть корисні у вашій майбутній професійній діяльності.

Зв'язок з практикою: Намагайтеся знаходити приклади застосування вивченого матеріалу в реальному житті та у вашій майбутній професії. Це підвищить вашу мотивацію та допоможе краще запам'ятати інформацію.

Важливо розуміти, що електрохімія – це не просто академічна дисципліна, а наука, котра має величезне практичне значення в сучасному світі. Знання, які ви отримаєте з цього посібника, знайдуть застосування в багатьох сферах:

Енергетика: Електрохімічні процеси лежать в основі роботи багатьох сучасних джерел енергії, включаючи акумулятори, паливні елементи та сонячні батареї. Розуміння цих процесів є ключовим для розробки більш ефективних та екологічно чистих джерел енергії.

Електротехніка та електроніка: Знання електрохімії необхідні для розробки та вдосконалення різноманітних електротехнічних та електронних пристроїв, від побутової техніки до складних промислових систем.

Матеріалознавство: Електрохімічні методи широко використовуються для створення нових матеріалів з унікальними властивостями, а також для модифікації поверхні існуючих матеріалів.

Екологія: Електрохімічні методи відіграють важливу роль у очищенні води та повітря, переробці відходів та моніторингу стану навколишнього середовища.

Медицина та ветеринарія: Електрохімічні сенсори та біосенсори знаходять все ширше застосування в медичній діагностиці та моніторингу стану здоров'я людини та тварин.

Сільське господарство: Застосування електрообладнання сприятиме підвищенню рентабельності виробництва продукції тваринництва та рослинництва, а також покращанню її якості.

Нанотехнології: Електрохімічні методи є одними з ключових інструментів у створенні та дослідженні наноструктур та наноматеріалів.

Електрохімія є галуззю науки, яка постійно розвивається. Ось деякі з найбільш перспективних напрямків розвитку електрохімії, які можуть визначати майбутнє цієї науки:

Розробка нових типів акумуляторів: Створення більш ємних, довговічних та безпечних акумуляторів є одним з ключових завдань сучасної електрохімії. Особлива увага приділяється розробці твердотільних акумуляторів та акумуляторів на основі нових матеріалів.

Удосконалення паливних елементів: Паливні елементи розглядаються як перспективне джерело чистої енергії для транспорту та стаціонарних установок. Ведуться роботи над підвищенням їх ефективності та зниженням вартості.

Електрохімічні методи синтезу: Розробляються нові електрохімічні методи синтезу органічних та неорганічних сполук, які можуть бути більш ефективними та екологічно чистими порівняно з традиційними хімічними методами.

Електрокаталіз: Ведуться інтенсивні дослідження в галузі електрокаталізу, спрямовані на розробку більш ефективних каталізаторів для різноманітних електрохімічних процесів.

Електрохімічні сенсори: Розробка нових типів електрохімічних сенсорів для моніторингу навколишнього середовища, контролю якості продуктів харчування, медичної діагностики та інших застосувань.

Електрохімічні методи в енергетиці: Розробляються нові електрохімічні методи для зберігання та перетворення енергії, включаючи проточні батареї та системи електрохімічного перетворення сонячної енергії.

Електрохімія наноматеріалів: Вивчення електрохімічних властивостей наноматеріалів та розробка методів їх синтезу та модифікації є одним з найбільш активно розвиваючих напрямків сучасної електрохімії.

Електрохімія відіграє важливу роль у вирішенні багатьох глобальних проблем, з якими стикається людство:

Енергетична криза: Електрохімічні технології, такі як акумулятори та паливні елементи, є ключовими для розвитку відновлюваної енергетики та електромобілів, що може допомогти зменшити залежність від викопного палива.

Зміна клімату: Електрохімічні методи можуть бути використані для зменшення викидів парникових газів, наприклад, через електрохімічне перетворення CO_2 у корисні продукти.

Забруднення навколишнього середовища: Електрохімічні методи очищення води та повітря можуть допомогти у боротьбі з забрудненням навколишнього середовища.

Дефіцит ресурсів: Електрохімічні методи переробки відходів та вилучення цінних матеріалів можуть допомогти у більш ефективному використанні ресурсів.

Проблеми охорони здоров'я: Електрохімічні сенсори та біосенсори можуть зробити медичну діагностику більш доступною та ефективною.

Електрохімія тісно пов'язана з багатьма іншими науковими дисциплінами:

Фізика: Електрохімія використовує багато концепцій з фізики, особливо з електродинаміки та статистичної фізики.

Математика: Математичні методи широко використовуються в електрохімії для моделювання та аналізу електрохімічних процесів.

Матеріалознавство: Електрохімія тісно пов'язана з матеріалознавством, особливо в галузі розробки нових електродних матеріалів та електродів.

Органічна та неорганічна хімія: Знання з цих галузей хімії необхідні для розуміння багатьох електрохімічних реакцій.

Біохімія: Електрохімічні методи широко використовуються в біохімічних дослідженнях, особливо застосовуються для біосенсорів та біопаливних елементів.

Екологія: Електрохімічні методи відіграють важливу роль в екологічних дослідженнях та технологіях захисту навколишнього середовища.

Інженерні науки: Знання електрохімії необхідні для розробки та оптимізації багатьох інженерних систем, від акумуляторів до промислових електролізерів.

Як майбутні фахівці в галузі електроенергетики, електротехніки та електромеханіки, ви будете постійно стикатися з електрохімічними системами та процесами у вашій професійній діяльності. Ось деякі приклади того, як знання електрохімії можуть бути корисними у вашій майбутній роботі:

Розробка та експлуатація систем електропостачання: Знання електрохімії необхідні для розуміння принципів роботи та оптимізації різних систем накопичення енергії, таких як акумуляторні батареї та паливні елементи.

Електротехнічне обладнання: Розуміння електрохімічних процесів важливе для правильного вибору матеріалів, захисту від корозії та оптимізації роботи різноманітного електротехнічного обладнання.

Електромеханічні системи: Знання електрохімії можуть бути корисними при розробці та експлуатації електромеханічних систем, особливо в умовах агресивних середовищ або при використанні спеціальних матеріалів.

Енергоефективність: Електрохімічні технології відіграють важливу роль у підвищенні енергоефективності різних систем та процесів.

Інноваційні технології: Знання електрохімії можуть допомогти вам брати участь у розробці та впровадженні інноваційних технологій в енергетиці та електротехніці.

Отже, навчальний посібник "Основи електрохімії. Практикум" є вашим провідником у захоплюючий світ електрохімії. Він надасть вам не лише теоретичні знання, але й практичні навички, необхідні для успішної кар'єри в галузі електроенергетики, електротехніки та електромеханіки.

Електрохімія – це динамічна та інноваційна галузь науки, яка відіграє ключову роль у вирішенні багатьох глобальних проблем та розвитку сучасних технологій.

Ми заохочуємо вас підходити до вивчення електрохімії з ентузіазмом та допитливістю. Не бійтеся задавати питання, експериментувати та шукати нові застосування для отриманих знань. Пам'ятайте, що ваші ідеї та інновації можуть змінити світ на краще.

Бажаємо вам успіхів у вивченні електрохімії та у вашій майбутній професійній діяльності!

З повагою: автори

1 **ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЇ. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ**

1.1 Предмет та зміст електрохімії. Електрохімічні системи

Електрохімія – розділ хімії, що вивчає взаємне перетворення хімічної та електричної енергії, тобто, перетворення хімічної енергії в електричну (гальванічний елемент, паливний елемент), перетворення електричної енергії в хімічну (електроліз водних розчинів і розплавів).

Електрохімія є порівняно новою галуззю науки і техніки. Виникнення електрохімії як науки пов'язане з іменами Гальвані, Вольта та Петрова, які на межі XVIII та XIX ст. відкрили та дослідили електрохімічні (гальванічні) елементи. Деві і Фарадей у першій половині XIX ст. вивчали електроліз. Швидкий розвиток електрохімії наприкінці XIX ст. пов'язаний з появою теорії електролітичної дисоціації С. Арреніуса (1887) та з роботами В. Нернста з термодинаміки електродних процесів. Теорія Арреніуса розвинена Дебаєм та Гюккелем (1923), які розробили електростатичну теорію сильних електролітів.

Електрохімія важлива як у теоретичному, так і в практичному відношенні. Це основа добування лужних і лужноземельних металів, лугів, алюмінію, хлору, рафінування міді та багатьох інших технологічних процесів. Сучасне господарство потребує виробництва найрізноманітніших акумуляторів, батарей, паливних елементів і постійного вдосконалення цих приладів. Електрохімічні процеси є основою багатьох методів аналізу і наукових досліджень, теорія яких також є предметом вивчення електрохімії.

Електрохімічні реакції є досить розповсюдженими у промисловому виробництві, а також відбуваються у деяких природних процесах. Електрохімічний механізм реакції неодмінно пов'язаний з наявністю електричного струму у системі. Обов'язковою умовою перебігу реакцій за електрохімічним механізмом є розділення у просторі процесів окиснення і відновлення, що дійсно відбувається у гальванічних елементах та електролізерах. Реакції, що відбуваються на електродах, називають *електрохімічними окисно-відновними гетерогенними реакціями*.

Електрохімічні процеси – процеси хімічного перетворення речовин, що відбуваються на межі поділу фаз «електрод – електроліт» під час проходження електричного струму. Електрохімічні процеси можна розділити на дві групи: процеси перетворення хімічної енергії в електричну (гальванічні елементи та корозія металів) та процеси перетворення електричної енергії на хімічну (електроліз).

Взаємні перетворення хімічної та електричної енергії відбуваються в *електрохімічних системах*. Будь-яка електрохімічна система складається з внутрішньої та зовнішнього ланцюга. Найпростіша електрохімічна система складається з двох електродів та іонного провідника між ними. Електроди замикаються між собою металічним провідником (провідником 1-го роду, зовнішній ланцюг). Іонним провідником (провідником 2-го роду) є розчини або розплави електролітів, а також тверді електроліти (внутрішній ланцюг). *Електродами* називають провідники, що мають електронну провідність і перебувають у контакті з іонним провідником.

У провідниках першого роду електричний струм виникає завдяки напрямленому руху електронів, у електролітах – завдяки руху іонів, причому електрони не можуть рухатись у електролітах, а іони – у металах. Швидкість руху іонів в розчинах значно менша порівняно із швидкістю руху електронів у металах, тому електрична провідність, наприклад, міді і срібла приблизно в 1 млн. разів більша провідності розчинів.

Електрод, на якому відбувається окиснення, називається *анодом*, а електрод, на якому відбувається відновлення, називається *катодом*. Саме на електродах відбувається перетворення хімічної й електричної форм енергії.

Електроди бувають *активними* та *інертними*. *Активними* називаються електроди, матеріал яких бере участь у електрохімічних перетвореннях. Внаслідок цього маса таких електродів з часом змінюється. *Інертні* електроди в електрохімічних перетвореннях участі не беруть.

Електрохімічна система, яка виробляє електричну енергію внаслідок хімічних перетворень, називається *хімічним джерелом струму*. В такій системі електрод, який віддає електрони у зовнішній ланцюг, називають негативним електродом – *анодом*.

Електрод, який приймає електрони із зовнішнього ланцюга, називають позитивним електродом – *катодом*.

Електрохімічна система, в якій внаслідок зовнішньої електричної енергії здійснюються хімічні перетворення, називається *електролітичною ванною* або *електролізером*. У такій системі електрод, який приймає електрони від учасників реакції, називають анодом, а електрод, який віддає електрони реагентам, є катодом. Частину електроліту, яка знаходиться в прианодному просторі, називають *анолітом*, а у прикатодному – *католітом*.

1.2 Розчини електролітів. Основні положення теорії електролітичної дисоціації

Електроліти – це речовини, які розпадаються на іони у розчинах або розплавах. Розчини електролітів характеризуються деякими особливостями: здатністю проводити електричний струм; систематичними відхиленнями деяких властивостей цих розчинів (температури замерзання, температури кипіння, тиску насиченої пари розчинника над розчином тощо) від таких самих властивостей розчинів неелектролітів однакової концентрації.

Першу кількісну теорію розчинів електролітів, тобто розчинів речовин, здатних проводити електричний струм, висунув шведський вчений С. Арреніус у 1883–1887 рр.

Теорія ґрунтується на трьох положеннях.

1. Деякі речовини, що називаються електролітами, здатні при розчиненні у відповідних розчинниках, наприклад у воді, розпадатися на протилежно заряджені частинки – іони. Розпад електролітів на іони при розчиненні було названо процесом електролітичної дисоціації. Кількість іонів, утворених у результаті дисоціації однієї молекули електроліту, так само як і величина та знак заряду цих іонів, залежать від його природи.

2. Електроліти при розчиненні розпадаються на іони не повністю. Молекулам, що розпалися в стані рівноваги на іони, відповідає ступінь електролітичної дисоціації, який позначається через α . *Ступінь електролітичної дисоціації α дорівнює відношенню кількості молекул, що розпалися на іони n , до загальної кількості розчинених молекул N :*

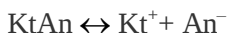
$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

Ступінь електролітичної дисоціації речовини, розчиненої в даному розчиннику, залежить від природи цієї речовини, температури і від її концентрації.

За величиною ступеня дисоціації всі електроліти діляться на *сильні* і *слабкі*. До *сильних електролітів* відносяться речовини, які в розчинах дисоціюють практично повністю. Це – більшість солей; кислоти: H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HSCN , HMnO_4 , H_2MnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2CrO_4 , HCl , HBr , HI ; основи лужних і лужноземельних металів. *Слабкі електроліти* в розчинах дисоціюють частково. До них належать більшість органічних кислот і основ, неорганічні кислоти H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3 , H_3AsO_3 , HCN , HF , HClO , HNO_2 і NH_4OH .

Оскільки ступінь дисоціації залежить від багатьох факторів, то для характеристики сили електроліту частіше використовують *константу дисоціації* $K_{\text{дис}}$.

Електролітична дисоціація слабких електролітів є оборотним процесом, тому вона підкоряється закону діючих мас. Для реакції електролітичної дисоціації слабого електроліту



константа дисоціації матиме вигляд:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Kt}^{+}] [\text{An}^{-}]}{[\text{KtAn}]}$$

де $[\text{Kt}^{y+}]$ і $[\text{An}^{x-}]$ – молярні концентрації відповідно катіонів і аніонів, $[\text{Kt}_x\text{An}_y]$ – молярна концентрація недисоційованих молекул.

Чим менше значення $K_{\text{дис}}$, тим слабкішим є електроліт, і навпаки, велике значення $K_{\text{дис}}$ свідчить про його високу здатність до дисоціації (дод. табл.3).

Важливішою ознакою константи дисоціації є те, що вона не залежить від концентрації розчину, а залежить лише від природи розчиненої речовини і розчинника та від температури.

Зв'язок між ступенем дисоціації, концентрацією розчину і константою електролітичної дисоціації встановлює *закон розведення Оствальда*: у міру розведення розчину (тобто зменшення концентрації електроліту) ступінь його електролітичної дисоціації підвищується. Математичний вираз закону розведення Оствальда має вигляд:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[Kt^+][An^-]}{[KtAn]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}.$$

де $[Kt^+][An^-]$ – відповідно добуток концентрацій катіона і аніона; C - молярна концентрація, моль/дм³; α - ступінь дисоціації.

У тому випадку, коли електроліт дуже слабкий, ступінь дисоціації має невелике значення ($\alpha \rightarrow 0$), яким можна знехтувати, тоді знаменник у рівнянні прирівнюється до одиниці $(1-\alpha) \sim 1$, а закон розведення набирає вигляду:

$$K_{\text{дис.}} = \alpha^2 C,$$

звідки ступінь дисоціації

$$\alpha = \sqrt{K/C}.$$

3. Сили взаємодії між іонами відсутні, і розчини електролітів поведуться подібно до ідеальних газових систем. Це положення автори теорії електролітичної дисоціації прямо не висловлювали, але воно лежить в основі всіх її кількісних співвідношень.

За допомогою цих трьох постулатів теорія електролітичної дисоціації змогла пояснити багато властивостей розчинів, дати їм кількісну характеристику і пояснити численні досліджувані факти й закономірності. На основі уявлень про електролітичну дисоціацію було створено теорію електропровідності і теорію дифузії в розчинах електролітів, розроблено осмотичну теорію виникнення ЕРС та інші.

Недоліками теорії Арреніуса є те, що вона не пояснювала причин електролітичної дисоціації. Крім того, ця теорія вірна лише для слабких електролітів з концентрацією розчинів $\leq 0,01$ моль/дм³. При вивченні розчинів сильних електролітів теорія Арреніуса не враховувала взаємодію електроліту з розчинником, тобто іон-дипольної та іон-іонної взаємодії. Іони розглядалися як частинки ідеального газу, що не взаємодіють між собою, що призвело до порушення кількісних співвідношень теорії Арреніуса. Наприклад, константа дисоціації не залишається постійною величиною, а залежить від концентрації розчину.

У подальшому Каблуков І.О. та Кістяковський В.О., з урахуванням хімічної теорії розчинів Д.І. Менделєєва, пояснили причину розпаду електроліту на іони.

За сучасними уявленнями дисоціація молекул електролітів у розчині відбувається внаслідок складного фізико-хімічного процесу взаємодії молекул електроліту з полярними молекулами розчинника. Оскільки молекули води є диполями, у розчинах вони притягуються протилежно зарядженими полюсами до іонів у вузлах кристалічної решітки електролітів з іонним типом зв'язку у молекулах (рис. 1.1).

У разі взаємодії молекули розпадаються на іони, які переходять у розчин у вигляді гідратованих іонів. Так само дисоціація полярних молекул електролітів з ковалентним полярним зв'язком у водних розчинах обумовлена взаємодією з полярними молекулами води.

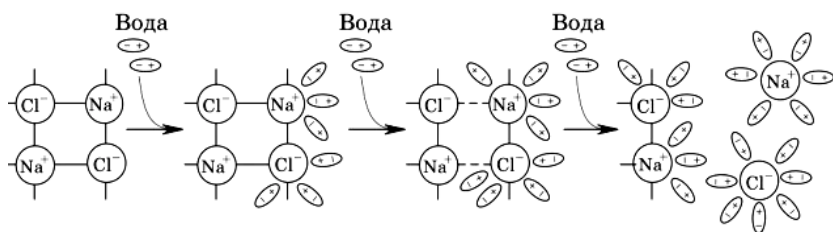


Рис. 1.1. Схема процесу дисоціації молекул NaCl при розчиненні у воді.

Така властивість сильних електролітів пояснюється теорією сильних електролітів, що була висунута у 1923 році вченими П. Дебаєм та Е. Гюккелем.

Теорія сильних електролітів Дебая-Гюккеля

У водних розчинах сильні електроліти, зазвичай, дисоціюють повністю. У розчині міститься багато іонів, і вони заходяться близько один до одного, тому навіть за малої концентрації розчину енергія електростатичного взаємодії між іонами досить велика. Однойменно заряджені іони відштовхуються, а протилежно заряджені іони притягуються. При цьому навколо кожного іона знаходяться переважно іони з протилежним зарядом – «іонна атмосфера». Радіус іонної атмосфери порівняно великий, тому іонні атмосфери сусідніх іонів перетинаються; крім того, кожен іон оточений дипольними молекулами розчинника – сольватною оболонкою. Тобто, у розчині сильного електроліту як би виникає просторова структура, що обмежує свободу переміщення іонів та

змінює властивості розчину так, ніби зменшився ступінь дисоціації. Зі збільшенням концентрації розчину гальмуюча дія іонної атмосфери виявляється значніше і більше впливає на властивості розчинів сильних електролітів. Тому усі властивості розчинів електролітів, що залежать від концентрації іонів, виявляються відповідно до меншої кількості іонів, ніж це є у дійсності.

Для оцінювання стану іонів у розчині сильного електроліту Г. Льюїс запропонував користуватися поняттям активності замість концентрації. *Активність (a) електроліту* (або іона) – це ефективна або уявна концентрація, відповідно до якої він діє у хімічних реакціях. Наприклад, активність іонів Na^+ і Cl^- у 1М розчині NaCl дорівнює 0,65 моль/дм³. При підстановці активності замість концентрації у закони ідеальних розчинів можна розрахувати властивості реальних розчинів. Для ідеальних розчинів активність співпадає з концентрацією, а у реальних показує ступінь їхнього відхилення від стану ідеальності.

Відношення активності іонів до концентрації розчинів називають *коефіцієнтом активності f*.

$$f = a/C_M, \text{ звідси } a = f C_M.$$

Фізичний зміст коефіцієнта активності f показує міру відхилення властивостей реального розчину від ідеального. У дуже розведених розчинах сильних електролітів f наближається до 1 ($a \approx C_M$).

Для розчинів сильних електролітів на основі закону діючих мас за значенням активності іонів обчислюють константи дисоціації. Наприклад для хлоридної кислоти: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

$$K_A = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \cdot f^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{HCl}}}$$

Коефіцієнт активності іонів є функцією не лише концентрації розчинів, він залежить також від природи електроліту, температури та іонної сили розчину μ .

Іонна сила μ дорівнює напівсумі добутку молярних концентрацій усіх іонів у розчині на квадрати їх зарядів:

$$\mu = \frac{C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2}{2}, \text{ або } \mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

де C_1, C_2, C_i – концентрації іонів у розчині, моль/л; Z_1, Z_2, Z_i – їх заряди.

Іонна сила характеризує електростатичну взаємодію іонів у розчині. Експериментально встановлено, що зі збільшенням іонної сили розчину коефіцієнт активності знижується. За значенням іонної сили розведених розчинів сильних електролітів обчислюють коефіцієнти активності іонів за формулою:

$$\lg f = -0,5 Z^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

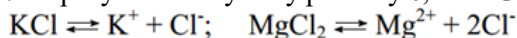
Якщо в розчині присутні два або кілька електролітів, то обчислюється загальна іонна сила розчину.

Приклад 1. Розрахувати іонну силу розчину BaCl_2 0,001 М.

Дана сіль дисоціює за рівнянням $\text{BaCl}_2 \leftrightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$, причому $C_{\text{Ba}^{2+}} = 2C_{\text{Cl}^-}$, тоді іонна сила розчину дорівнює:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0,001 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,001 \cdot 1^2) = 0,003$$

Приклад 2. Розрахувати іонну силу розчину 0,1М KCl + 0,05М MgCl_2 .



$$[\text{K}^+] = 0,1 \text{ М}; [\text{Mg}^{2+}] = 0,05 \text{ М}; [\text{Cl}^-] = 0,1 + 2 \cdot 0,05 = 0,2 \text{ М}$$

$$\mu = \frac{0,1 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 2^2}{2} = \frac{0,1 + 0,2 + 0,2}{2} = 0,25$$

Визначення іонної сили розчинів сильних електролітів необхідна при кількісних визначеннях речовин у хімічному аналізі, а також для проведення біологічних досліджень. Такі сильні електроліти як NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 містяться у крові та лімфі живих істот. Тому при вивченні дії розчинів сильних електролітів на організм слід застосовувати розчини однакової іонної сили.

1.3 Електрична провідність розчинів електролітів

Процеси життєдіяльності рослин протікають у водних розчинах, зокрема, в розчинах електролітів. Важливі відомості про властивості таких розчинів можна одержати, досліджуючи їх електропровідність. Вивчення електропровідності є основою ряду фізико-хімічних методів аналізу, які застосовуються в агрохімічній та й у агрономічній практиці.

Під проходженням електричного струму крізь розчин або розплав розуміють рух або перенесення електричних зарядів від одного полюса до іншого під дією зовнішнього електричного поля.

Здатність речовини проводити електричний струм називають *електричною провідністю*. Розчини і розплави електролітів відносяться до провідників другого роду (провідники першого роду – метали), в яких електропровідність обумовлена наявністю в них заряджених частинок – іонів. Іони у розчині, за відсутності електричного поля, коливаються або рухаються хаотично. У разі накладання зовнішнього електричного поля хаотичний тепловий рух іонів зберігається, але на нього накладається орієнтований поступальний рух до поверхні електродів: катіони – до від’ємного (катода), а аніони – до додатного (анода) полюсу, тобто через розчин електроліту проходить електричний струм. Для характеристики провідності розчинів використовують питому (κ) та молярну (еквівалентну) (λ) провідності.

Кількісно явище електропровідності характеризується однойменною величиною. Електропровідність провідника L – величина, зворотна його опору R (Ом) та має розмірність См (сименс), або Ом⁻¹.

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 один від одного. 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 на відстані 1 м. Одиницею виміру питомої електропровідності є Ом⁻¹×м⁻¹ = См×м⁻¹, де См – сименс. Питома електропровідність розчинів електролітів залежить від концентрації іонів (рис. 1.2), їх швидкості руху і заряду, а також від температури.

Із збільшенням концентрації електроліту електропровідність збільшується, досягаючи певного максимуму, а потім починає зменшуватись. Така залежність чітко виражена для сильних електролітів і значно менше для слабких. Наявність максимуму

пояснюється тим, що в розбавлених розчинах електролітів швидкість руху іонів майже не залежить від концентрації, питома електропровідність зростає із збільшенням числа іонів. При досягненні певної концентрації у розчинах сильних електролітів швидкість руху іонів зменшується через наявність іонної атмосфери. Для слабких електролітів у разі досягнення певної концентрації починає зменшуватися ступінь дисоціації α . При цьому число іонів у розчині зростає меншою мірою, ніж аналітична концентрація, що призводить до зменшення питомої електропровідності.

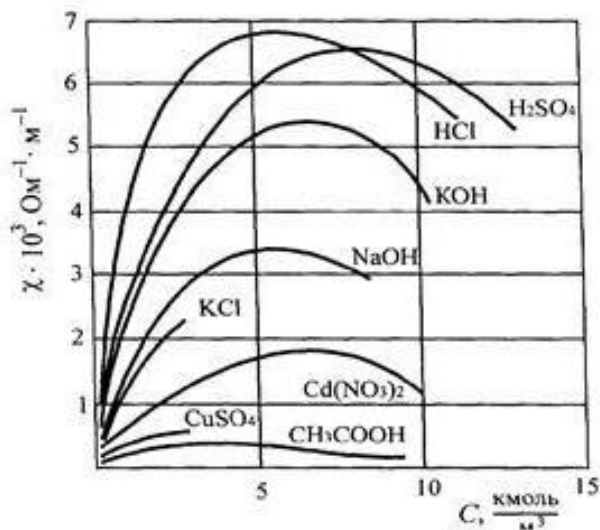


Рис. 1.2. Залежність питомої електропровідності розчинів від їх концентрації.

Питома електропровідність розчинів електролітів залежить також від індивідуальних властивостей іонів, особливо від швидкості їх руху і заряду. Залежність її від температури є досить складною, оскільки остання впливає на окремі характеристики, зокрема в'язкість, ступінь дисоціації, гідратацію іонів і швидкість їх руху. Однак у загальному випадку питома електропровідність розчинів завжди збільшується з підвищенням температури.

Отже, питома електропровідність залежить від багатьох чинників. Для врахування впливу на електропровідність розчинів

електролітів їх концентрації та взаємодії між іонами ввели поняття молярної (еквівалентної) електропровідності.

Молярною електропровідністю λ (лямбда) називається електропровідність об'єму розчину, який містить 1 кмоль розчиненої речовини і розміщений між електродами, які знаходяться на відстані 1м один від одного. Електропровідність 1 м³ даного розчину буде питомою. Отже, молярна електропровідність дорівнює добутку питомої електропровідності на число кубічних метрів розчину V, в якому міститься 1 кмоль електроліту:

$$\lambda = \kappa \times V = \kappa / c$$

Одиницею виміру молярної електропровідності є См×м²/кмоль. Оскільки 1 дм³ містить с/1000 моль електроліту, маєм вираз:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c}$$

Величина V, яку називають *розведенням розчину*, обернена концентрації $V=1/C$ і показує який об'єм розчину (м³) даної концентрації (C) містить 1 кмоль електроліту; число 1000 потрібне для перерахунку молярної концентрації із кмоль/м³ у моль/дм³. Наприклад, для 0,05 М розчину розбавлення дорівнює $V = 1/0,05 = 20$ м³, тобто в 20 м³ розчину міститься 1 кмоль даної речовини.

Молярна електропровідність розчинів електролітів зручна для користування, бо це провідність однакової кількості речовини і її зміни при розбавленні пов'язані лише із зміною стану електроліту. Цілком природно, що із зменшенням концентрації розчину, його молярна електропровідність зростатиме (рис. 1.3). Або інакше, із збільшенням розведення розчину (як сильних, так і слабких електролітів) молярна електропровідність зростає, прямує до певної граничної величини.

Розведення, при якому молярна провідність сягає граничного значення, нескінченно велике, а тому це граничне значення називають *молярною електропровідністю при нескінченному розбавленні і позначають λ_{∞}* .

Навіть у дуже концентрованих розчинах сильних електролітів (кислоти, луги, солі) молярна електропровідність досить висока (рис. 1.3). У сильних електролітах всі молекули дисоційовані.

Проте, при зменшенні концентрації розчинів спостерігається помітне зростання електропровідності в основному внаслідок послаблення міжіонної взаємодії. У концентрованих розчинах слабких електролітів ступінь дисоціації, а отже і молярна електропровідність дуже незначна. Зі зменшенням концентрації розчину ступінь дисоціації електроліту зростає, що зумовлює зростання молярної електропровідності, яка прямує до граничного значення для нескінченно розбавленого розчину λ_{∞} .

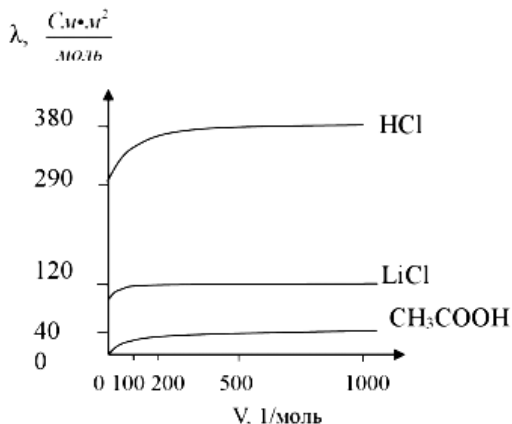


Рис. 1.3. Залежність молярної електричної провідності від розведення для сильного і слабого електролітів.

Молярна електропровідність, так само як і питома, залежить від температури. З ростом температури на 1° λ зростає на 2–2,5 %.

Основними причинами зростання електропровідності розчину при нагріванні є зменшення його в'язкості та зменшення товщини гідратних оболонок іонів, а тому і збільшення швидкості їх руху.

Вивчаючи електропровідність розчинів електролітів, Ф. Кольрауш (1898) дійшов висновку, що при нескінченному розведенні електропровідність певного іона не залежить від присутності інших іонів протилежного заряду, які є в розчині. Наприклад, швидкість руху іонів K^{+} не залежить від того, який аніон входить до складу солей – Cl^{-} , NO_3^{-} чи будь який інший. Аналогічно, швидкість руху іонів Cl^{-} є величина стала і не залежить від природи катіона. Отже, в дуже розведених розчинах внесок кожного іона в сумарне значення електропровідності не залежить від природи інших, сумісних з ним в цьому розчині іонів.

Позначивши абсолютну швидкість катіона U_+ , а аніона U_- і враховуючи, що 1 кмоль іонів переносить $9,65 \times 10^7$ кулонів електрики (F – стала Фарадея), легко розрахувати скільки електрики буде перенесено за 1с через розчин, що містить 1 кмоль електроліту при відстані між електродами 1 м. Якщо б швидкість іона була 1 м/с, через цей розчин за 1 сек пройшло б F кулонів. Якщо ж швидкість іонів рівна U м/с, то кількість електричного струму, що перенесуть іони за 1 с, рівна $F \cdot U$. Цю величину називають *рухливістю іонів* (λ_+ і λ_-).

Отже, *закон незалежності руху іонів* (закон Кольрауша) можна сформулювати так: *молярна електропровідність електроліту при нескінченному розведенні рівна сумі рухливостей катіонів та аніонів і виразити формулою:*

$$\lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_-$$

де $\lambda_+ = U_+ \cdot F$ і $\lambda_- = U_- \cdot F$ – рухливість катіонів та аніонів.

Гранична молярна електрична провідність іона (рухливість) є величиною сталою. Вона залежить від його швидкості, температури та природи розчинника.

Закон Кольрауша незалежності руху іонів дає змогу вираховувати значення ступеня електролітичної дисоціації α . Для слабких електролітів

$$\lambda = \alpha F(U_+ + U_-).$$

де α – ступінь електролітичної дисоціації; F – стала Фарадея; U_+ і U_- – абсолютні швидкості руху катіона і аніона.

Вираз $\lambda = \alpha F(U_+ + U_-)$ – це рівняння Арреніуса, що зв'язує молярну електропровідність із ступенем дисоціації електроліту. Згідно цього *молярна електропровідність розчину слабого електроліту пропорційна добутку ступеня його дисоціації на суму абсолютних швидкостей руху його катіонів та аніонів.*

При нескінченному розведенні:

$$\lambda_{\infty} = F(U_+ + U_-).$$

Прирівнюючи це значення і вираз закону Кольрауша, одержимо:

$$\lambda_{\infty} = F U_+ + F U_- = \lambda_+ + \lambda_-$$

Отже, рухливість іона – це як добуток його абсолютної швидкості на число Фарадея. Підставивши значення λ_{∞} маємо:

$$\lambda = \alpha \lambda_{\infty}.$$

Цей вираз дає змогу розраховувати ступінь дисоціації слабого електроліту, молярна електропровідність якого (λ) визначена експериментально, а λ_{∞} розраховують, користуючись довідниковими даними про рухливість іонів, за рівнянням:

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty} = \lambda / \lambda_{+} + \lambda_{-}$$

Величина, за допомогою якої виражається частка електрики, що переноситься даним іоном, називається *числом перенесення іона*. Для бінарного електроліту

$$t_{+} = \frac{u_{+}}{u_{+} + u_{-}} = \frac{\lambda_{+}}{\lambda_{+} + \lambda_{-}}$$
$$t_{-} = \frac{u_{-}}{u_{+} + u_{-}} = \frac{\lambda_{-}}{\lambda_{+} + \lambda_{-}}$$
$$t_{+} + t_{-} = 1,$$

де t_{+} і t_{-} – числа перенесення катіона і аніона відповідно.

Відмінність у швидкостях руху катіонів та аніонів призводить до того, що вони переносять різні кількості електрики, але це не призводить до порушення електронейтральності розчину, а лише змінює концентрацію електроліту у анода та катода.

Число перенесення залежить від концентрації розчину. Для однієї і тієї ж солі в різних розчинниках числа переносу різняться, що зумовлено різною сольватацією іонів у різних розчинниках.

Для визначення чисел перенесення використовується ряд експериментальних методів, наприклад метод Гітторфа. Числа перенесення в методі Гітторфа визначають за зміною концентрацій іонів в анодному та катодному просторах електрохімічного середовища при пропусканні через розчин певної кількості електрики, використовуючи джерело постійного струму.

1.4 Кондуктометрія

Кондуктометрія (від англ. *conductivity* – електропровідність і *метрія* – міряти) – електрохімічний метод аналізу, що ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів.

Для вимірювання електричної провідності створюється електролітична (кондуктометрична) комірка – у розчин занурюють два індиферентних електрода, до яких прикладають напругу від джерела електричного струму.

Розрізняють методи прямої кондуктометрії і кондуктометричного титрування.

Метод прямої кондуктометрії ґрунтується на тому, що у розведених і помірно концентрованих розчинах електропровідність зростає зі збільшенням концентрації електроліту. На практиці використовують калібрувальний графік залежності електропровідності розчину від концентрації електроліту. Значення рухливостей іонів досить близькі, тому прямі кондуктометричні вимірювання дають інформацію про загальну концентрацію іонів у розчині.

Кондуктометричне титрування, на відміну від звичайного, не потребує застосування індикаторів і може бути проведено в забарвлених, а також у дуже розведених розчинах. У процесі кондуктометричного титрування відбувається заміна іонів титрованої речовини іонами реагенту, що додається, що призводить до зміни електропровідності розчину. Кондуктометричне титрування складається з трьох етапів:

1) вимірювання питомої електропровідності титруемого розчину при додаванні до нього еквівалентної кількості титранту (розчину з точно відомим титром чи концентрацією);

2) побудови за цими даними графічної залежності питомої електропровідності від кількості титранту (крива кондуктометричного титрування);

3) встановлення точки еквівалентності.

Характер зміни електричної провідності при титруванні, обумовлений заміщенням одних іонів іншими, дає змогу знайти точку еквівалентності. Точка еквівалентності (ТЕ) визначається за залежністю питомої електропровідності від концентрації внаслідок різної рухливості іонів. Різка зміна електричної провідності відбувається тоді, коли в процесі титрування утворюються або зникають малодисоційовані або важкорозчинні сполуки. Точка

еквівалентності співпадає за зломом на кривій «електропровідність – об’єм доданого титранту». При титруванні суміші речовин кількість зламів дорівнює кількості компонентів суміші.

Пояснимо суть кондуктометрії на прикладі кислотно-основного титрування, для якого він найчастіше застосовується. При титруванні кислоти лугом змінюється електропровідність розчину, а в точці еквівалентності на кривій титрування спостерігається перелом. Причина цього так чи інше зв’язана з різницею рухливості іонів початкового розчину та продуктів, що утворюються в результаті реакції нейтралізації. На рис. 1.4 показано залежність питомої електропровідності розчинів кислот від об’єму лугу під час титрування. Крива 1 відповідає випадку титрування сильної кислоти HCl лугом:

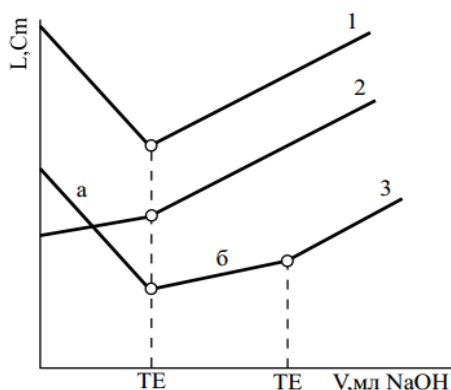
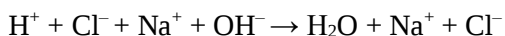
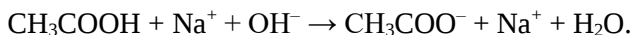


Рис. 1.4. Криві кондуктометричного титрування лугом сильної кислоти (1), слабкої кислоти (2), та суміші сильної та слабкої кислот або двоосновної кислоти (3).

У результаті реакції у розчині найрухливіші іони гідрогену зв’язуються з іонами гідроксилу, а замість них появляється еквівалентна кількість менш рухливих іонів натрію і електропровідність розчину зменшується. Такий хід кривої титрування зберігається доти, поки всі іони гідрогену у розчині не будуть зв’язані (точка еквівалентності). Якщо титрування продовжувати, то електропровідність знову збільшується внаслідок появи у розчині надлишку високочутливих іонів гідроксилу.

Крива 2 відповідає випадку титрування лугом слабкої кислоти (наприклад CH_3COOH). Помітне зростання електропровідності розчину до досягнення точки еквівалентності пов’язане із

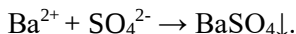
збільшенням у розчині концентрації іонів у разі зміни малодисоційованої оцтової кислоти на ацетат натрію – сильний електроліт, який дисоційований повністю:



Випадок, відображений кривою 3, стосується титрування лугом суміші сильної (ділянка а) та слабкої (ділянка б) кислот. Знаючи концентрацію луку ($C_{\text{Л}}$), його об'єм, який витрачено на титрування кислоти ($V_{\text{Л}}$) та об'єм розчину, взятого для аналізу, ($V_{\text{К}}$) можна розрахувати концентрацію кислоти в цьому розчині:

$$C_{\text{К}} = (C_{\text{Л}} \times V_{\text{Л}}) / V_{\text{К}}.$$

У кондуктометричному титруванні застосовують також реакції осадження. Так, за взаємодії розчинів барій хлориду з натрій сульфатом утворюється важкорозчинний осад барій сульфату:



Під час титрування більш рухливі іони барію, переходячи в осад, замінюються менш рухливими іонами натрію. Внаслідок цього електрична провідність розчину зменшується.

Після того, як усі іони барію перейдуть в осад, при подальшому додаванні розчину Na_2SO_4 електрична провідність знову починає збільшуватися внаслідок зростання концентрації іонів цього електроліту в досліджуваному розчині. Мінімум на кривій титрування відповідає точці еквівалентності (рис. 1.5).

Перевагою кондуктометричного титрування є можливість проведення аналізу каламутних та забарвлених розчинів, використання різних титриметричних методів, визначення органічних і неорганічних сполук, диференційованого титрування сумішей декількох компонентів без їх розділення.

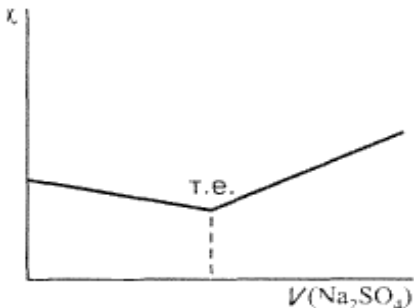


Рис. 1.5. Крива кондуктометричного титрування барій хлориду натрій сульфатом.

1.5 Лабораторні роботи

Лабораторні роботи з дисципліни «Електрохімія» проводяться з метою закріплення теоретичного матеріалу, що викладається на лекціях. У ході лабораторної роботи студенту ставиться завдання освоїти прийоми та методи ведення хімічного експерименту, набути навичок роботи з приладами, навчитися основним способам обробки експериментальних даних та оцінки отриманих результатів. Лабораторна робота складається із трьох послідовних етапів – це підготовка до завдання, проведення досліджень у лабораторії, написання звіту.

При підготовці до виконання кожної лабораторної роботи необхідно ознайомитися з текстом роботи, її цілями, теоретичним введенням, матеріалами лекцій та підручника, переліком реактивів і обладнання, що використовуються, а також порядком виконання самих експериментів.

Після проведення експериментальної частини роботи та опису спостережень необхідно записати рівняння реакцій процесів, що спостерігаються, провести розрахунки, побудувати графіки, заповнити таблиці з отриманими результатами. У розділі “Висновки” потрібно, відповідно до мети роботи, у вигляді кількох максимально коротких пропозицій навести підсумкові результати експериментів та дати їх інтерпретацію.

1.5.1 Електролітична дисоціація. Сильні і слабкі електроліти

Мета роботи: ознайомитися з теоретичними основами електролітичної дисоціації, дослідити вплив природи розчиненої речовини, концентрації розчину на електропровідність електроліту.

Суть роботи. Кількісною характеристикою процесу дисоціації є ступінь дисоціації електроліту – це відношення числа його молекул, що розпалися в даному розчині на іони (n), до загального числа його молекул у розчині (N): або

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Ступінь дисоціації залежить: а) від природи розчиненої речовини; б) природи розчинника (його діелектричної проникності та полярності); в) концентрації розчину (чим менша концентрація, тим більша ступінь дисоціації); г) температури; л) наявності однойменного іона. За ступенем дисоціації електроліти поділяють на сильні, середні та слабкі.

Прилади та реактиви: прилад для визначення електропровідності розчинів; хімічні склянки ємністю 50 см³, скляні палички; розчин цукру C₁₂H₂₂O₁₁, нітратна кислота HNO₃ 0,1 М, ацетатна кислота CH₃COOH 0,1 М, натрій гідроксид NaOH 0,1 М, натрій хлорид NaCl 0,1 М, амоніак NH₄OH 0,1 М.



Рис. 1.6. Прилад для вимірювання електропровідності розчину.

речовин (рис. 1.6) складається зі склянки для розчину, графітових електродів (1,2) та електричної лампочки. Електроди занурені у склянку з розчином і з'єднані з джерелом струму. В електричне коло послідовно під'єднана електрична лампочка.

Підготовку до досліду виконувати при виключеному пристрої. Спостерігати електропровідність розчину за яскравістю світіння лампочки: чим яскравіше її світло, тим більше електропровідність розчину. Умовна шкала для запису спостережень: 0 – лампочка не загоряється, 1 – слабе світіння, 2 – середнє світіння, 3 – сильне світіння.

Дослід 1. Порівняння електропровідності розчинів електролітів і неелектролітів

Порівняти електропровідність дистильованої і водопровідної води, розчину цукру і розчину NaCl. Результати всіх дослідів (за умовною шкалою) занести у таблицю 1.1.

Спочатку заповнити склянку дистильованою водою, занурити електроди, включити пристрій у мережу і дослідити, чи загоряється лампочка. Аналогічний дослід провести з водопровідною водою.

Виключити пристрій з мережі і всипати у воду 4-5 мікрошпатель дрібно розтертого цукру, розмішати скляною паличкою і опустити електроди в розчин. Чи спалахнула лампочка? Чи є цукор електролітом?

Виключити пристрій з мережі. Вилити розчин цукру, промити електроди дистильованою водою і всипати в дистильовану воду 4-5 мікрошпатель NaCl. Включити пристрій. Проводить чи ні розчин солі електричний струм? Результати досліду занести у таблицю 1.1.

Таблиця 1.1. Електропровідність розчинів електролітів і неелектролітів

Розчин	Яскравість лампочки	Електропровідність (неелектроліт, слабкий електроліт, сильний електроліт)	Рівняння електролітичної дисоціації
Дистильована вода			
Водопровідна вода			
Розчин цукру			
Розчин солі NaCl			

Дати пояснення своїм спостереженням. Зробити висновки, які речовини є електролітами (слабкими, чи сильними), а які – неелектролітами. Скласти рівняння електролітичної дисоціації електролітів.

Дослід 2. Вплив природи розчиненої речовини на електропровідність електроліту

Порівняти електропровідність розчинів різних електролітів однакової концентрації: нітратної кислоти, ацетатної кислоти, натрій гідроксиду, амоніаку, натрій хлориду.

У 5 склянок на 50 см³ налити приблизно по 25 см³ розчинів електролітів, що досліджуються, і по черзі визначити їх електропровідність (табл. 1.2).

Таблиця 1.2. Вплив природи розчиненої речовини на електропровідність електроліту

Розчин	Яскравість лампочки	Електропровідність (неелектроліт, слабкий електроліт, сильний електроліт)	Рівняння електролітичної дисоціації
0,1 М HNO ₃			
0,1 М CH ₃ COOH			
0,1 М NaOH			
0,1 М NH ₄ OH			
0,1 М NaCl			

При переході від одного розчину до іншого ретельно промивати електроди дистильованою водою при виключеному пристрої. За інтенсивністю світіння лампочки визначити сильні та слабкі електроліти. Результати дослідів занести у таблицю Дати пояснення спостереженням, відмітити силу електролітів, скласти рівняння електролітичної дисоціації.

Дослід 3. Вивчення залежності ступеня дисоціації слабого електроліту від концентрації (розведення) розчину

Ацетатна кислота (CH_3COOH), є слабким електролітом, її константа дисоціації $1,8 \times 10^{-5}$. У воді зворотно дисоціює на іони:



$$K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5};$$

Для розрахунку ступеня дисоціації слабого електроліту користуються спрощеною формою математичного виразу закону розведення Оствальда:

$$K_d \approx \alpha^2 c$$

де K – константа дисоціації електроліту; α – ступінь дисоціації; C – молярна концентрація електроліту, моль/дм³.

Тоді

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{c}}$$

Дослід проводити в наступній послідовності. Спочатку приготувати 5 розчинів (приблизно по 25 см³) для вимірювання електричної провідності ацетатної кислоти у діапазоні концентрацій 10^{-1} – 10^{-3} моль/дм³. Розчини необхідно готувати послідовним розведенням вихідного розчину, зменшуючи кожен наступну концентрацію в 2 рази порівняно з попередньою. Вимірювання починати з більших концентрацій, переходячи потім до менших. Спостерігати посилення свічення лампочки. При переході від одного розчину до іншого ретельно промивати електроди дистильованою водою при виключеному пристрої. Результати дослідів занести у таблицю 1.3.

Таблиця 1.3. Вплив розведення розчину на ступінь електролітичної дисоціації ацетатної кислоти

Концентрація CH_3COOH , моль/дм ³	Яскравість лампочки	Електро- провідність	Ступінь дисоціації α , %
0,1			
0,05			
0,025			
0,0125			
0,00625			

Розрахувати ступінь дисоціації досліджених розчинів, виходячи зі значення константи дисоціації ацетатної кислоти $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$. Пояснити явище, що спостерігається, написавши вираз константи дисоціації ацетатної кислоти. В який бік змістилася рівновага дисоціації кислоти? Зробити висновок щодо залежності ступеня дисоціації від розведення розчину.

1.5.2 Визначення електропровідності розчинів електролітів методом прямої кондуктометрії

Мета роботи: встановити залежності питомої та еквівалентної електричної провідності від концентрації та природи електроліту.

Суть роботи. Кондуктометрія дає змогу визначати ряд фізико-хімічних характеристик електролітів: для слабких електролітів – ступінь дисоціації та константу дисоціації; для сильних електролітів – коефіцієнт електричної провідності; для малорозчинних електролітів – розчинність і добуток розчинності. У розчинах електролітів (провідниках другого роду) перенесення електрики здійснюється внаслідок переміщення іонів. Для кількісної характеристики здатності розчинів переносити електричний струм використовується електрична провідність – величина, обернена опору. Тому її визначення практично зводиться до виміру опору електролітів.

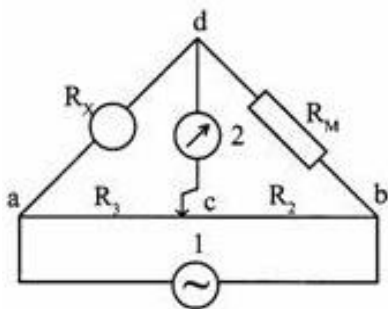


Рис. 1.7. Схема установки:
 R_1 і R_2 – плечі містка;
 R_X – комірка з розчином електроліту.

Прилади та реактиви:
установка для виміру електропровідності;
електрохімічні комірки для сильних і слабких електролітів; мірні колби; піпетки; розчини калій хлориду KCl 0,02 н; сильні електроліти 0,02 н (NaOH, HCl, NaCl, NH₄Cl), слабкі електроліти 0,02 н (HCOOH, CH₃COOH, NH₄OH).

Вимірюють електропровідність за допомогою містка Кольрауша (рис. 1.7).

Вимірювання електропровідності розчину електроліту ґрунтується на знаходженні величини його опору електричному

струму методом компенсації, тобто порівнянням невідомого опору з відомим. Загальний опір посудини є пропорційним відстані між електродами l і зворотно пропорційним їх площі S . У зв'язку з тим, що при пропусканні через електроліт постійного струму на електродах відбуваються процеси, що різко збільшують опір системи (поляризація), опір електролітів зазвичай вимірюють за допомогою змінного струму високої частоти.

Опір розчину вимірюють у спеціальній ємності – електрохімічній комірці з міцно закріпленими платиновими електродами.

Дослід 1. Визначення сталої електрохімічної комірки

Опір розчину залежить не тільки від розмірів електродів та відстані між ними, а й від їх форми, взаємного розташування та об'єму всього розчину. Тому вимірюваний опір розчину в електрохімічній комірці буде залежати від її особливостей і для розрахунку електропровідності необхідно знати *сталу* K комірки:

$$k_e = l/S$$

Для визначення сталої електрохімічної комірки використовують стандартний 0,1 н розчин KCl, питома електрична провідність якого за різних температур наведена у табл. 1.4.

У комірку наливають 0,1 н розчин KCl. Рівень рідини повинен на 3–5 мм перевищувати верхній край електродів. Вимірюють опір розчину. Константу електрохімічної комірки дорівнює:

$$K = \kappa \times R_x,$$

де κ – питома електрична провідність, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; R_x – опір розчину, Ом.

Таблиця 1.4. Питома електропровідність розчину KCl залежно від концентрації та температури

Температура, °C	Питома електропровідність κ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$		
	0,1 н	0,02 н	0,01 н
15	0,01048	0,002243	0,001147
20	0,01167	0,002501	0,001278
25	0,01288	0,002762	0,001413

Дослід 2. Електрична провідність сильних електролітів

За завданням викладача отримати 0,02 н вихідний розчин сильного електроліту та приготувати ще 4 розчини даного електроліту (по 100 см³ кожного) методом подвійного розведення. Для цього в мірну колбу на 200 см³ внести піпеткою 100 см³ вихідного розчину, додати до мітки дистильовану воду і ретельно перемішати. Ополоснути піпетку дистильованою водою, відібрати 100 см³ отриманого розчину і перенести в конічну колбу. Це – розчин з концентрацією ½ С, тобто 0,01 моль/см³. До розчину, що залишився в мірній колбі на 200 см³ знову додати до мітки дистильовану воду, перемішати. Процедуру повторити. Таким чином готують розчини з концентраціями моль/см³: 0,01; 0,005; 0,0025; 0,00125.

Підготувати прилад для вимірювання електропровідності, електролітичну комірку ретельно промити дистильованою водою і два рази досліджуваним розчином. Розпочати вимірювання питомої електропровідності κ з самого розбавленого розчину, наливати таку ж кількість розчину, що було використано при визначенні сталої комірки К. Аналогічним чином виміряти опори всіх розчинів. В останню чергу визначити опір вихідного 0,2 н розчину електроліту. Перед кожним вимірюванням електроди ретельно промивати дистильованою водою та осушувати фільтрувальним папером. Результати занести в таблицю 1.5.

Знаючи константу комірки, обчислити питому електричну провідність розчину за формулою:

$$\kappa = K/R,$$

де κ – питома електропровідність См×см⁻¹; К – стала комірки; R – опір досліджуваного електроліту, Ом.

Розрахувати еквівалентну електропровідність за формулою:

$$\lambda = \kappa V = \kappa \frac{1000}{c}$$

де κ – питома електропровідність См×см⁻¹; С – концентрація електроліту, моль/дм³; V – об'єм (розведення) розчину, в якому міститься 1 моль еквівалентів електроліту, м³; 1000 – коефіцієнт перерахунку.

Розрахувати величину $\sqrt{C}$ для кожної концентрації.

Побудувати графік залежності

$$\lambda = f(\sqrt{C})$$

Через експериментальні точки провести пряму лінію і екстраполювати її до перетину з ординатою (рис. 1.8).

Точка перетину відповідає електричній провідності при нескінченному розведенні λ_{∞} .

Розрахувати значення коефіцієнту електричної провідності для кожної концентрації електроліту.

Результати вимірювань і розрахунків занести у таблицю 1.5.

Таблиця 1.5. Результати вимірювання електропровідності розчинів сильних електролітів

C , моль/дм ³	$\sqrt{C}$	R_1 , Ом	κ , СМ×СМ ⁻¹	λ , СМ×СМ ² ×МОЛЬ ⁻¹	f_{λ}
0,00125					
0,0025					
0,005					
0,01					
0,02					

Сильні електроліти мають високу еквівалентну електропровідність навіть у концентрованих розчинах. Зі зростанням концентрації остання зменшується внаслідок зменшення рухливості іонів. Тому відношення λ до її граничного значення λ_{∞} називають *коефіцієнтом електропровідності* f_{λ} , яке визначається рівнянням:

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

Отже коефіцієнт електричної провідності характеризує сили міжйонної взаємодії в розчині сильного електроліту.

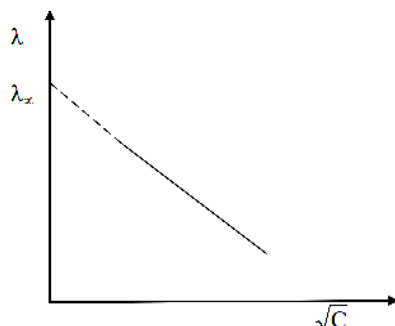


Рис. 1.8. Залежність молярної електропровідності сильних електролітів від концентрації.

Дослід 3. Електрична провідність слабких електролітів

За завданням викладача приготувати ряд розчинів слабого електроліту концентрацією 0,01; 0,005; 0,0025; 0,00125 за методикою, описаною у досліді 2. Виміряти опір заданих розчинів R_x , результати занести в таблицю 1.6.

Обчислити величину питомої і еквівалентної електропровідностей (див. дослід 2).

Розрахувати величину $\sqrt{C}$ для кожної концентрації.

Таблиця 1.6. Результати вимірювання електропровідності розчинів слабких електролітів

C , моль/дм ³	$\sqrt{C}$	R_x , Ом	κ , См×см ⁻¹	λ См·см ² ·моль ⁻¹	α	K_θ
0,00125						
0,0025						
0,005						
0,01						
0,02						

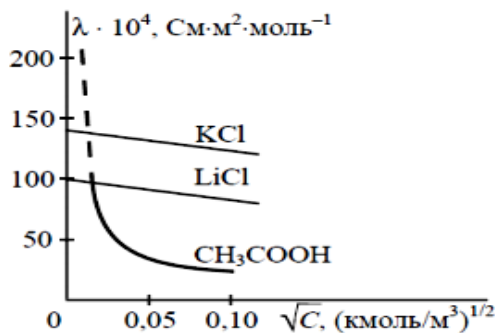


Рис. 1.9. Залежність молярної електропровідності від концентрації.

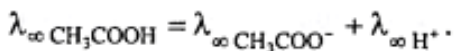
Побудувати графік залежності молярної електропровідності розчину від концентрації слабого електроліту CH₃COOH (рис. 1.9).

Для слабого електроліту електропровідність при нескінченному розведенні λ_∞ екстраполяцією знайти неможливо, тому λ_∞ обчислюють за законом Кольрауша, використовуючи значення граничних електричних провідностей іонів (табл.1.7).

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^-$$

Наприклад для ацетатної кислоти CH₃COOH:

$$\lambda_k = \lambda_{H^+} = 349,8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}^{-1}; \lambda_A = \lambda_{CH_3COO^-} = 40,9 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}^{-1}$$



Обчислити для кожної концентрації слабкого електроліту ступінь дисоціації α за рівнянням:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

де α – ступень дисоціації слабкого електроліту; λ – еквівалентна електропровідність при заданій концентрації; λ_{∞} – еквівалентна електропровідність при безконечному розведенні.

Розрахувати константу дисоціації слабкого електроліту і показати, що вона не залежить від розбавлення розчину:

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

де C – концентрація розчину; α – ступень дисоціації; $K_{\text{дис}}$ – константа дисоціації електроліту.

Результати вимірювань і розрахунків занести у таблицю 1.7.

Таблиця 1.7. Гранична електрична провідність іонів у водних розчинах електролітів за 298 К

Іон	$\lambda_{\infty} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	Іон	$\lambda_{\infty} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
H^+	349,8	OH^-	198,3
Li^+	38,6	Cl^-	76,4
K^+	73,5	Br^-	78,1
Na^+	50,1	HCOO^-	54,6
NH_4^+	73,6	CH_3COO^-	40,9

У висновках пояснити вплив концентрації слабкого електроліту на кожну з величин, що визначали.

1.5.3 Визначення концентрації розчинів методом кондуктометричного титрування

Мета роботи: оволодіння навиками кондуктометричного титрування.

Суть роботи. Кондуктометричне титрування – метод кількісного аналізу, при якому точка еквівалентності визначається за зломом кривої залежності електричної провідності розчину, що титрується, від кількості розчину-титранту. Кондуктометричний

аналіз заснований на стрибкоподібній зміні електропровідності електроліту в ході титрування поблизу точки еквівалентності. Це пов'язано зі зміною іонного складу розчину в результаті заміщення іонів, що характеризуються певною рухливістю, іонами, рухливість яких відрізняється від рухливості вихідних. Різка зміна електричної провідності (злам, стрибок титрування) відбувається тоді, коли в ході титрування утворюються (або зникають) малодисоціюючі або важкорозчинні сполуки. Цим методом можна аналізувати каламутні чи забарвлені розчини, суміші кислот, солей, основ.

Кондуктометричне титрування складається з трьох основних етапів: 1) вимірювання питомої електропровідності титруемого розчину при додаванні до нього еквівалентної кількості титранту; 2) побудови за цими даними графічної залежності питомої електропровідності від кількості титранту (кривий кондуктометричного титрування); 3) встановлення точки еквівалентності.

Реактиви і обладнання: кондуктометр; магнітна мішалка; хімічні склянки об'ємом 50, 100, 250 см³; мірні колби об'ємом 250 см³; мірні піпетки об'ємом 10 і 50 см³; бюретка для титрування об'ємом 25 см³; розчин натрію гідроксиду (точна концентрація вказана на склянці з реактивом); розчин слабкої кислоти CH₃COOH або HCOOH 0,1 н; розчини BaCl₂ і Na₂SO₄ 0,1 н; спирт.

Дослід 1. Визначення концентрації розчину слабкої кислоти методом кондуктометричного титрування

10 см³ розчину слабкої кислоти піпеткою перенести в комірку для титрування, додати дистильованої води стільки, щоб рівень розчину повністю покрити робочу частину електродів (40–50 мл). Увімкнути магнітну мішалку для перемішування розчину. Підключити комірку до кондуктометра і при постійному перемішуванні приливати з бюретки титрант невеликими порціями по 0,5 см³, фіксуючи після кожної порції значення електропровідності розчину. Титрування продовжувати до отримання зміни ходу залежності питомої електропровідності від об'єму лугу.

Знайшовши таким чином приблизно область перегину, титрування повторити, додаючи в ділянку, близьку до точки еквівалентності, титрант вже маленькими дозами, по 0,1–0,2 см³.

Необхідно зробити не менш чотирьох визначень провідності до точки еквівалентності і після неї. Дані занести в таблицю 1.8.

Усі розрахунки у титриметричному аналізі базуються на понятті точки еквівалентності. Точка еквівалентності (ТЕ) – момент титрування, в якому число моль-еквівалентів робочого розчину дорівнює числу молей еквівалентів речовини, яку визначають, в усьому об'ємі розчину. У точці еквівалентності виконується співвідношення:

$$C_{ек}(A) \times V(A) = C_{ек}(B) \times V(B).$$

де А і В – речовини, які під час титрування хімічно взаємодіють; $C_{ек}$ – еквівалентна концентрація, кількість моль-еквівалентів речовини, що міститься в 1 дм³ розчину, моль/дм³.

Таблиця 1.8. Дані для побудови кривої титрування

№ п/п	$V_{NaOH}, \text{см}^3$	Питома електропровідність $\chi, \text{Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$
1		
....		

Для визначення ТЕ за даними таблиці 1.8 побудувати криву кондуктометричного титрування в координатах « χ – об'єм титранту» (рис. 1.10).

Обробити графічно криву титрування, як показано на рисунку 1.11. Від місця перетину прямих опустити перпендикуляр та визначити значення точки еквівалентності (ТЕ) титрування.

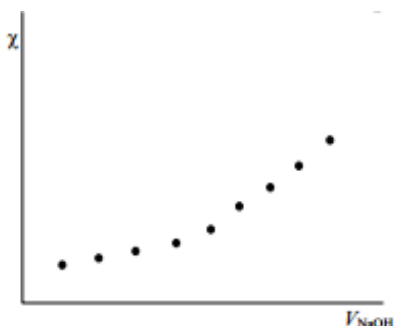


Рис. 1.10. Крива кондуктометричного титрування слабкої кислоти лугом.

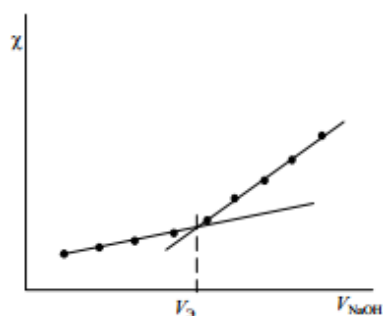


Рис. 1.11. Графічне визначення точки еквівалентності (ТЕ).

Точне значення концентрації слабкої кислоти C обчислити за формулою:

$$C = \frac{C_T \cdot V_T}{V_a}$$

де V_T – об'єм титранту, визначений за точкою еквівалентності, см^3 ; C_T – концентрація розчину титранту, моль-еквівалентів./ дм^3 ; V_a – об'єм проби досліджуваного розчину слабкої кислоти, см^3 .

Дослід 2. Визначення концентрації барію хлориду кондуктометричним методом

Приготувати робочі розчини барію хлориду з концентрацією 0,001 н та натрію сульфату з концентрацією 0,01 н. Залити 30–40 см^3 розчину барію хлориду у склянку для титрування, додавши 5–7 крапель етанолу, з метою збільшення швидкості випадання осаду та зниження адсорбційної властивості осаду (рис. 1.12).

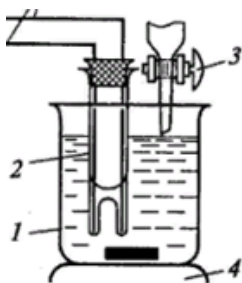


Рис. 1.12. Установка для кондуктометричного титрування: 1 – склянка; 2 – електроди; 3 – бюретка; 4 – магнітна мішалка.

У бюретку на 10 см^3 налити 0,01 н розчин натрію сульфату. Помістити розчин барію хлориду на магнітну мішалку, опустити в нього електроди і, ретельно перемішуючи, почати титрування розчином натрію сульфату невеликими порціями (0,1 см^3).

Питому електропровідність розчину вимірювати після кожної порції титранту, поки не отримаєте на кривій кондуктометричного титрування дві гілки. Після досягнення точки еквівалентності додати ще 5–7 порцій (по 0,1 см^3) 0,01 н розчину натрію сульфату. Дані занести в таблицю 1.9.

Таблиця 1.9. Дані для побудови кривої титрування

№ п/п	$V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}, \text{см}^3$	Питома електропровідність χ , $\text{Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$
1		
2		
...		

Побудувати криву кондуктометричного титрування досліджуємої системи в координатах *питома електропровідність розчину – об'єм доданого титранту*.

Знайти на графіку точку еквівалентності та об'єм барію хлориду, що був використаний за титрування. Мінімальна електропровідність відповідає точці еквівалентності.

Концентрація титруємого розчину C_{BaCl_2} визначається за формулою:

$$C = \frac{C_T \cdot V_T}{V_a}$$

де V_T – об'єм титранту Na_2SO_4 , визначений за точкою еквівалентності, см^3 ; C_T – концентрація розчину титранту, моль-еквівалентів./ дм^3 ; V_a – об'єм проби досліджуваного розчину BaCl_2 , см^3 .

У висновках пояснити які саме реакції використовуються в кондуктометричному титруванні.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. За якої молярної концентрації оцтової кислоти у водному розчині її ступінь дисоціації дорівнює 0,01? Константа дисоціації оцтової кислоти дорівнює $1,8 \times 10^{-5}$.

Розв'язування. Оцтова кислота – слабкий електроліт, що частково дисоціює на іони:



Молярну концентрацію кислоти можна розрахувати за спрощеною формулою закону Оствальда: $K_d \approx \alpha^2 C$,

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \times 10^{-5} / 0,01^2 = 0,18 \text{ моль/дм}^3.$$

Приклад 2. Константа дисоціації NH_4OH у водному розчині за 25°C дорівнює $1,79 \times 10^{-5}$. При якій концентрації ступінь дисоціації NH_4OH рівний 0,02 і чому дорівнює концентрація іонів OH^- ?

Розв'язування. Із закону розведення Оствальда виразимо концентрацію NH_4OH :

$$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = K_d \times (1 - \alpha) / \alpha^2$$

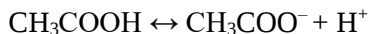
$$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,794,39 \times 10^{-2} \times 10^{-5} (1 - 0,02) / 0,02^2 = 4,39 \times 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Концентрацію іонів OH^- визначаємо за формулою:

$$C_{\text{OH}^-} = \alpha \times C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,02 \times 4,39 \times 10^{-2} = 8,78 \times 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Приклад 3. Розрахувати ступінь і константу дисоціації 0,1н розчину CH_3COOH , еквівалентна електропровідність якого при 18°C дорівнює $1,47 \text{ СМ}^2/\text{кмоль}$.

Розв'язування. Електролітичні рухливості катіона і аніона кислоти знаходимо з довідника:



$$\lambda_{\text{H}^+} = 31,5 \text{ СМ}^2/\text{кмоль}; \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 3,5 \text{ СМ}^2/\text{кмоль};$$

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 31,5 + 3,5 = 35,0 \text{ СМ}^2/\text{кмоль}$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad \alpha = 1,47/35,0 = 0,0421;$$

$$K_{\text{дис}} = \text{С} \alpha^2 / (1 - \alpha) = 0,0421^2 \cdot 0,01 / (1 - 0,0421) = 1,85 \cdot 10^{-5}.$$

Приклад 4. Визначити еквівалентну електропровідність і ступінь дисоціації 0,001 н розчину KNO_3 , якщо питома електропровідність його $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{СМ}^{-1}$, а рухливість іонів: $\lambda_{\text{K}^+} = 64,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{СМ}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, $\lambda_{\text{NO}_3^-} = 62 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{СМ}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Розв'язування.

$$\lambda_v = \frac{1000 \cdot \chi}{\text{С}} = \frac{1000 \cdot 1,25 \cdot 10^{-4}}{0,001} = 0,125 \cdot 10^3 = 125 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{СМ}^2 \cdot \text{г-екв}^{-1}$$

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-} = 64,4 + 62 = 126,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{СМ}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} = \frac{125}{126,4} = 0,99$$

Приклад 5. Розрахувати константу електролітичної дисоціації 0,01 М розчину оцтової кислоти, ступінь електролітичної дисоціації якого дорівнює 0,0421 при температурі 18°C .

Розв'язування. Згідно закону розведення, константа електролітичної дисоціації слабкого електроліту:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot \text{С}}{1 - \alpha},$$

де α – ступінь електролітичної дисоціації, С – концентрація, молях/дм³.

$$\text{Тоді: } K = \frac{(0,0421)^2 \cdot 0,01}{(1 - 0,0421)} = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

Контрольні запитання та вправи для самостійної роботи

1. Що є предметом вивчення електрохімії? Яке явище називається електрохімічним процесом? На які типи та за якими ознаками поділяються електрохімічні процеси?

2. Що називається електродом; анодом, катодом?

3. Що таке електропровідність?

4. Характерні особливості електрохімічної реакції та її відміни від хімічної окислювально-відновлювальної реакції. Навести приклади хімічних і електрохімічних окисно-відновних реакцій.

5. Що таке провідники першого та другого роду? Що таке електронна та іонна електропровідність? Як вони залежать від температури?

6. Які речовини належать до електролітів, неелектролітів? Сформулювати основні положення теорії електролітичної дисоціації С. Арреніуса.

7. Пояснити механізм дисоціації речовин на іони у полярних розчинниках.

8. Що характеризують за допомогою ступеня і константи електролітичної дисоціації? Від яких чинників вони залежать?

9. Навести основні положення теорії сильних електролітів Дебая-Гюккеля.

10. Указати, які з перелічених нижче сполук відносяться до слабких і які до сильних електролітів: HCN , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, K_2SO_4 , HMnO_4 , H_2SiO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, HNO_3 , CH_3COOH , KOH , NH_4OH , NaF , H_2S .

11. Що таке іонна сила розчину. Як залежить коефіцієнт активності від концентрації і іонної сили розчину. Закон розведення Оствальда.

12. Що таке електрична провідність, питома та молярна електрична провідність? Який між ними зв'язок?

13. Що таке гранична молярна електропровідність при нескінченному розведенні? Закон Кольрауша.

14. Як залежить молярна електропровідність розчинів сильних і слабких електролітів від розбавлення розчинів?

15. Як можна визначити ступінь і константу дисоціації слабого електроліту, вимірюючи його електропровідність?

16. обумовлена наявність перегину на кривих конд У чому полягає сутність кондуктометричного титрування? Чим уктометричного титрування в крапці еквівалентності?

17. Визначити іонну силу розчину, що містить 0,002 моля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ та 0,003 моля Na_2SO_4 у 1 кг H_2O .

18. Молярна електропровідність $0,5 \text{ моль/дм}^3$ розчину сульфату калію при 25°C дорівнює $162,7 \text{ См}\times\text{см}^2\times\text{моль}^{-1}$. Розрахувати питому електропровідність при даній температурі.

19. Питома та молярна електропровідність водного розчину барію хлориду при 25°C відповідно дорівнюють $1,91\times 10^{-3} \text{ См}\times\text{см}^{-1}$ (якщо відняти електропровідність чистої води) і $119,1 \text{ См}\times\text{см}^2\times\text{моль}^{-1}$. Розрахувати молярну концентрацію барію хлориду в розчині, який аналізують.

20. Визначити абсолютну швидкість рухливості іонів водню H^+ , гідроксиду OH^- , калію K^+ та хлору Cl^- , якщо рухливість ($\text{См}\times\text{см}^2/\text{екв}$) даних іонів у водних розчинах при 18°C дорівнює: $\text{H}^+ = 315$; $\text{OH}^- = 171,0$; $\text{K}^+ = 63,9$; $\text{Cl}^- = 66,0$.

2 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

Процеси взаємного перетворення хімічної та електричної форм енергії називають *електрохімічними процесами*.

Електрохімічні процеси поділяються на дві групи:

1) процеси перетворення хімічної енергії на електричну (у гальванічних елементах, у корозійних процесах);

2) процеси перетворення електричної енергії на хімічну (електроліз).

Найпростіша електрохімічна система складається з двох електродів і іонного провідника між ними. Електроди замикаються металічним провідником (провідником 1-го роду). Іонним провідником (провідником 2-го роду) служать розчини або розплави електролітів, а також тверді електроліти. *Електродами називають провідники, що мають електронну провідність та контакти з іонним провідником.*

2.1 Подвійний електричний шар (ПЕШ). Поняття електродного потенціалу

Електрохімія вивчає процеси, що відбуваються на межі розподілу фаз і які здатні обмінюватися зарядженими частинками.

Якщо деякий метал занурити у воду або розчин, який містить іони даного металу (електроліт), то перехід заряджених частинок із однієї фази в іншу супроводжується порушенням балансу зарядів у кожній фазі та обумовлює виникнення поблизу поверхні розподілу фаз *подвійного електричного шару* (ПЕШ). ПЕШ можна уявити у вигляді конденсатора, негативна обкладинка якого утворена металом, а позитивна – шаром катіонів у розчині, що дотикається до металу. Між різнойменно зарядженими обкладинками виникає міжфазний стрибок потенціалу.

ПЕШ складається з двох шарів: *адсорбційний шар* – щільна внутрішня поверхня, яка безпосередньо прилягає до поверхні металу і *дифузійний шар*, в якому концентрація іонів поступово зменшується від поверхні розподілу (рис. 2.1 а).

Електродний потенціал (ϕ , E) – різниця потенціалів, що виникає у подвійному електричному шарі на межі поділу метал – розчин електроліту (рис. 2.1 б).

у спрощеному вигляді:

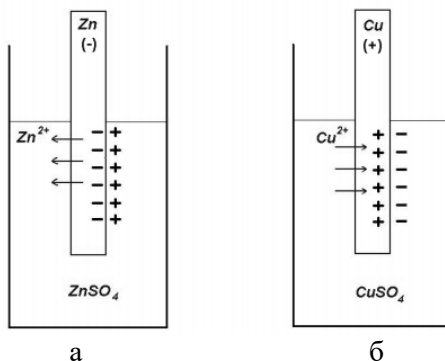


Рис. 2.2. Механізм виникнення електродного потенціалу.

Схематичне зображення металічного електрода записується у вигляді дробу, у чисельнику якого записують окислену форму, а в знаменнику – відновлену форму частинок, що утворюють подвійний електричний шар. Роздільна риска символізує межу розподілу між металом та електролітом.

Структура ПЕШ	Схема відповідного електрода
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$
$\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu} - 2\bar{e}$	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

Кожен електрод, або інакше *напівелемент*, є системою з окисленої і відновленої форм даної речовини (редокс-системою або редокс-парою). Термін «редокс» утворився в результаті поєднання латинських слів *reductio* (відновлення) та *oxydatio* (окиснення). Прикладами таких редокс-пар є $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{MnO}_4/\text{Mn}^{2+}$ і т. д.

Якщо два метали (електроди), що занурені в розчини своїх солей, з'єднати між собою металічним дротом і розділити пористою перегородкою або за допомогою сифона, заповненого електролітом, то одержимо *гальванічний елемент*. У гальванічному елементі хімічна енергія окисно-відновної реакції перетворюється на електричну.

2.2 Стандартний електродний потенціал, методи його вимірювання. Електрохімічний ряд напруг металів

Виміряти абсолютну величину електродного потенціалу неможливо, а можна виміряти лише різницю потенціалів між двома електродами. Відносні характеристики пар (потенціали електродів або електродні потенціали) можна отримати, якщо кожен електрод комбінувати з одним і тим же самим електродом, умовно обраним за стандарт.

За міжнародною угодою таким електродом обрано *стандартний водневий електрод*.

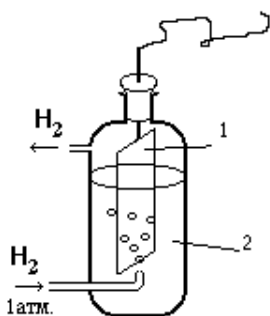
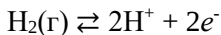


Рис. 2.3. Будова водневого електрода.

Стандартний водневий електрод (рис. 2.3) складається з платинової пластинки (1), вкритої губчастою платиною, що занурена у 1 М розчин H_2SO_4 (2). Крізь розчин пропускають водень під тиском 101,325 кПа і температурі 298 К (25 °С). Платинована платина поглинає газоподібний водень і електрод діє так, ніби він складається з газоподібного водню, що знаходиться в рівновазі з іонами H^+ в розчині:



Потенціал стандартного водневого електрода є еталоном, його значення умовно дорівнює нулю:

$$E^{\circ}_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} = 0 \text{ В}$$

Стандартний потенціал водневого електрода – це потенціал за температури 298 К, тиску водню $1,01 \times 10^5$ Па та активності іонів гідрогену у розчині 1 моль/дм³.

За відношенням до стандартного водневого електрода виражають потенціали всіх інших електродів.

Стандартним електродним потенціалом металу (φ^0 , E^0) називають його електродний потенціал, що виникає при зануренні металу в розчин своєї солі з концентрацією або активністю, що дорівнює 1 моль/дм³, вимірюваний відносно стандартного

водневого електрода, потенціал якого за 298 К і $P = 101,325$ кПа умовно приймається рівним нулю.

Для вимірювання відносних значень електродних потенціалів металів складається гальванічний елемент з випробуваного електрода і водневого. Так як потенціал водневого електрода дорівнює нулю, то за показаннями приладу, що вимірює електрорушійну силу (ЕРС) гальванічного елемента, отримують значення потенціалу металу.

За значеннями E^0 складено ряд стандартних електродних потенціалів (додаток, табл. 1), який використовується при розрахунках ЕРС гальванічних елементів. Величина E^0 характеризує хімічну активність металу: чим активніший метал, тим більш негативний його стандартний потенціал.

Стандартні електродні потенціали металів визначають міру окисно-відновної здатності металу та його іонів. Метали у вигляді простих речовин – відновники, іони металів – окисники. Всі метали, що стоять до водню, мають негативні значення стандартних електродних потенціалів, після водню – позитивні. Чим менша величина потенціалу, тим вища відновна здатність цього металу та нижча окисна здатність його іонів.

Якщо виміряти стандартні електродні потенціали різних металів по відношенню до потенціалу стандартного водневого електрода і розмістити їх у порядку збільшення, то отримаємо електрохімічний ряд стандартних електродних потенціалів (ряд напруг) металів:

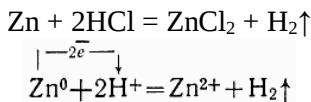
Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb,
(H_2), Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

У цьому ряді зліва направо відбувається зменшення хімічної активності металів. Положення металів у ряді напруг дає змогу передбачити можливість самовільного протікання реакції.

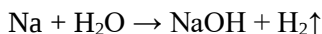
Самовільно можуть протікати ті реакції, в яких відновник має більш електронегативний потенціал, ніж окисник. Чим менший стандартний електродний потенціал металу, тим сильнішим відновником він є, і тим слабше виражені окисні властивості його іонів і навпаки.

Отже, у ряді напруг:

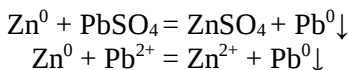
1) метали, що мають негативний стандартний електродний потенціал (тобто стоять у ряді напруг до водню), здатні витіснити (відновлювати) гідроген із розведених кислот, аніони яких не виявляють окисних властивостей:



2) метали, що мають низький стандартний електродний потенціал (від початку ряду до магнію включно), витісняють гідроген з води:



3) кожен метал може витіснити (відновлювати) з розчинів солей ті метали, які мають більший стандартний електродний потенціал (стоять у ряді напруг після нього).



Електродний потенціал металу залежить від наступних основних чинників:

1) від природи металу. Чим більшою хімічною активністю характеризується даний метал, тим нижчим є його потенціал.

2) від концентрації іонів металу у розчині. Перехід іонів металу в розчин відбувається тим інтенсивніше, чим менше концентрація катіонів у розчині. Навпаки, зі збільшенням концентрації розчину рівновага зміщується вліво і потенціал стає більш позитивним.

3) від температури. З підвищенням температури потенціал стає більш позитивним, тобто рівновага зміщується вліво. Щоб зрозуміти причини цього ефекту, необхідно врахувати, що перехід іонів у розчин пов'язаний з гідратацією, а гідратація – процес екзотермічний (дія принципу Ле Шательє).

За умов, відмінних від стандартних, чисельне значення рівноважного електродного потенціалу для окисно-відновної системи, записаної у формі $\text{Ox} + n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Red}$, розраховують за рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

де $E^0_{\text{Ox/Red}}$ – стандартний електродний потенціал системи, В; R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/моль×К; T – температура за шкалою Кельвіна; F – стала Фарадея, 96500 Кл/моль; n – число моль електронів, що беруть участь у електродному процесі; [Ox], [Red] – молярні концентрації частинок, що беруть участь у електродних реакціях в окисненої і відновної формах, моль/дм³.

У разі точних розрахунків замість аналітичної концентрації використовують значення активності іонів, що беруть участь у напівреакціях: a_{Ox} і a_{Red} .

Застосовуючи рівняння Нернста до металічних електродів та враховуючи, що $[\text{Red}] = [\text{Me}] = 1$, отримуємо:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln[\text{Me}^{n+}].$$

Якщо в рівняння Нернста підставити чисельні значення сталих величин R і F, прийняти температуру рівної 298 К (25°C) і перейти від натурального логарифму до десяткового, отримуємо:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]$$

Якщо в електродному процесі приймає участь вода, то електродний потенціал залежить від концентрації іонів H^+ тобто від рН розчину. Виходячи з рівняння Нернста:

$$E = E^0 + 0,059 \lg[\text{H}^+]$$

знаючи, що $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, одержуємо $\lg[\text{H}^+] = -\text{pH}$, відповідно,

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

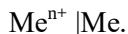
Ряд напруг використовують: для вибору матеріалу електродів під час розробки гальванічних елементів та акумуляторів; для вибору матеріалу металопокриття (катодного чи анодного), що наноситься на метал з метою захисту від корозії; при конструюванні машин, механізмів, металоконструкцій для виключення контакту металів з великою різницею електродних потенціалів; для визначення послідовності розряду іонів металів при електролізі.

2.3 Класифікація електродів

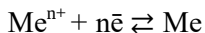
За властивостями речовин, що беруть участь у електрохімічних процесах, прийнята наступна класифікація електродів: електроди першого та другого роду, окисно-відновні (редокс-електроди) та мембранні (іонообмінні) електроди.

До *електродів першого роду* відносяться, насамперед, металічні електроди, оборотні щодо катіонів, та неметалічні електроди, оборотні щодо аніонів, а також газові та амальгамні електроди. Потенціал електрода 1-го роду залежить тільки від активності певного виду іонів. Іони, які безпосередньо визначають величину електродного потенціалу, отримали назву *потенціалвизначальних*.

Умове позначення електрода 1-го роду, оборотного по катіону:



На поверхні металу (Me) одночасно протікають два протилежні процеси: відновлення катіонів (Me^{n+}) з розчину та окиснення атомів металу. У рівноважних умовах швидкості обох процесів рівні. Електродна напівреакція записується:



Приклади електродів 1-го роду, оборотних за катіоном:

Мідний електрод: $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$ або $\text{Cu} | \text{CuSO}_4$,

Електродна напівреакція: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$.

Рівняння Нернста:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}, \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$$

Срібний електрод: $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ або $\text{AgNO}_3 | \text{Ag}$

Електродна напівреакція: $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$.

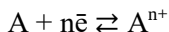
Рівняння Нернста:

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}, \quad E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}$$

Умове позначення електрода 1-го роду, оборотного по аніону:



На поверхні електрода протікає реакція іонізації атомів неметалу (A) і зворотна реакція розряду негативних іонів (A^{n+}):



Прикладами електродів 1-го роду, оборотних по аніону, можуть служити селеновий ($Se | Se^{2-}$) або телуrowий ($Te | Te^{2-}$) електроди.

Селеновий електрод: $Se^{2-} | Se$

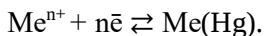
Електродна напівреакція: $Se + 2\bar{e} \rightleftharpoons Se^{2-}$

Рівняння Нернста:

$$E_{Se/Se^{2-}} = E_{Se/Se^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Se^{2-}}, \quad E_{Se^{2-}/Se}^0 = -0,920 \text{ В}$$

Амальгамні електроди складаються з амальгами металу (сплав металу та ртуті), що знаходиться в контакт з розчином, що містить іони цього металу. Позначаються схемою $Me^{n+} | Me(Hg)$.

Електродна напівреакція записується:



Прикладом амальгамного електроду є кадмієвий електрод.

Кадмієвий амальгамний електрод: $Cd^{2+} | Cd (Hg)$.

Електродна напівреакція: $Cd^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cd (Hg)$.

Рівняння Нернста:

$$E_{Cd^{2+}/Cd(Hg)} = E_{Cd^{2+}/Cd(Hg)}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}}$$

Газові електроди також належать до електродів першого роду. Вони складаються з інертного (що не бере участі в реакції) металу, зануреного в розчин, через який пропускається (барботується) газ. До складу розчину входить електроліт, що містить іони, які беруть участь у потенціалвизначальній реакції. Газовому електроду відповідає схема:

інертний метал, газ | розчин

В якості інертного металу найчастіше використовується платина, вкрита платиновою черню, що забезпечує збільшення робочої поверхні електрода, на якій адсорбується газ. Потенціал конкретного газового електрода залежить від природи газу та електроліту і визначається тиском газу та активністю іонів у розчині.

Типовим представником газових електродів є водневий електрод, стандартний потенціал якого, як зазначено раніше, прийнято рівним нулю.

Електроди другого роду. Такі електроди складаються із трьох фаз: металічної пластинки, покритої шаром важкорозчинної сполуки цього металу (солі, оксиду або гідроксиду) і занурену в розчин електроліту, який містить аніони, однойменні з аніоном малорозчинної сполуки.

Умовний запис електрода 2-го роду:



Електроди 2-го роду найчастіше використовують в якості *електродів порівняння*, по відношенню до яких експериментально вимірюють потенціали інших електродів і потім перераховують до потенціалу стандартного водневого електрода. Водневий електрод досить складний у виготовленні і ним важко користуватися за стандартних умов. Тому практично зручніше вимірювати потенціали різних електродів по відношенню до електродів порівняння.

Для визначення потенціалу електрода за водневою шкалою перерахунок здійснюється за формулою: $E_{\text{вим.}} - E_{\text{пор.}}$

Найчастіше в якості електродів порівняння використовують хлорсрібний та каломельний електроди. Їхні потенціали по відношенню до водневого електрода відомі. Так, в насичених розчинах хлориду калію, потенціал хлорсрібного електрода при 25 °С дорівнює 0,22 В, а каломельного 0,24 В.

Каломельний електрод: $KCl | Hg_2Cl_2, Hg$,

Робочий розчин цього електрода – хлорид калію, електрод – ртуть, вкрита каломеллю Hg_2Cl_2 (рис. 2.4).

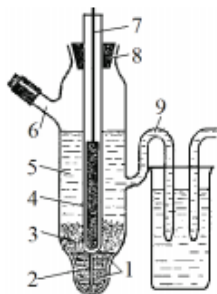


Рис. 2.4. **Схема каломельного електрода:**
 1 – ртуть, 2 – платиновий дріт, 3 – паста з каломелі Hg_2Cl_2 , 4 – скляна трубка, 5 – розчин KCl , 6 – горловина для заливання розчину, 7 – мідний дріт, 8 – пробка, 9 – скляний сифон для з'єднання з іншим електродом.

Електродна напівреакція: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

Рівняння Нернста:

$$E_{\text{Cl}^-, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}} = E_{\text{Cl}^-, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-},$$

Хлорсрібний електрод: $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$.

Електрод конструктивно складається зі срібної пластинки, яка вкрита хлоридом срібла та розміщена у насиченому розчині хлориду калію (рис. 2.5).

У цій системі проходить реакція відновлення іонів срібла.

Електродна напівреакція: $\text{Ag}^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$

Сумарна реакція: $\text{AgCl} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

Рівняння Нернста:

$$E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl} / \text{Ag}} = E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl} / \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

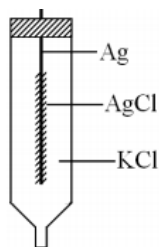
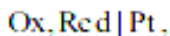


Рис. 2.5.
Схема хлорсрібного електрода.

Електроди третього роду (редокс-електроди, або окисно-відновні електроди) характеризуються тим, що всі учасники електродної реакції знаходяться в розчині. Редокс-електрод складається з інертного металу (Pt), зануреного в розчин, що містить окислену і відновлену форму речовини. Інертний метал, що застосовується в них, служить лише резервуаром електронів і безпосередньої участі в електродному процесі не приймає.

Умовний запис такого електрода:

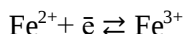


Електродний потенціал обчислюється за формулою:

$$E_{\text{Ox} / \text{Red}} = E_{\text{Ox} / \text{Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

де a_{Ox} і a_{Red} – активності окисленої і відновленої форм речовини відповідно.

Прикладом електродів третього роду є електрод $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} \mid \text{Pt}$, що складається з платинової пластинки, яка знаходиться в розчині з іонами феруму різної валентності. На електроді протікає реакція:



Потенціал електрода дорівнює:

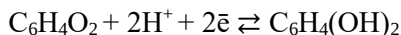
$$E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}},$$

Більш складним електродом є *хінгідронний електрод*, що застосовується для визначення рН розчинів. Це платиновий електрод, занурений у розчин хінгідрону. *Хінгідрон* $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ – еквімолярна суміш *хінону* $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ та *гідрохінону* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, які мало розчинні у воді і вже при невеликих добавках у розчин утворюють насичений розчин.

Гідрохінон, будучи слабкою двоосновною кислотою, дисоціює з відщепленням гідроген-іонів, а двозарядний аніон, що утворюється, обмінюється електронами з хіноном:



Сумарну реакцію можна виразити рівнянням:



Потенціал хінгідронного електрода розраховується за рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] a_{\text{H}^+}}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}.$$

У разі надлишку твердого хінгідрону відношення концентрацій хінону та гідрохінону є постійною величиною. Крім того, у розчинах з не дуже великою іонною силою значення дробу a_x/a_{x^*} приймається рівним одиниці. Тоді залежність потенціалу хінгідронного електрода від рН при $T=298\text{ K}$ виражається рівнянням:

$$E_{x^*} = E_{x^*}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2 = E_{x^*}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E_{x^*}^0 - 0,059 \text{ pH}$$

Мембранні (іонообмінні, іоноселективні) електроди. Якщо напівпроникну мембрану помістити між двома розчинами різних концентрацій, то через деякий час по одну сторону мембрани виникає надлишок негативних іонів, а по іншу – позитивних. У такому випадку виникає електрохімічна різниця потенціалів, названа *мембранним потенціалом*. Під мембранним електродом розуміють систему, яка включає два розчини електроліту різної концентрації, розділених напівпроникною мембраною. Таким чином в мембранних електродах відбувається обмін не електронів, а заряджених частинок (іонів) між розчином і мембраною електрода.

Мембрана розділяє два розчини – внутрішній і зовнішній, що знаходяться в контакті з поверхнями мембрани. Через мембрану можливо переміщення іонів лише певного виду. У внутрішньому розчині концентрація (активність) іонів, для яких мембрана проникна, є величиною сталою.

До електродів з мембранним потенціалом відносяться іоноселективні електроди (ІСЕ). *Іоноселективним електродом* називається індикаторний або вимірювальний електрод із відносно високою специфічністю до окремого іону або типу іонів. У промисловості випускаються близько 30 типів іоноселективних електродів, за допомогою яких можна визначити більше 50 катіонів і аніонів, а також молекулярних сполук.

Залежно від типу мембрани іоноселективні електроди можна поділити на такі групи: тверді, рідинні, газові та ензимні електроди.

Скляний електрод є найпоширенішим іонообмінним електродом, що використовується для вимірювання рН розчинів (рис. 2.6).

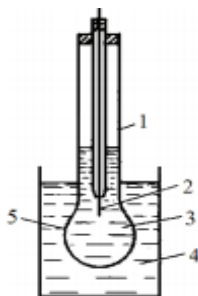


Рис. 2.6. Схема скляного електрода:

1 – скляна трубка, 2 – хлорсрібний (внутрішній) електрод, 3 – 0,1 М розчин HCl, 4 – зовнішній (аналізуємий) розчин, 5 – порожня скляна кулька із спеціального скла (мембрана).

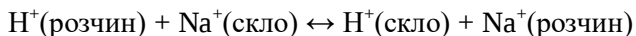
Скло при цьому сприймається як твердий електроліт. Скляний електрод складається зі скляної кульки (мембрани) діаметром 15...20 мм з товщиною стінок 0,06...0,1 мм, виготовленої з скла особливого складу, наприклад, скла марки «корнінг»: 22 % Na₂O, 6 % CaO, 72 % SiO₂. Всередину кульки заливається розчин із певним значенням рН (0,01 моль/дм³ HCl) і занурюється електрод порівняння (хлорсрібний). Потенціал електрода порівняння відомий і не залежить від складу розчину, що вивчається. Мембрана відокремлює внутрішній розчин від зовнішнього (аналізуемого) розчину, в який занурюється ще один електрод порівняння.

Електрохімічний ланцюг можна записати так:



скляний мембранний електрод хлорсрібний електрод

Скло, що складається з оксидів натрію, кальцію, силіцію, має різко виражену специфічну спорідненість до іонів H⁺, тобто здатність обмінюватися з іонами гідрогену внутрішнього й зовнішнього розчину:



Внаслідок цього у водних розчинах в поверхневому шарі скла утворюється шар, в якому іони Na⁺ виявляються майже повністю заміщеними на іони H⁺. Тому мембранний електрод, виготовлений з такого скла, має H⁺ – функцію. Так як у скляному електроді активність іонів гідрогену з внутрішньої сторони мембрани є постійною, то:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Потенціал скляного електрода за $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$ виражається рівнянням:

$$E_{ск} = E^0_{ск} + 0,059 \lg a_{H^+} = E^0_{ск} - 0,059 \text{ pH}.$$

Потенціал скляного електрода у кислих та слаболужних середовищах залежить лише від концентрації (активності) іонів гідрогену.

Якщо змінити склад скла, з котрого виготовляють мембрани, то, наприклад, введення до нього оксидів алюмінію та бору позитивно впливає на селективність мембрани щодо іонів металів, а не до іонів H^+ . Електроди починають реагувати на зміну концентрації (активності) Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ , NH_4^+ і інших іонів. Будова і принцип дії іоноселективних електродів такі ж, як і у скляного рН-електроду. Значення показника концентрації іонів розраховується аналогічно до рН. Наприклад:

$$\text{pNa} = - \lg a_{Na^+},$$

У загальному випадку вимірюють

$$\text{pMe} = - \lg a_{Me^{n+}}.$$

Важливою характеристикою іоноселективного електрода є його коефіцієнт селективності, що показує, у скільки разів електрод більш чутливий до даних іонів, ніж до сторонніх (заважаючих) іонів. Наприклад, якщо коефіцієнт селективності натрієвого електрода по відношенню до іонів калію складає 1000, то це означає, що даний електрод у 1000 разів більш чутливий щодо іонів натрію, ніж до іонів калію.

Скляні іоноселективні електроди, зокрема нітратні, калієві, амонієві та інші, широко використовують при аналізі сільськогосподарських об'єктів та моніторингу навколишнього середовища. При аналізі ґрунтових витяжок та контролю харчової продукції дуже важливо знати зміст у них іонів важких металів, особливо свинцю, ртуті та кадмію, для чого використовуються відповідні електроди.

2.4 Хімічні джерела струму

Хімічні джерела струму (ХДС) – електрохімічні пристрої, в результаті роботи яких хімічна енергія окисно-відновних процесів перетворюється на електричну енергію постійного струму. За ознакою оборотності електрохімічної реакції хімічні джерела струму поділяються на:

- гальванічні елементи – первинні (незворотні ХДС одноразового використання);
- електричні акумулятори (вторинні ХДС) – пристрої багаторазової дії, в яких поєднуються гальванічний елемент і електролізер;
- паливні елементи – перспективні хімічні джерела струму (електрохімічні генератори), що здатні безперервно працювати внаслідок постійного підведення до електродів нових порцій реагентів та відведення продуктів реакції.

Основними характеристиками ХДС є електрорушійна сила (ЕРС), напруга, потужність, енергія, яку вони віддають у зовнішній ланцюг, саморозряд.

Хімічні джерела струму повинні мати: найбільше значення ЕРС; максимально високі питомі потужність та ємність; за можливістю меншу різницю між напругою джерела струму та його ЕРС; максимально низький саморозряд (втрата ємності при розімкненому ланцюгу).

2.4.1 Гальванічні елементи. Електрорушійна сила гальванічного елемента (ЕРС)

Гальванічним елементом називається пристрій, у якому енергія хімічної окисно-відновної реакції перетворюється в електричну. Електричний струм у гальванічному елементі виникає внаслідок окисно-відновної реакції, що протікає таким чином, що окисні і відновні процеси виявляються просторово розділеними: на позитивному електроді (катоді) відбувається процес відновлення, на негативному (аноді) – процес окиснення. Необхідною умовою роботи гальванічного елемента є наявність різниці потенціалів електродів.

Гальванічний елемент складається з двох електродів, що мають різний електродний потенціал, електроліту, який дає можливість переміщатися іонам від одного електрода до іншого, та металічного

провідника для проведення електронів, спрямований рух яких призводить до виникнення електричного струму.

За характером окисно-відновного процесу та реакцій на електродах, гальванічні елементи діляться на *хімічні* та *концентраційні* ланцюги.

Хімічні гальванічні елементи складаються з електродів, що виготовлені з різних металів.

Розглянемо механізм виникнення електричного струму на приклад мідно-цинкового гальванічного елемента (елемента Даніеля-Якобі) (рис. 2.7).

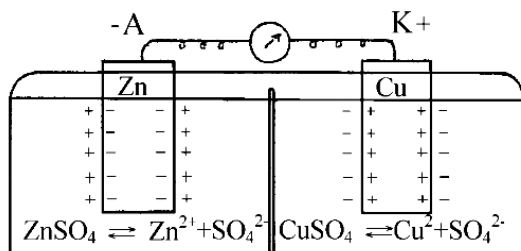
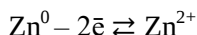


Рис. 2.7. Схема мідно-цинкового гальванічного елемента.

Він складається з двох електродів – цинкового та мідного, занурених у відповідні розчини сульфатів цинку та міді, які розділені напівпроникною перегородкою (внутрішній ланцюг). Електроди з'єднані один з одним металічним провідником (зовнішній ланцюг) через гальванометр.

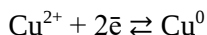
У гальванічному елементі електрод, зроблений з активнішого металу, тобто металу, розташованого ліворуч у ряді напруг, називають *анодом*, а електрод, виготовлений з менш активного металу – *катодом*.

На поверхні цинкового електроду (анода) виникає ПЕШ і встановлюється рівновага:



Внаслідок протікання цього процесу виникає електродний потенціал цинку.

На поверхні мідного електроду (катода) також виникає ПЕШ і встановлюється рівновага:



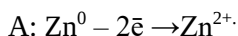
У результаті виникає електродний потенціал міді.

Оскільки потенціал цинкового електрода ($E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$) має більш негативне значення, ніж потенціал мідного електрода ($E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$), то при замиканні зовнішнього ланцюга електрони переходять від цинку до міді. При цьому рівновага на цинковому електроді зміщується вправо і у розчин перейде додаткова кількість іонів цинку. Водночас рівновага на мідному електроді зміститься вліво і станеться розрядка іонів міді.

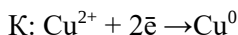
Отже, при замиканні зовнішнього ланцюга виникають самовільні процеси розчинення цинку на цинковому електроді та виділення міді на мідному електроді. Дані процеси будуть продовжуватися доти, поки не вирівняються потенціали або не розчиниться весь цинк або не осяде на мідному електроді вся мідь.

Отже, при роботі гальванічного елемента відбуваються наступні процеси:

1. Анодний процес, процес окиснення:



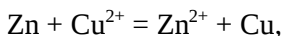
2. Катодний процес, процес відновлення:



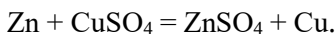
3. Рух електронів в зовнішньому ланцюгу.

4. Рух іонів в розчині: аніонів SO_4^{2-} до аноду, катіонів Cu^{2+} до катоду. Рух іонів в розчині замикає електричний ланцюг гальванічного елемента.

Сумуючи електродні реакції, отримаємо:



або у молекулярному вигляді:



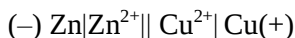
При схематичному записі, що заміняє рисунок гальванічного елемента, ліворуч розташовують анод, а праворуч – катод; схема починається і закінчується символом металу; межу розподілу між провідником першого роду і провідником другого роду позначають вертикальною рисою, а межу розподілу між провідниками другого роду – двома рисками. Наприклад, схема цинк-мідного елементу буде така:



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



Схему можна спростити, записуючи замість електроліту тільки іони, від яких залежить потенціал певного електрода:



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

$$E^\circ = E^\circ_{\text{кат}} - E^\circ_{\text{ан.}}$$

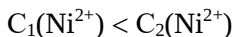
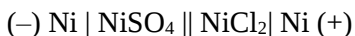
ЕРС завжди позитивна величина, тому що $E^\circ_{\text{кат}} > E^\circ_{\text{ан.}}$

Якщо умови відрізняються від стандартних, то розрахунки ЕРС проводять за рівнянням Нернста, використовуючи значення потенціалів металів. У нашому прикладі при концентрації іонів цинку і міді в розчинах 1 моль/дм³:

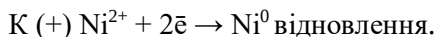
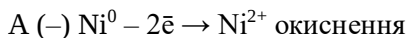
$$\Delta E = E^\circ_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

Гальванічний елемент може бути утворений не тільки з електродів, що складаються з різних металів, але і з електродів одного металу, занурених у розчини одного і того ж електроліту, але з різною концентрацією іонів. Такий гальванічний елемент називається *концентраційним*, оскільки ЕРС обумовлена лише різницею концентрацій іонів металу у розчинах.

У такому гальванічному елементі – анодом є електрод, занурений у розчин з меншою концентрацією, катодом є електрод, занурений у розчин з більшою концентрацією. Наприклад:



Процеси, що відбуваються на електродах:



Оскільки анодом і катодом є один і той же метал, то ЕРС такого елемента буде:

$$EPC = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_K}{C_A}$$

де C_K – концентрація розчину на катоді, моль/дм³; C_A – концентрація розчину на аноді, моль/дм³;

У ході роботи даного гальванічного елемента, концентрація першого розчину C_1 (C_A) буде поступово збільшуватися, а другого – C_2 (C_K) зменшуватись. ЕРС елемента зменшується. Через деякий час концентрації C_1 та C_2 стануть однаковими, а ЕРС – рівною нулю.

Гальванічні елементи, як первинні джерела струму, не перезаряджаються, тобто. витрачені активні матеріали не можуть бути в них регенеровані або замінені. Після витрачання запасу реагуючих речовин елемент стає повністю непридатним.

2.4.2 Сухий елемент (манган-цинковий елемент Лекланше)

Різновид гальванічних елементів, що названі «сухим елементом» («електрична батарейка»), набув широкого поширення завдяки тому, що цей елемент використовується для живлення радіоприймачів, ліхтарів, наручних годинників тощо. Інша його назва – елемент Лекланше – на ім'я винахідника Ж. Лекланше, який запатентував його у 1866 р.

В одному з варіантів (*кислому*) анод виконаний у вигляді цинкової оболонки елемента, що контактує з вологою пастою, яка складається з MnO_2 , NH_4Cl і вугілля У пасту занурений інертний катод – графітовий стрижень. Зовні сухий елемент має оболонку з картону чи металу з метою його захисту (рис. 2.8).

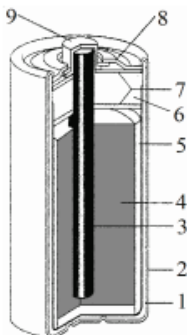
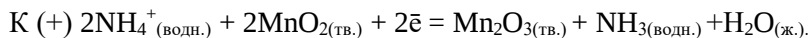
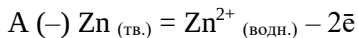


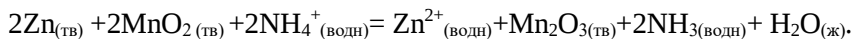
Рис. 2.8. Елемент Лекланше:

- 1 – безшовний цинковий стаканчик (анод);
- 2 – ізолюваний корпус із тонкої сталі;
- 3 – графітовий стрижень (катод);
- 4 – брикет із спресованої активної маси катода;
- 5 – пастоподібний електроліт;
- 6 – вільний простір;
- 7 – ізоляційні прокладки;
- 8 – металічна кришка;
- 9 – металічний контактний ковпачок.

При роботі сухого елемента спостерігаються наступні процеси:



Сумарна струмоутворююча реакція:



В іншому варіанті (*лужному*) замість NH_4Cl використовується гелеподібний концентрований розчин KOH (луг). Анодна реакція, як і раніше, включає окиснення Zn , а катодна – відновлення MnO_2 .

Сухий елемент такого типу має більшу працездатність, ніж з NH_4Cl . Однак сухі лужні елементи дорожчі за кислотні. У будь-якому випадку сухий елемент дає напругу $\sim 1,5\text{В}$.

2.4.3 Акумулятори

Акумулятори (вторинні ХДС) – гальванічні елементи, що на основі оборотних електрохімічних реакцій можуть багаторазово накопичувати хімічну енергію і віддавати її у вигляді електричної енергії постійного струму.

В акумуляторах під впливом зовнішнього джерела струму накопичується (акумулюється) хімічна енергія, яка потім перетворюється в електричну енергію. При накопиченні хімічної енергії (зарядка) акумулятор працює як електролізер (за рахунок електричної енергії здійснюються хімічні перетворення), при перетворенні хімічної енергії в електричну (розрядка) – як гальванічний елемент. Процеси зарядки і розрядки акумуляторів здійснюються багаторазово.

Конструкція та принцип дії всіх акумуляторів однакові. Основна відмінність полягає в матеріалі електродів та типі електроліту. На аноді як при розрядці, так і при зарядці протікає процес окиснення, на катоді – процес відновлення.

Найбільш поширеними є кислотні (свинцеві) та лужні акумулятори.

Свинцевий акумулятор складається з перфорованих свинцевих пластин, одні з них заповнені губчастим свинцем (анод), інші – діоксидом свинцю PbO_2 (катод). Пластини занурені у розчин сульфатної кислоти (приблизно 30 %).

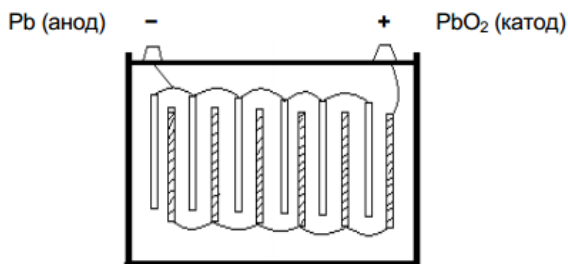


Рис. 2.9. Схема кислотного аккумулятора.

Схема кислотного аккумулятора:



У разі генерування струму відбуваються наступні електрохімічні процеси (рис. 2.10):

1) при розрядженні акумулятор працює як звичайний гальванічний елемент і є джерелом постійного струму.

При цьому на електродах відбуваються такі реакції:

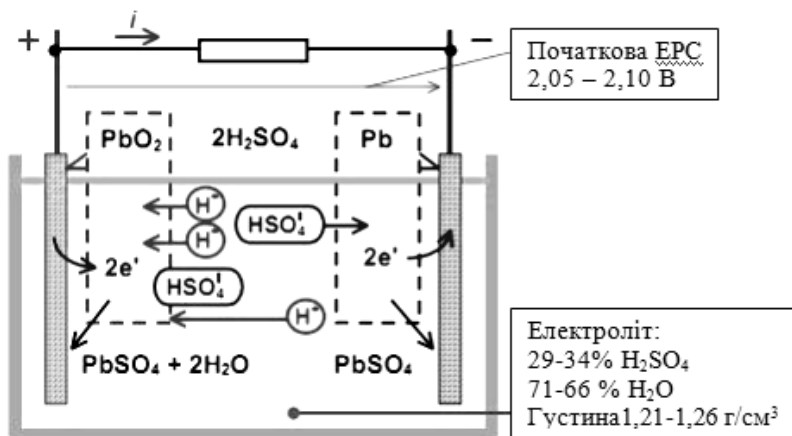
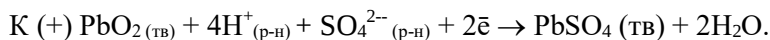
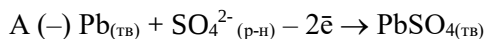
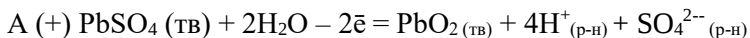
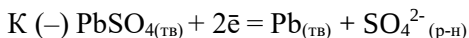


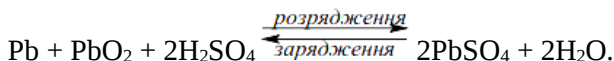
Рис. 2.10. Схема роботи кислотного аккумулятора.

Під час розрядження пластини покриваються шаром сульфату свинцю $\text{PbSO}_{4(\text{ТВ})}$, витрачаються матеріали катода (PbO_2), анода (Pb), концентрація розчину сульфатної кислоти зменшується. Напруга зарядженого акумулятора становить 1,95–2,15 В і при розрядці поступово зменшується. Коли концентрація сульфатної кислоти зменшується до 18–20 %, акумулятор підключають до джерела постійного струму та проводять процес зарядження.

2) при зарядженні акумулятора електродні реакції протікають у зворотному напрямку, а саме:



Сумарна реакція процесу:



Стандартна ЕРС свинцевого акумулятора дорівнює:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - E^0_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = 1,68 - (-0,36) = 2,04 \text{ В}.$$

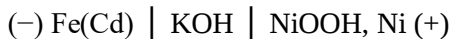
Якщо послідовно з'єднати 6 елементів, то вийде звичайний автомобільний акумулятор з $\text{ЕРС} = 12 \text{ В}$.

ЕРС акумулятора залежить від концентрації сульфатної кислоти, яка зростає при зарядженні акумулятора та зменшується при його розрядженні. Про рівень розрядження акумулятора судять по концентрації електроліту, тобто концентрації H_2SO_4 . На практиці концентрація кислоти визначається за допомогою ареометра, вимірюється її густина. Електроліт в повністю зарядженому акумуляторі має густину 1,25–1,30 г/см³. При густині $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ акумулятор розряджений на 50 %, при $\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$ – повністю розряджений.

Свинцеві акумулятори при правильній експлуатації мають дуже стійкий режимом роботи та хороший коефіцієнт віддачі енергії, оскільки витрати на побічні процеси незначні. Суттєвим недоліком їх є відносно висока маса, що зменшує їх портативність.

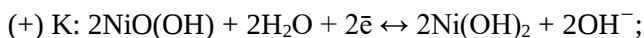
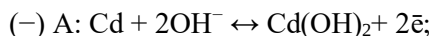
Лужні акумулятори відрізняються за матеріалом пластин негативно зарядженого електрода. Найбільш поширені з них кадмій-нікелеві (Cd-Ni) і залізо-нікелеві (Fe-Ni) акумулятори.

Схема таких акумуляторів:

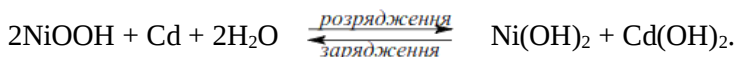


Активна маса позитивного електроду складається, в основному, з гідратованого оксиду нікелю (III) NiOOH . Для збільшення електропровідності в масу додається графіт. Негативним електродом слугує відповідно кадмій або залізо. Електролітом служить розчин KOH (20 %) з невеликою кількістю LiOH .

Окисно-відновні процеси, що протікають при роботі лужного акумулятора (Cd-Ni), можуть бути представлені рівняннями:

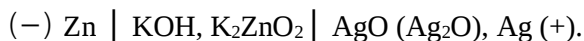


Сумарна реакція:

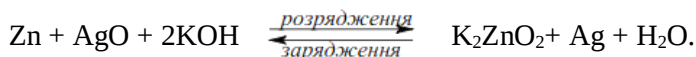


Аналогічні реакції відбуваються в залізо-нікелевому (Fe-Ni) акумуляторі.

Особливий інтерес становлять срібно-цинкові акумулятори як джерела струму з високою питомою потужністю та питомою ємністю. У цих акумуляторах використовуються електроди з цинку та оксиду (або пероксиду) срібла, а електролітом служить водний розчин KOH . Схема такого акумулятора:



Сумарна реакція:



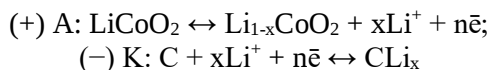
ЕРС срібно-цинкового акумулятора складає близько 1,85 В.

На відміну від свинцевого акумулятора, термін служби лужних акумуляторів близько 10 років. Вони добре витримують навантаження та тривалий час перебування у розрядженому стані. Однак менше значення ЕРС (1,35–1,4 В) та більш висока вартість не дає змогу замінити ними свинцеві акумулятори.

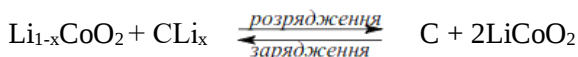
Літій-іонні (Li-ion) акумулятори. У мобільних пристроях (ноутбуки, мобільні телефони та ін.) частіше застосовують літій-

іонні (Li-ion) акумулятори. Це пов'язано з їх перевагою порівняно з нікель-кадмієвими акумуляторами.

В якості негативних пластин у літій-іонних акумуляторах застосовується графіт, позитивних електродів – оксиди літію з кобальтом (Co) або манганом (Mn). Електролітом є неводні гелеподібні розчини солі літію. Процеси зарядки та розрядки зводяться до перенесення іонів літію (xLi^+) від одного електрода до іншого. Окисно-відновні процеси, що протікають на електроді Li-ion акумулятора, можуть бути представлені рівняннями:



Сумарний процес:



Робоча напруга літійових акумуляторів досягає 3,5–3,7 В, а ємність – сотень ампер-годин.

2.4.4 Паливні елементи (електрохімічні генератори)

Паливними елементами називаються пристрої, в яких хімічна енергія окиснення палива перетворюється на електричну енергію.

Електрохімічну систему паливного елемента схематично записують у вигляді:



Як паливо у паливних елементах можна використовувати рідкі або газоподібні речовини: водень (H_2), вугілля (C), оксид карбону(II) (CO), метиловий спирт (CH_3OH) та інші спирти, гідразин (N_2H_4), вуглеводні. Окисником служить чистий кисень або кисень повітря. Електролітами є водні розчини кислот або лугів, розплавлені карбонати чи гідриди металів. Для збільшення швидкості електродних реакцій у паливних елементах застосовують каталітично активні матеріали (M_1 та M_2).

На негативному електроді протікає реакція окиснення палива чи продуктів його переробки киснем:



Енергія, що виділяється, безпосередньо перетворюється на постійний електричний струм.

На позитивному електроді відбувається відновлення окисника:



На практиці найчастіше застосовується воднево-кисневий паливний елемент з лужним електролітом (30–40 % розчин КОН) (рис. 2.11). Паливний елемент складається з герметично закритої посудини, в яку встановлено два пористі металічні (найчастіше нікелеві) електроди, розділених шаром розчину або розплаву КОН або NaOH. У паливний елемент подаються газоподібний водень та кисень під невеликим надлишковим тиском через пористі трубки, що є електродами, в концентрований розчин лугу.

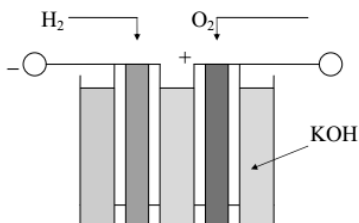
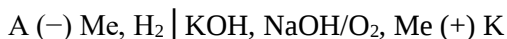


Рис. 2.11. Схема паливного елемента на основі $\text{H}_2\text{--O}_2$.

Схема воднево-кисневого елемента має такий вигляд:

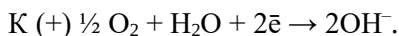


де Me – провідник першого роду, що грає роль каталізатора електродного процесу (наприклад, спеціально оброблені Ni, Co, метали групи Pt).

Під час роботи такого елемента на аноді відбувається реакція окиснення водню:



На катоді – відновлення кисню:



У зовнішньому ланцюзі відбувається рух електронів від анода до катоду, а в розчині – рух іонів OH^- від катода до аноду.



Отже, у воднево-кисневому елементі відбувається процес згоряння водню з утворенням води. У результаті перебігу реакції в

ланцюзі генерується постійний електричний струм і хімічна енергія безпосередньо перетворюється на електричну.

ККД паливного елемента близький до 100 % і він може працювати безперервно впродовж кількох років. Для більшості паливних елементів ЕРС складає 1,0–1,5 В.

Незважаючи на такі високі значення ККД паливні елементи всі ще не знайшли широкого застосування. В основному паливні елементи використовуються тільки в лабораторіях та на космічних апаратах. Наприклад на американських космічних кораблях для одержання електричного струму встановлені воднево-кисневі елементи, причому за рахунок води, що утворюється в елементі, поповнювалися запаси питної води для космонавтів.

Крім труднощів технологічного та експлуатаційного характеру, однією з найсерйозніших причин, що затримують їх широке практичне застосування, залишається порівняно низька швидкість електрохімічних процесів на електродах. Звідси найважливішим завданням при створенні паливних елементів є пошук і розробка нових високопродуктивних електродів-каталізаторів.

Вичерпання невідновлюваних джерел енергетичної сировини (вугілля і вуглеводнів) і всі зростаючі екологічні проблеми, змушують людство шукати нові джерела енергії та шляхи їх перетворення в електричну енергію. І тут свою роль мають зіграти паливні елементи як альтернатива традиційним методам виробництва електричної енергії на теплових електростанціях. Вони можуть бути використані як стаціонарні генератори електричної енергії, так і як джерела енергії на транспорті та в мобільній електроніці. Безперечно, вискоефективні паливні елементи – ключ до вирішення багатьох енергетичних проблем, що стоять на сьогоднішній день перед світовою цивілізацією.

2.5 Потенціометрія

Потенціометрія – метод визначення термодинамічних характеристик та фізико-хімічних властивостей хімічних систем та хімічних процесів на основі виміру ЕРС електрохімічних ланцюгів. Потенціометричним методом можуть бути визначені константи рівноваги і термодинамічні функції хімічних реакцій, коефіцієнти активності електролітів, рН розчинів, добуток розчинності. Метод широко використовується для аналітичних цілей.

Теоретичною основою потенціометрії є рівняння Нернста. Практично потенціометрія заснована на вимірі різниці потенціалів між парою електродів, занурених в аналізований розчин. Установка для вимірювання складається з індикаторного електрода, електрода порівняння та приладу для вимірювання потенціалу.

Індикаторний (робочий) електрод – це електрод, потенціал якого залежить від складу і концентрації (активності) досліджуемого розчину. До індикаторних електродів належать електроди першого та другого роду, окисно-відновні, іоноселективні.

Електрод порівняння (стандартний) – електрод, потенціал якого відомий і не залежить від концентрації іонів, що визначаються. Найчастіше використовуються каломельний або хлорсрібний електроди. Потенціал індикаторного електрода вимірюється відносно електрода порівняння, який має постійний потенціал. У такому разі виміряна ЕРС залежить лише від потенціалу індикаторного електрода. За зміною величини ЕРС можна визначати концентрацію речовини в досліджуваному розчині.

Потенціометричні методи аналізу розділять на пряму потенціометрію (іонометрію) і потенціометричне титрування.

Пряма потенціометрія (іонометрія) – це потенціометричний метод, в якому індикаторним електродом є іоноселективний електрод. Іонометрія – зручний, простий, експресний, сучасний метод аналізу. Для його реалізації достатньо підібрати відповідний іоноселективний електрод для іона, що визначається. Особливо широко іонометрія використовується для визначення точної концентрації іонів H^+ (рН) у розчині. В якості індикаторного електрода застосовують найчастіше скляний електрод, селективний по відношенню до іонів H^+ . Прилад для вимірювання реакції середовища називається рН-метром, шкала якого відкалібрована таким чином, що безпосередньо показує рН розчину.

Потенціометричне титрування є різновидом титриметричних методів аналізу. Сутність потенціометричного титрування полягає в тому, що при титруванні вимірюється потенціал електрода, зануреного в розчин, що титрується. Потенціал електрода змінюється під час титрування, причому в еквівалентній точці відбувається різка його зміна (скачок потенціалу).

2.6 Лабораторні роботи

2.6.1 Електрохімічна активність металів

Мета роботи: встановити дослідним шляхом відносну активність металів і скласти ряд їх активності.

Суть роботи. Основною хімічною властивістю металів є здатність їх атомів віддавати свої валентні електрони і переходити в позитивно заряджені іони. Атоми типових металів завжди віддають електрони, тобто в окисно-відновних реакціях виконують функцію відновника:



(процес окиснення, метал – відновник).

Відновна здатність у атомів різних металів проявляється різна. Кількісно вона характеризується стандартним електродним потенціалом металу (E^0). Метали, розташовані у порядку зростання алгебраїчного значення їх стандартного електродного потенціалу, складають електрохімічний ряд напруг (ряд стандартних електродних потенціалів) (додаток, табл. 1). Метали здатні витіснити один одного із розчинів солей. Напрямок реакції визначається при цьому їх взаємним положенням у ряді напруг – кожний попередній метал витісняє всі наступні із розчини їх солей.

Реактиви і обладнання: розчини солей: Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , 1 М; металічні пластинки, дротинки або гранули Cu, Fe, Pb, Al, Sn, Zn; пробірки.

Налити в окремі пробірки по 4–5 см³ розчинів: солей: Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} . У всі розчини, крім розчину солі міді, опустити на 2–3 хвилини по шматочку міді або мідного дроту. Спостерігати у якій пробірці червона мідь вкрилася нальотом іншого металу, а який метал виявився менш активним, ніж мідь. Написати у іонному вигляді рівняння реакції взаємодії міді з іонами цього металу.

Повторити аналогічні досліди зі шматочками залізу, свинцю, алюмінію, олова та цинку. Спостерігати щоразу, у яких пробірках відбувається витіснення металу з його солі. Результати дослідів записати у таблицю 2.1. Знаком (+) під відповідними іонами металів позначити метали, які витіснені із розчину своєї солі при дії того чи іншого металу та знаком (-), якщо витіснення металу не відбулося.

Таблиця 2.1. **Відносна активність металів**

Метал	Іони металів в розчині					
	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	Al^{3+}	Sn^{2+}	Zn^{2+}
Cu						
Fe						
Pb						
Al						
Sn						
Zn						

На підставі отриманих результатів розташувати метали в ряд щодо їх відновної активності, написати під кожним металом його стандартний електродний потенціал (E^0) (додаток, табл.1).

Написати рівняння відповідних окисно-відновних реакцій.

У висновках вказати які метали з досліджених є найактивнішими, а які найменш активними. Чи відповідає експериментальний ряд активності металів їх положенню в електрохімічному ряді напруг.

2.6.2 *Гальванічні елементи. Електрорушійна сила гальванічного елемента (ЕРС)*

Мета роботи: ознайомлення зі складом гальванічних елементів та вивчення окисно-відновних процесів, що протікають при їх роботі.

Суть роботи. Гальванічний елемент є системою, в якій окисно-відновний процес призводить до перетворення хімічної енергії в електричну внаслідок просторового поділу процесів окиснення та відновлення. Якщо два метали занурити в розчини їх солей, то виникнуть відповідні електродні потенціали. При з'єднанні металів зовнішнім провідником, а електrolітів – електrolітичним ключем або пористою перегородкою, у ланцюзі виникає електричний струм за рахунок різниці величин електродних потенціалів цих металів. Використовуючи величини електродних потенціалів металів, можна визначити напрямок струму в гальванічному елементі та обчислити електрорушійну силу елемента (ЕРС). У зовнішньому ланцюзі електрони переміщуються від металу з більш негативним потенціалом (анода) до металу з більш позитивним потенціалом (катода). Для обчислення ЕРС (ΔE) знаходять різницю між величинами потенціалів катода та анода. Гальванічний елемент

може бути складений не тільки з електродів з різних металів, але і з електродів одного металу, занурених у розчини одного і того ж електроліту, але з різною концентрацією іонів. Такий гальванічний елемент називається концентраційним, оскільки ЕРС обумовлена лише різницею концентрацій іонів металу у розчинах. У такому гальванічному елементі анодом є електрод, занурений у розчин з меншою концентрацією, катодом є електрод, занурений у розчин з більшою концентрацією.

Реактиви і обладнання: мідний, цинковий та нікелевий електроди, електролітичний місток, міліамперметр, металічний провідник, наждачний папір; склянки на 50 см³; розчини CuSO₄ і NiSO₄ 1 М, розчини ZnSO₄ з концентраціями 0,01; 0,01; 0,1 та 1 моль/дм³.

Дослід 1. Складання мідно-цинкового гальванічного елемента

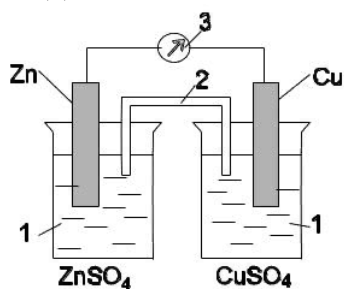


Рис. 2.12. Гальванічний елемент: 1 – розчини ZnSO₄ і CuSO₄; 2 – сольовий місток; 3 – міліамперметр.

Зібрати гальванічний елемент, як показано малюнку 2.12. Для цього цинкову і мідну пластинки добре очистити наждачним папером і опустити в склянки з розчинами однойменних солей CuSO₄ і ZnSO₄ 1 М (розчину має бути налито стільки, щоб електрод був занурений на третину). Для замикання внутрішнього ланцюга елемента, сольовий місток (електролітичний ключ) заповнений розчином калію хлориду, опустити у розчини солей. Електроди за допомогою проводів з'єднати з міліамперметром і виміряти ЕРС_{експ} мідно-цинкового гальванічного елемента. Замінити у зібраному гальванічному елементі цинкову пластину на нікелеву, занурити в розчин однойменної солі NiSO₄ і виміряти ЕРС_{експ} мідно-нікелевого гальванічного елемента. У якому разі гальванічний елемент працює краще, чому?

Скласти електрохімічну схему мідно-нікелевого гальванічного елемента, написати анодний і катодний процеси, рівняння реакцій в іонному і молекулярному вигляді.

Записати експериментальні значення ЕРС для обох елементів $E_{\text{експ}}$.

Виписати значення стандартних електродних потенціалів металів (додаток, табл.1). Обчислити ЕРС обох елементів, використовуючи значення стандартних електродних потенціалів електродів – $E_{\text{теор.}}$:

$$E_{\text{РС}} = E^{\circ}_{\text{катода}} - E^{\circ}_{\text{анода}}$$

Відносна похибка експерименту розраховується за формулою:

$$\delta = \left| \frac{E_{\text{експ.}} - E_{\text{теор.}}}{E_{\text{теор.}}} \right| \cdot 100\%$$

де $E_{\text{експ.}}$ і $E_{\text{теор.}}$ – експериментальне та теоретичне значення, відповідно.

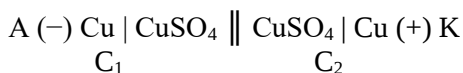
Дослід можна вважати якісним, якщо відносна похибка не перевищує 10 %.

У висновках пояснити причину виникнення електричного струму і різницю між розрахованими і експериментальними величинами ЕРС.

Дослід 2. Дослідження впливу концентрації електроліту на величину електродного потенціалу

Зібрати концентраційний гальванічний елемент, що складається з двох мідних електродів, занурених у розчини CuSO_4 з різними концентраціями: 1 М, 0,1 М, 0,01 М, 0,001 М.

Схема запису такої системи:



Виміряти різницю потенціалів ΔE електродів гальванічних елементів у порядку зростання концентрацій їх розчинів. Дані занести в таблицю 2.2.

Таблиця 2.2. Концентрація CuSO_4 та величини електродних потенціалів

№ п/п	Концентрація, моль/дм ³		ΔE , мВ	$E_{\text{р. Cu/ Cu}^{2+}}$, мВ	$E_{\text{теор.}}$, мВ
	C_1	C_2			
1	1	1			
2	1	0,1			
3	1	0,01			
4	1	0,001			

ЕРС елемента – це максимальна різниця між рівноважними електродними потенціалами катода і анода: $\Delta E = E_K - E_A$.

Якщо при цьому електроди знаходяться у стандартних умовах, то:

$$\Delta E^0 = E_K^0 - E_A^0.$$

За формулою Нернста розрахувати рівноважні потенціали мідного електроду $E_{\text{р. Cu} / \text{Cu}^{2+}}$ та теоретичне значення ЕРС елементів $E_{\text{теор}}$.

$$E_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]$$

Одержані дані занести в таблицю 2.2. Побудувати графік залежності величини рівноважного потенціалу мідного електроду від концентрації розчину CuSO_4 .

Пояснити причини різниці між теоретичними і експериментальними значеннями ЕРС гальванічних елементів.

2.6.3 Пряма потенціометрія. Визначення рН розчину з використанням скляного і хінгідронного електродів

Мета роботи: засвоїти методику роботи на рН-метрі; визначити значення водневого показника рН невідомого розчину методом потенціометрії з використанням скляного і хінгідронного електродів.

Суть роботи. Водневий показник (рН) величина, що характеризує активність або концентрацію іонів гідрогену в розчинах.

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Визначення рН розчинів проводять потенціометричним методом. Для цього вимірюють ЕРС гальванічного елемента, що складається з індикаторного електроду, потенціал якого залежить від активності іонів гідрогену і електроду порівняння з постійним потенціалом (зазвичай хлорсрібного або каломельного). В якості індикаторних електродів в основному використовують водневий, хінгідронний і скляний електроди. Найбільше практичне значення має скляний електрод.

Реактиви і обладнання: буферні розчини з рН: 1,68; 3,56; 4,01; 6,86; 9,18; 12,45; рН-метр, скляний електрод, хлорсрібний електрод, хінгідронний і платиновий електроди; розчини електролітів 1 М для дослідження рН: HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH , HCOOH , HNO_3 , KOH , NaOH , NH_4OH , AlCl_3 , CuSO_4 , Na_3PO_4 .

Дослід 1. Визначення значення рН розчину з використанням скляного електрода

Приготувати по 100 см³ досліджуваних розчинів електролітів (завдання видається викладачем). Ознайомитися з інструкцією роботи на рН-метрі та підготувати його до вимірювання рН. Прилад повинен бути увімкнений не менше ніж за 15-20 хв до вимірювань, скляний та хлорсрібний електроди занурені у дистильовану воду. Перевірку електродів та налаштування приладу (рН-метра) проводять за буферними розчинами. Якщо використовують один буферний розчин, бажано вибрати той, рН якого знаходиться в тому ж діапазоні, що і рН досліджуваного розчину. Для більшої надійності перевіряють показання приладу за іншими буферними розчинами з рН: 1,68; 3,56; 4,01; 6,86; 9,18; 12,45. Похибка вимірювання не має перевищувати 0,05 рН.

Налити досліджуваний розчин електроліту в склянку на 50–100 см³. Скляний і хлорсрібний електроди промити в дистильованій воді, просушити фільтрувальним папером і занурити у розчин електроліту. Скляний електрод не повинен торкатися дна та стінок склянки. Дочекатися, поки величина рН на шкалі рН-метра стане постійною.

Виміряти аналогічно рН кожного розчину електроліту. Отримані величини рН занести у таблицю 2.2. Усі розчини зберігати для подальшого дослідження.

Дослід 2. Визначення значення рН розчину з використанням хінгідронного електрода

Для вимірювання рН складається гальванічний елемент із хінгідронного и хлорсрібного електрода за схемою:

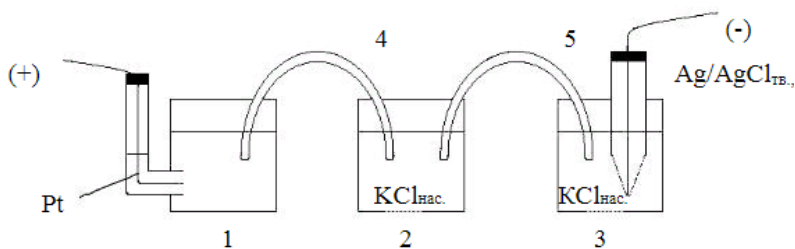
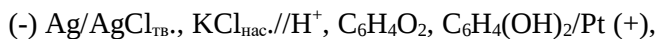


Рис. 2.13. Електрохімічна комірка для визначення рН розчину.

У склянку (1) налити досліджуваний розчин (рис. 2.13) з невідомим значенням рН і додати (дуже трохи, на кінчику шпателя) порошок хінгідрону до утворення насиченого розчину жовтого або червоно-коричневого кольору. В отриманий розчин занурити платиновий електрод, промитий дистильованою водою. У склянках (2) та (3) міститься насичений розчин калію хлориду (звернути увагу на те, що рівні рідини у всіх склянках однакові). Один кінець сольового містку (4) занурений у розчин досліджуваного електроліту з хінгідронним електродом, інший (5) – в насичений розчин KCl електрода порівняння. Хлорсрібний електрод, що є в елементі негативним електродом, приєднати до (-) клеми приладу, а хінгідронний електрод, що представляє в елементі позитивний електрод, приєднати до (+) клеми приладу. Для встановлення рівноваги зібраний елемент витримати впродовж 3–5 хв, а потім заміряти ЕРС за допомогою високоомного мілівольтметра, приєднуючи кінці проводів до відповідних клем приладу. Аналогічно виміряти ЕРС кожного досліджуваного розчину. Записати одержані величини в таблицю 2.3.

Після закінчення роботи вимикають прилад. Електроди промити дистильованою водою і залишити їх зануреними у воду.

Записати схему ланцюга електрохімічного елемента, що складається з скляного та хлорсрібного електродів, електронні рівняння електричних процесів та сумарну струмоутворюючу реакцію, що протікає в елементі.

Розрахувати експериментальну величину рН за виміряним значенням ЕРС (Е) електрохімічного елемента з хінгідронним електродом для кожного досліджуваного розчину електроліту.

Отримані значення рН внести до табл. 2.3.

Таблиця 2.3. Експериментальні і розрахункові дані до роботи

Досліджуваний розчин електроліту	Скляний електрод	Хінгідронний електрод	
	рН	ЕРС, В	рН

Величина рН розчину, що досліджується:

$$pH = \frac{E_{\text{ХГ}}^0 - E_{\text{КХН AgCl, Ag}} - E}{0,059}.$$

де $E_{\text{ХГ}}^0$ – стандартний електродний потенціал хінгідронного електрода, 0,699 В; $E_{\text{Ag / AgCl, KCl нас}}$ – електродний потенціал хлорсрібного електрода, 0,222 В; E – вимірне значення ЕРС.

У висновках порівняти значення рН з кожним індикаторним електродом.

2.6.4 Потенціометричне визначення нітратів із використанням нітрат-селективного електрода

Мета роботи: Визначення нітрат-іонів в аналізованих зразках за допомогою іоноселективного електрода.

Суть роботи. Іоноселективні електроди – це чутливі елементи, потенціал яких лінійно залежить від логарифму активності (концентрації) іонів в розчині, які аналізуються. При проведенні вимірювань методом прямий потенціометрії, заздалегідь, користуючись розчинами з відомою концентрацією, калібрують іоноселективний електрод, тобто дослідним шляхом визначають залежність його потенціалу від концентрації потенціалвизначального іона. Потім вимірюють потенціал розчину з невідомою концентрацією іона і по графіку знаходять його зміст. Визначення нітрат-іонів засноване на вимірі ЕРС (Е) елемента, складеного з нітрат-селективного електрода та електрода порівняння з наступним розрахунком концентрації NO_3^- у розчині. Концентрацію нітрат-іонів обчислюють за величиною логарифмічного показника $p\text{NO}_3$, знайденою за калібрувальним графіком. Показник нітрат-іонів $p\text{NO}_3$ розраховується аналогічно до показника рН:

$$pH = -\lg C_{\text{H}^+}; p\text{NO}_3 = -\lg C_{\text{NO}_3^-}$$

Реактиви і обладнання: мірні колби місткістю 100,0 см³; склянки місткістю 50 см³; градуйовані піпетки для відмірювання об'ємів 5,0 або 10,0 см³; рН-метр або іономір; індикаторний електрод нітрат-селективний; електрод порівняння – хлорсрібний; магнітна мішалка; стандартний 1,0000 М розчин KNO_3 ; фоновий розчин – розчин сильного електроліту K_2SO_4 високої концентрації (1–10 М).

Для побудови калібрувального (градувального) графіка готується серія розчинів методом послідовного розведення стандартного 1 М розчину KNO_3 (табл.2.4). Для приготування розчинів з постійною іонною силою в розчин вносять певну кількість фоновому електроліту K_2SO_4 . У мірну колбу на 100 cm^3 відміряти піпеткою 10 cm^3 стандартного розчину, 5 cm^3 розчину K_2SO_4 та довести дистильованою водою до мітки. Розчин вилити у склянку (розчин №1). Для приготування наступного розчину беруть таку саму аліквоту з розчину №1, переносять її в ту ж мірну колбу, додають 5 cm^3 розчину K_2SO_4 і доводять водою до мітки. Отриманий розчин переливають у наступну склянку (розчин №2), з якого знову беруть аліквоту для виготовлення наступного розчину і т.д. Готують 5 таких розчинів. Із кожним наступним розчином концентрація NO_3^- повинна зменшуватись на порядок.

Таблиця 2.4. Приготування стандартних розчинів для побудови градувального графіка

№ п/п	Концентрація, моль/ dm^3	Спосіб приготування, V колби = 100 cm^3		
		V, розчину, cm^3	V K_2SO_4 , cm^3	V H_2O , cm^3
1	10^{-1}	10 cm^3 1М розчину	5	85
2	10^{-2}	10 cm^3 розчину №1	5	85
3	10^{-3}	10 cm^3 розчину №2	5	85
4	10^{-4}	10 cm^3 розчину №3	5	85
5	10^{-5}	10 cm^3 розчину №4	5	85

Для проведення потенціометричних вимірювань у 5 склянок налити калібрувальні розчини з концентрацією від 0,1 до 10^{-5} моль/ dm^3 і, послідовно занурюючи в них іоноселективний електрод та електрод порівняння, виміряти ЕРС системи. Вимірювання починати із найбільш розведеного розчину, переходячи до більш концентрованого. Результати вимірювання ЕРС у розчинах KNO_3 записують у таблицю 2.5.

Таблиця 2.5. Значення ЕРС у розчинах KNO_3 для побудови градувального графіка

$\text{C}_{\text{NO}_3^-}$, моль/ dm^3	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	C_x
E, мВ						
p NO_3	5	4	3	2	1	

Для кількісного визначення нітратів в аналізованому розчині, розчин налити у мірну колбу місткістю 50,0 cm^3 , довести його об'єм

до мітки фоновим розчином K_2SO_4 і ретельно перемішати. Провести вимірювання ЕРС так само, як і для стандартних розчинів, результати занести в табл.2.5 (C_x). Після закінчення вимірювань промити електроди дистильованою водою і занурити їх у розчини для зберігання.

В іонометрії прийнято виражати концентрацію іонів через величину pX , яка обчислюється за формулою $pX = -\lg a$.

За отриманими даними (табл. 2.3) побудувати калібрувальний графік у координатах $E - pNO_3$. Значення pNO_3 обчислюють як від'ємний логарифм активності (концентрації) нітрат-іона.

$$pNO_3 = -\lg C_{NO_3^-}$$

Використовуючи калібрувальний графік, за величиною E знайти значення pNO_3 , а по ньому – концентрацію нітратів у аналізуємому розчині $C_{NO_3^-}$, моль/дм³.

Вміст нітрату $C(NO_3^-)$ у досліджуваному розчині (мг/дм³) розраховують за формулою:

$$C(NO_3^-) = C \times M_{NO_3^-} \times 1000.$$

де: C – концентрація нітратів за калібрувальним графіком, моль/дм³; $M_{NO_3^-}$ – молярна маса нітрату (62 г/моль); 1000 – перерахунок у г/мг.

Приклади розв'язування задач

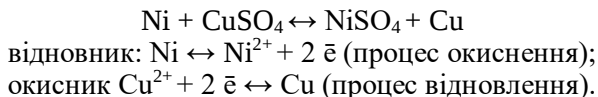
Приклад 1. Вказати з яким із зазначених розчинів $FeSO_4$, $CuSO_4$ та Na_2SO_4 буде взаємодіяти нікель за стандартних умов? Навести рівняння можливих реакцій.

Розв'язування. Можливість взаємодії металу із розчином солі та витіснення з даного розчину металу, що входить до складу цієї солі, можна визначити на підставі значень стандартних електродних потенціалів металів (ряд напруг). Кожен метал ряду витісняє (відновлює) з розчинів солей тільки ті метали, іони яких розміщені за ним, тобто. мають більш високі значення електродних потенціалів. З табличних даних (дод., табл. 1) знаходимо значення $E_{Me^{n+}/Me}^0$ для нікелю і металів, іони яких входять до складу солей:

$$E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 \text{ В}; E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 \text{ В}; E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 \text{ В}; \\ E_{Na^+/Na}^0 = -2,71 \text{ В}.$$

Отже, з даних розчинів солей нікель здатний витіснити тільки мідь, оскільки $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 > E_{Ni^{2+}/Ni}^0$.

Рівняння реакції має вигляд:



Приклад 2. Визначити величину електродного потенціалу мідного електрода, зануреного у 0,01 М розчин сульфату міді.

Розв'язування. З таблиці стандартних електродних потенціалів металів (дод. табл. 1) знайдемо стандартний електродний потенціал міді: $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34$ В. Концентрація іонів міді в розчині 10^{-2} М. Підставляючи ці дані в рівняння Нернста,

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]$$

отримаємо: $E = 0,34 + (0,059/2) \lg 10^{-2} = 0,34 + (0,059/2) (-2) = 0,28$ В.

Приклад 3. Визначте потенціал водневого електрода, зануреного в розчин кислоти рН якої дорівнює рН = 3.

Розв'язування. Виходячи з рівняння Нернста:

$$\begin{aligned} E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} &= E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + 0,059 \times \lg [\text{H}^+], \\ E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} &= 0 \text{ В}; \text{ рН} = -\lg [\text{H}^+], \text{ або } \lg [\text{H}^+] = -\text{рН}. \\ \text{тоді } E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} &= 0,059 \times (-\text{рН}) \\ E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} &= -0,059 \times \text{рН} = -0,059 \times 3 = -0,177 \text{ В}. \end{aligned}$$

Приклад 4. Стандартний електродний потенціал нікелю більший, ніж у кобальту. Чи зміниться це співвідношення, якщо виміряти потенціал нікелю в розчині його іонів з концентрацією 0,001 моль/дм³, а кобальту – 0,1 моль/дм³?

Розв'язування. Електродний потенціал металу (Е) залежить від концентрації його іонів у розчині. Ця залежність виражається рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]$$

E° для нікелю та кобальту відповідно дорівнюють – 0,25В та – 0,277В (дод., табл.1). Визначимо електродні потенціали цих металів за даними їх концентрацій:

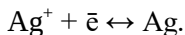
$$\begin{aligned} E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} &= -0,25 + 0,059/2 \times \lg 10^{-3} = -0,338 \text{ В} \\ E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} &= -0,277 + 0,059/2 \times \lg 10^{-1} = -0,306 \text{ В}. \end{aligned}$$

Отже, при зміні концентрацій потенціал кобальту став більшим за потенціал нікелю.

Приклад 5. Скласти схему гальванічного елемента, що складається зі срібного електрода, зануреного в 0,01 М розчин нітрату срібла та електрода з мангану, зануреного в 0,05 М розчин нітрату мангану. Наведіть схему електродних процесів. Обчисліть ЕРС.

Розв'язування. Величини стандартних електродних потенціалів (дод., табл.1): $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ В}$, $E^{\circ}_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,179 \text{ В}$.

Оскільки $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} > E^{\circ}_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}$, то на срібному електроді відбувається процес відновлення, він слугує катодом:



На електроді з мангану відбувається процес окиснення, електрод буде анодом:

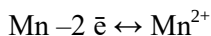
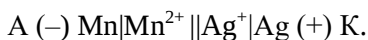


Схема гальванічного елемента:



Для визначення ЕРС елемента, необхідно обчислити електродні потенціали за рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + 0,059/1 \times \lg 0,01 = 0,799 + 0,059 \times (-2) = 0,681 \text{ В}$$

$$E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,179 + 0,059/2 \times \lg 0,05 = -1,179 + 0,0295 \times (-1,3) = -1,217 \text{ В}.$$

ЕРС (E) дорівнює різниці потенціалів катода та анода:

$$E = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан.}} = 0,681 + 1,217 = 1,898 \text{ В}.$$

Контрольні запитання та вправи для самостійної роботи

1. Які процеси протікають на межі метала з розчином електроліту?
2. Дати визначення поняття «гальванічний елемент».
3. Дати визначення поняття «електрод», "стандартний електродний потенціал".
4. Навести приклади електродів порівняння.
5. Навести рівняння Нернста для розрахунку величини електродного потенціалу металічного електрода і позначте вхідні величини.
6. Вказати чинники, що впливають на величину електродного потенціалу.

7. Навести рівняння Нернста для розрахунку величини електродного потенціалу водневого електрода при відомому значенні рН.

8. Зобразити схематично гальванічний елемент Якобі-Данієля.

9. Записати анодну, катодну та сумарну реакції, що йдуть під час роботи гальванічного елемента Якобі-Данієля. Який процес відбувається на катоді? на аноді?

10. Навести рівняння для розрахунку ЕРС гальванічного елемента.

11. Що таке концентраційний гальванічний елемент?

12. Вказати, з якими з перерахованих розчинів: Na_2SO_4 , MgCl_2 , CuSO_4 , AlCl_3 , AuCl_3 взаємодітиме цинк? Відповідь обґрунтуйте, використовуючи стандартні значення електродних потенціалів металів. Наведіть іонно-електронні рівняння можливих процесів.

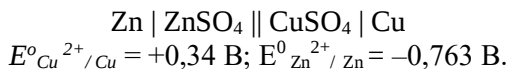
13. Скласти схему гальванічного елемента, що складається з нікелевого електрода – катода, зануреного в розчин солі з концентрацією 0,02 М. Напишіть рівняння електродних реакцій та обчисліть ЕРС гальванічного елемента.

14. Скласти схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких метал Fe є позитивним електродом, в іншому негативним. Вкажіть, які окисно-відновні процеси протікають на електродах даних гальванічних елементів?

15. Розрахувати при 25 °С ЕРС елемента, що утворений нікелевим електродом, зануреним в 0,05 М розчин нікол сульфату, та мідним електродом, зануреним в 0,02 М розчин купрум сульфату.

16. ЕРС елемента, який складено з досліджуваного розчину, водневого електрода та насиченого каломельного електрода, дорівнює 0,5 при 298 К. Написати схему елемента і рівняння електродних реакцій. Визначити рН розчину.

17. Розрахувати ЕРС гальванічного елемента при 25°С, якщо концентрації солей однакові:



18. Чи можна за рахунок зміни концентрацій розчинів змінити напрямок струму в елементі?

19. Навести окисно-відновні процеси, що відбуваються при роботі свинцевого (кислотного) и лужного (Cd –Ni) акумуляторів.

3 ЕЛЕКТРОЛІЗ

3.1 Теоретичні основи електролізу

Електролізом називається окисно-відновний процес, що відбувається на електродах у разі проходження постійного електричного струму через розчини або розплави електролітів. При цьому електрична енергія зовнішнього джерела струму перетворюється на хімічну енергію продуктів окисно-відновного процесу.

Для проведення електролізу використовують електролізери (електролітичні комірки). Найпростіший електролізер складається з електролітичної ванни, в яку занурені два електроди, що приєднані до джерела постійного струму (рис. 3.1).

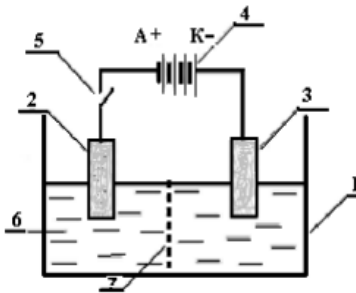


Рис. 3.1. **Схема електролізера (електролітична ванна):** 1 – посудина; 2 – анод; 3 – катод; 4 – джерело струму; 5 – ключ; 6 – електроліт (розчин або розплав); 7 – пориста діафрагма.

Електроди, що використовуються в електролізері, можуть бути нерозчинними або розчинними. Нерозчинні електроди виготовляють із благородних металів або з неметалів, наприклад, графіту. Розчинними в процесі електролізу можуть бути електроди з більш активних металів, які використовуються в якості анода.

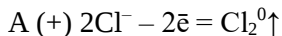
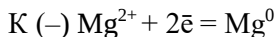
Під час електролізу катод заряджається негативно, анод – позитивно, тобто протилежні тому, які були при роботі гальванічного елементу. Справа в тому, що процеси, які відбуваються при електролізі, зворотні процесам, що ідуть при роботі гальванічного елементу.

Отже, електрод, з'єднаний з негативним полюсом джерела струму, називають *катодом*, а електрод, підключений до позитивного полюса – *анодом*. На аноді протікають реакції окиснення, на катоді – відновлення. При цьому іони електроліту переміщуються до електрода протилежної полярності, а саме:

катіони – до катоду $K (-)$

аніони – до аноду $A (+)$

Наприклад, при електролізі розплаву хлориду магнію $MgCl_2$ на катоді утворюється металічний магній, а на аноді молекулярний хлор:



Сумарне рівняння процесу:



Електроліз відбувається за певної різниці потенціалів на електродах, так званого потенціалу (або напруги) розкладання. *Мінімальна напруга, яку необхідно прикласти від зовнішнього джерела струму для протікання процесу електролізу, називається напругою розкладання.*

$$E_{\text{розк.}}^0 = E_a^0 - E_k^0,$$

де E_a^0 – потенціал анодного процесу, В; E_k^0 – потенціал катодного процесу, В.

Напруга розкладання не може бути меншою за ЕРС відповідного гальванічного елемента. Реальна напруга, яку слід прикласти до електродів, завжди виявляється більшою за розрахунок того, що на електродах з різних причин виникає підвищений опір проходженню електричного струму, який необхідно подолати, додаючи вищу напругу.

Перенапругою електрода називають різницю між фактичним і теоретичним електродними потенціалами. Перенапруга залежить від природи речовин, що беруть участь в електродному процесі, матеріалу електроду, складу розчину або розплаву, сили струму, температури та багатьох інших чинників. Високих значень перенапруга досягає під час виділення водню і кисню.

3.2 Електродні процеси при електролізі розплавів та водних розчинів електролітів

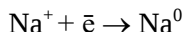
3.2.1 Електроліз розплавів

При електролізі розплавів учасниками процесу є тільки іони електроліту (за умови використання інертних електродів).

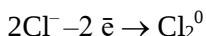
Як приклад розглянемо електроліз розплаву натрій хлориду.

При високих температурах кристалічні ґратки солі руйнуються і утворюється розплав, в якому іони можуть вільно пересуватися. Якщо в розплавлену сіль занурити два графітові електроди і підключити до полюсів джерело струму, то катіони натрію Na^+ рухаються до катода, а аніони Cl^- до анода.

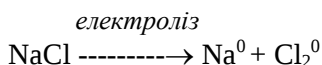
На катоді: катіони Na^+ приєднують до себе електрони (відновлюються), утворюючи металічний натрій:



Анод виступає стосовно аніонів хлору як окисник – відбирає у них електрони:



Сумарне рівняння електролізу розплаву натрій хлориду:



3.2.2 Електроліз водних розчинів електролітів

При електролізі водних розчинів електролітів *катодні процеси* (табл.3.1) визначаються електродним потенціалом катіону, який необхідно порівняти з потенціалом відновлення іонів гідрогену із води ($-0,41 \text{ В}$) (дод., табл. 2).

Таблиця 3.1. Катодні процеси

Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al	Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, (H_2)	Cu, Hg, Ag, Pt, Au
$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^0$	$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^0$

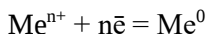
1) іони металів, потенціал яких значно менший від значення $-0,41 \text{ В}$, відновлюватись не будуть; на катоді виділяється водень:



До таких металів відносяться метали початку ряду напруг – приблизно до мангану (дод. табл.1).

2) при значеннях потенціалу металу, близьких до $-0,41 \text{ В}$ (метали середньої частини ряду від мангану до олова (дод. табл.1),

на катоді відбувається відновлення як іонів гідрогену (залежно від середовища), так і іонів металу:



3) іони металів, потенціал яких значно вищий від значення $-0,41$ В (починаючи від олова до кінця ряду напруг (дод. табл.1), будуть відновлюватися на катоді.

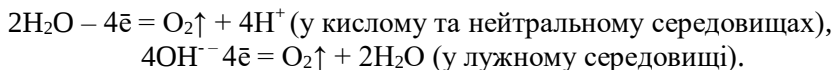
Характер *анодного процесу* при електролізі залежить не тільки від природи аніону, що входить до складу електроліту, а й від матеріалу анода. Платиновий або графітовий електроди є інертними анодами і не піддаються окисненню. Якщо ж анод виготовлений, наприклад, із заліза, нікелю, кадмію, міді, то відбувається окислення матеріалу анода. Такий електрод називають *активним анодом*.

Анодні процеси на *інертних анодах* будуть визначатися співвідношенням потенціалів розрядки аніонів (табл. 3.2).

Таблиця 3.2. **Анодні процеси**

Анод	Кислотний залишок A^{m-}	
	безкисневий	кисневмісний
Нерозчинний (інертний) вугілля, графіт, платина, золото	I^-, Br^-, Cl^-, S^{2-} окиснення A^{m-} (крім F^-) $A^{m-} - m\bar{e} = A^0$	$OH^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, F^-$ у лужному середовищі: $4OH^- - 4\bar{e} = O_2\uparrow + 2H_2O$ у кислому і нейтральному середовищі: $2H_2O - 4\bar{e} = O_2\uparrow + 4H^+$
Розчинний (метали середньої активності)	окиснення металу – аноду $A: Me^{0-} - n\bar{e} = Me^{n+}$ (розчин)	

Якщо розчин містить кисневмісні аніони (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^-), а також іони F^- , то на аноді виділятиметься кисень:

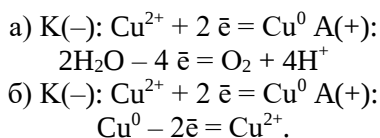


Стандартний потенціал окиснення води дорівнює $(+1,23$ В).

При електролізі водних розчинів *безкисневих кислот* та їх солей (крім HF і фторидів) у анода розряджаються аніони. У анода виділяється відповідний галоген (I_2 , Br_2 , Cl_2); або у випадку H_2S та

її солей виділяється сірка. Зазначимо, що порядок утворення цих речовин суперечить їх взаємному розміщенню в ряді стандартних електродних потенціалів, тому що їх стандартний потенціал є більшим за потенціал окиснення води (+1,23 В). Наприклад, для хлору стандартний потенціал дорівнює (+1,36 В). Ця аномалія пов'язана зі значною перенапрягою, тобто матеріал анода надає гальмуючу дію на процес виділення кисню.

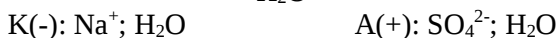
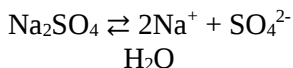
У разі *активного анода* окиснюється сам анод. Наприклад, процеси електролізу водного розчину сульфату міді з вугільним (а) і мідним (б) анодами включають такі електродні процеси:



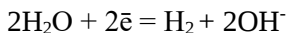
В останньому випадку відбувається перенесення маси металу з одного електрода (анода) на інший (катод). При цьому маса анода зменшується («анод розчиняється»), а маса катода збільшується. Тому електроліз з активним анодом часто називають електролізом з *розчинним анодом*.

Розглянемо приклади електролізу з інертним електродом.

Електроліз розчину Na_2SO_4 з графітовими електродами:

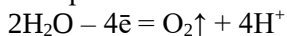


Стандартний електродний потенціал системи $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}^0$ (-2,71 В) значно негативніший щодо потенціалу водневого електрода в нейтральному середовищі (-0,41 В), тому на катоді відбувається електрохімічне відновлення води за рівнянням:



Іони Na^+ накопичуються в катодному просторі.

На аноді відбувається електрохімічне окиснення води за рівнянням:



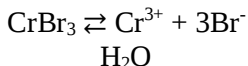
Сульфат-іони накопичуються в анодному просторі.

Сумарне рівняння процесу:



Побічними продуктами електролізу є гідроксид натрію (NaOH) та сульфатна кислота (H₂SO₄).

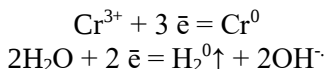
Електроліз розчину хрому броміду з графітовими електродами:



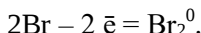
K(-): Cr³⁺; H₂O

A(+): Br⁻; H₂O.

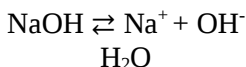
Стандартний електродний потенціал системи Cr³⁺ + 3 e⁻ = Cr⁰ (E° = -0,71 В), тому на катоді відбувається одночасне відновлення хрому та води з утворенням водню:



На аноді розрядка бромід-іонів енергетично вигідніша за окиснення молекул води, тому виділяється молекулярний бром:

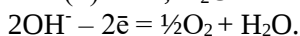
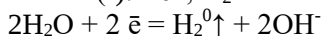


Електроліз розчину гідроксиду натрію з графітовими електродами відбувається за схемою:

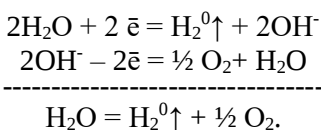


K(-): Na⁺; H₂O

A(+): OH⁻; H₂O



Сумарне рівняння електролізу:



3.3 Закони Фарадея

Процес електролізу кількісно описується законами Фарадея.

Перший закон Фарадея: маса речовини, що виділяється на електродах при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики, яка пройшла крізь розчин або розплав електроліту.

$$m = k \times q = k \times I \times t,$$

де m – маса речовини; q – кількість електрики, Кл; k – електрохімічний еквівалент речовини, г/А×с; I – сила струму, А; t – час електролізу, с.

Електрохімічним еквівалентом називають масу речовини, що виділяється на електроді при проходженні одиниці кількості електрики. За одиницю кількості електрики прийнятий $1\text{Кл} = 1\text{А}\cdot\text{с}$.

Для відновлення на катоді та окислення на аноді одного електрохімічного еквівалента будь-якої речовини необхідно витратити одну і ту ж кількість електрики, а саме 96484 Кл/моль. Цю величину називають *постійною Фарадея*.

Другий закон Фарадея: при пропусканні однакової кількості електрики крізь розчини або розплави різних електролітів маса речовин, які виділяються на електродах, пропорційна їхнім молярним масам еквівалентів:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_{m_1}}{E_{m_2}}.$$

де m_1 – маса першої речовини, г; m_2 – маса другої речовини, г; E_{m_1} – молярна маса еквівалента першої речовини, г/моль; E_{m_2} – молярна маса еквівалента другої речовини, г/моль.

Математично закони Фарадея можна записати у вигляді об'єднаного рівняння:

$$m = \frac{M}{nF} It$$

де m – маса речовини, що виділяється, г; M – молярна маса речовини, що виділяється, г/моль; n – кількість молей еквівалентів електронів, що переносяться в електродному процесі; F – число Фарадея ($F = 96484$ Кл/моль); I – сила струму, А; t – час, с.

На практиці маса речовин, одержаних при електролізі, часто виявляється меншою за теоретичну масу внаслідок побічних явищ на електродах і в об'ємі електроліту. Показником ефективності електролізу є *вихід за струмом* (η), який визначають за відношенням маси речовини, фактично одержаної за даних умов ($m_{\text{пр.}}$), до маси речовини, теоретично розрахованої на основі законів Фарадея ($m_{\text{теор.}}$):

$$\eta = \frac{m_{\text{пр.}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

Виходячи з законів Фарадея, можна проводити низку розрахунків, пов'язаних з процесом електролізу, наприклад:

- обчислювати масу речовин, що виділяються або розкладаються певною кількістю електрики;
- знаходити силу струму за кількістю речовини, що виділилася та часу, витраченого на її виділення;
- встановлювати, скільки часу потрібно для утворення певної кількості речовини при заданій силі струму тощо.

3.4 Використання процесів електролізу

Електрохімічні процеси широко застосовуються в різних галузях сучасної техніки, в аналітичній хімії, біохімії тощо. У хімічній промисловості електролізом отримують хлор і фтор, луги, хлорати та перхлорати, надсульфатну кислоту та персульфати, хімічно чисті водень і кисень.

Електроліз у гідрометалургії є однією із стадій переробки металовмісної сировини, що забезпечує отримання чистих металів.

Електроліз може здійснюватися з розчинними анодами – процес *електрорафінування* або з нерозчинними – процес *електроекстракції*.

У кольоровій металургії електроліз використовується для вилучення металів з руд та їх очищення. Електролізом розплавлених середовищ отримують алюміній, магній, титан, цирконій, уран, берилій та ін.

Гальванотехніка – галузь прикладної електрохімії, що займається процесами нанесення металічних покриттів на поверхню як металічних, так і неметалічних виробів при проходженні постійного електричного струму через розчини їх солей. Гальванотехніка поділяється на гальваностегію та гальванопластику.

Гальваностегія (від грец. *покривати*) – це електроосадження на поверхню металу іншого металу, який міцно зв'язується (зчіплюється) з металом, що покривається. Способом гальваностегії можна покрити деталь тонким шаром золота або срібла, хрому або нікелю.

Гальванопластика – отримання шляхом електролізу точних, металічних копій, котрі легко відділяються з різних предметів, як неметалічних, так і металічних, так званих «матриць». Гальванопластика використовується для нанесення порівняно

товстих металічних покриттів на інші метали (наприклад, утворення "накладного" шару нікелю, срібла, золота і т. д.).

Електроліз знайшов також застосування і в інших галузях:

- отримання оксидних захисних плівок на металах (анодування);
- електрохімічна обробка поверхні металевого виробу (полірування);
- електрохімічне фарбування металів (наприклад, міді, латуні, цинку, хрому та ін.);
- електрохімічне заточування ріжучих інструментів (наприклад, хірургічних ножів, бритв і т.д.);
- одержання металічних сплавів;
- одержання гальванічних покриттів;
- електрохімічне очищення виробничих стічних вод (електродіаліз та знесолення) – видалення з води різних домішок, а також вилучення міді та інших кольорових та дорогоцінних металів.

3.5 Лабораторні роботи

3.5.1 *Електроліз водних розчинів електролітів з розчинним і нерозчинним анодом*

Мета роботи: розглянути послідовність перебігу процесів на електроді при електролізі водних розчинів електролітів з розчинним і нерозчинним анодом.

Суть роботи. Якщо систему, що складається з двох електродів та розчину електроліту, включити в ланцюг постійного електричного струму, то на електродах починають протікати окисно-відновні реакції. Джерело постійного струму передає електрони від одного електрода (анода), до іншого електроду (катода). Тому анод має позитивний заряд, а катод – негативний заряд. Позитивно заряджені іони-катіони, що знаходяться у розчині електроліту, поступово притягуються до катода, отримують від нього електрони та відновлюються. Негативно заряджені іони-аніони притягуються до анода і віддають йому електрони, тобто окиснюються.

Сукупність процесів, що відбуваються під час проходження електричного струму через розплав або через розчин електроліту,

називають електролізом. Отже, при електролізі на катоді відбувається процес приєднання електронів, тобто. відновлення, на аноді процес віддачі електронів, тобто окиснення. Хімічні реакції, що протікають при електролізі, залежать від природи електроліту, розчинника та матеріалу електродів.

Обладнання і реактиви: електролізер, випрямляч, графітові електроди, мідний електрод; розчини: калію нітрату KNO_3 2%; калію йодиду KI 0,2М; цинку хлориду ZnCl_2 , 2%; купрум сульфату CuSO_4 2%; сульфатної кислоти H_2SO_4 2 М; лакмус, фенолфталеїн; крохмаль.

Дослід 1. Електроліз розчину KNO_3

В електролізер налити $\frac{3}{4}$ об'єму розчину калію нітрату і додати в обидва коліна посудини кілька крапель розчину лакмусу, опустити в розчин графітові (інертні) електроди і за допомогою проводів приєднати їх до випрямляча струму (рис. 3.2).

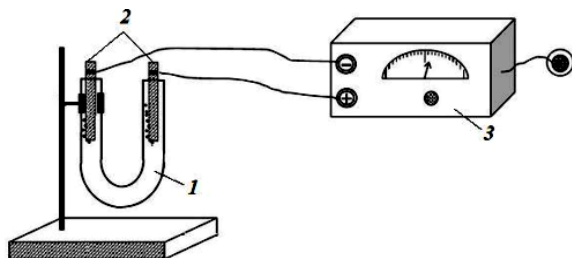


Рис. 3.2. Лабораторна установка для електролізу:

- 1 – електролізер,
- 2 – графітові (інертні) електроди,
- 3 – випрямляч струму.

Пропускати струм впродовж 3–5 хвилин. Спостерігати зміну забарвлення розчину в катодному та анодному просторі. Написати рівняння реакцій, що відбуваються на катоді та аноді. Які побічні продукти електролізу утворюються?

Дослід 2. Електроліз розчину KI з графітовими електродами

В електролізер налити розчин калію йодиду, додати в обидва коліна посудини по 3–4 краплі фенолфталеїну і опустити графітові електроди. Пропустити струм. Спостерігати виділення бульбашок газу та забарвлення розчину у катода. До розчину в анодній частині додати кілька крапель розчину крохмалю. Записати спостереження. Скласти схему електролізу розчину KI .

Дослід 3. Електроліз розчину ZnCl_2

В електролізер налити розчин цинку хлориду, занурити графітові електроди і пропустити струм. Відзначити виділення відповідного газу на аноді та утворення світло-сірого осаду на катоді. Скласти схему електролізу розчину солі цинку.

Дослід 4. Електроліз розчину CuSO_4

В електролізер із розчином купрум сульфату опустити графітові електроди та провести електроліз впродовж декількох хвилин. Записати спостереження. Скласти рівняння реакцій, що протікають на електродах.

Дослід 5. Електроліз з розчинним анодом (мідним)

У електролізер із розчином сульфатної кислоти занурити графітовий та мідний електроди. Графітовий електрод приєднати до катоду, мідний – до аноду випрямляча. Спостерігати на катоді виділення бульбашок водню на початок досліду, а потім, по мірі забарвлення розчину у блакитний колір, зменшення швидкості виділення водню і одночасно появу на катоді шару міді. Дати пояснення цим явищам і скласти рівняння реакцій, що протікають на аноді та катоді.

При складанні схеми електролізу водних розчинів та реакцій, що протікають на електродах, необхідно враховувати участь молекул води у електролізі.

Процеси, що протікають на катоді, не залежить від матеріалу катода, а залежить від положення металу в електрохімічному ряду (табл. 3.1).

Процеси, що відбуваються на аноді, зануреному у водний розчин електроліту, залежать від матеріалу, з якого виготовлений анод, а також від природи аніону (табл. 3.2).

3.5.2 Електроліз CuSO_4 . Визначення маси та виходу міді за струмом електрогравіметричним методом

Мета роботи: ознайомитися з електрогравіметричним методом аналізу, навчитися збирати установку для електрогравіметричних методів визначення, кількісно визначити вміст міді у розчині купрум сульфату.

Суть роботи. Електрогравіметрія – метод кількісного аналізу, заснований на зважуванні маси металів (або їх оксидів), які

осаджуються на електродах, занурених у досліджуваний розчин, під впливом постійного електричного струму. Залежність, що існує між кількістю речовини, що виділилася при електролізі, і кількістю електрики, що пройшла через даний розчин, визначається першим законом Фарадея.

Аналогічно визначають вміст металу у досліджуваному розчині. Важливою характеристикою процесу є вихід по струму, рівний відношенню кількості речовини, що виділився до тієї кількості речовини, яка повинна була виділитися за законом Фарадея.

Обладнання і реактиви: електролізер, випрямляч, реостат, аналітичні терези, платинові електроди сітчасті (внаслідок високої вартості платинових електродів їх замінюють іноді вольфрамовими, срібними, нікелевими, графітовими та іншими електродами), розчин електроліту: CuSO_4 кристалічний, H_2SO_4 концентрована, етиловий спирт.

Зібрати електричний ланцюг за схемою (рис. 3.3).

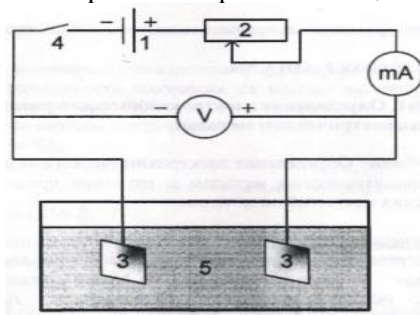


Рис. 3.3. Схема установки для електрохімічних досліджень:

- 1 – джерело постійного струму;
- 2 – реостат; 3 – електроди;
- 4 – перемикач; 5 – електролізер.

Налити в електролізер 100 мл водного розчину електроліту: 15 г CuSO_4 , 5 см³ H_2SO_4 концентрованої, 5 см³ етанолу. Зачистити мідний катод наждачним папером, промити дистильованою водою, ацетоном і висушити на повітрі. Зважити катод з точністю до четвертого знаку, г (m_1) та занурити його в електролізер. Увімкнути пристрій та позначити час початку досліду. Густина струму (сила струму на одиницю поверхні катода) не повинна перевищувати 20 мА/см². У міру осадження міді розчин знебарвлюється, а катод забарвлюється в оранжево-червоний колір. Після закінчення електролізу (30 хв) катод промити водою та ацетоном, висушити і зважити на аналітичних терезах (m_2). Результати експерименту записати в таблицю 3.3.

Таблиця 3.3. Маса міді та вихід міді за струмом

Час, t, сек.	Сила струму, I, А	m ₁ , г	m ₂ , г	Δm _{теор} , г	Δm _{прат.} , г	Вихід за струмом, η, %
1800						

Розрахувати практичний приріст маси $m_2 - m_1$, $\Delta m_{\text{прат.}}$, г.

Розрахувати масу міді теоретичну за законом Фарадея:

$$m(A) = M_{\text{ек}}(A) \times I \times t / F,$$

де $m(A)$ – маса речовини, окисненої чи відновленої на електроді; $M_{\text{ек}}(A)$ – молярна маса еквівалентна речовини, г/моль; I – сила струму, А; t – час проведення електролізу, с.; F – число Фарадея.

Молярна маса еквіваленту міді в CuSO_4 дорівнює: $63,54/2=31,77$ г/моль.

Розрахувати теоретичний приріст маси, $\Delta m_{\text{теор}}$, г,

Визначити вихід міді за струмом, використовуючи формулу:

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

Розрахункові дані занести до таблиці 3.3. Поясніть розбіжність експериментального і теоретичного вмісту міді в CuSO_4 . Зробити висновки.

3.5.3 Одержання нікелевого покриття на міді електрохімічним методом

Мета роботи: одержати нікелеве покриття на міді методом гальваностегії, розрахувати масу осажденного нікелю та товщину покриття.

Суть роботи. Гальваностегія – це електрохімічний процес покриття одного металу іншим, більш стійким до механічної та хімічної дії. Такі покриття називаються гальванічними. Нікелювання – процес нанесення тонкого шару металічного нікелю на виріб для надання йому необхідних властивостей. Принцип застосування гальванічного нікелювання міді наступний: мідна пластинка підключається до катода і поміщається у водне середовище з великим вмістом нікелю, який виступає в розчині як

електроліт – після цього включається електричний струм, який проходить через нікелеві аноди і відбувається досить рівномірний розподіл нікелю по всій поверхні мідної пластинки. Товщина покриття, що наноситься, зазвичай становить від 1 до 50 мкм.

Обладнання і реактиви: електролізер, випрямляч, амперметр, реостат, ключ, електроди, аналітичні терези, електроліт (водний розчин $\text{NiSO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiCl}_2$)

Перед проведенням гальванічного нікелювання з поверхні мідної пластинки потрібно видалити тонку оксидну плівку, яка перешкоджатиме нанесенню нікелю. Для видалення плівки використовувати наждачний папір. Після обробки наждачним папером потрібно промити пластинку водою, щоб позбавитися залишків оксидної плівки, після цього метал обробити содовим розчином і знову очистити водою. Зважити суху мідну пластину (m_1) на аналітичних терезах.

Зібрати електричний ланцюг за схемою (рис. 3.4). Електролізер заповнити електролітом з великим вмістом нікелю NiSO_4 і добавками Na_2SO_4 для збільшення електропровідності, H_3BO_3 для підвищення стабільності pH розчину, NiCl_2 (хлорид-іони) для кращого розчинення нікелевого аноду. Закріпити мідну і нікелеву пластинки до відповідних полюсів електролізера.

Включити джерело постійного струму з напругою ~ 6 В. За допомогою реостату встановити силу струму 0,2–0,3 А. Проводити електроліз 10–15 хвилин. При подачі напруги на аноді починається окисно-відновна реакція, результатом якої є розчинення нікелю на аноді та міграція іонів цього металу в розчин від аноду до катоду. Досягаючи катода, іони нікелю розряджаються на ньому, перетворюючись на тонкий металічний осад у вигляді плівки.

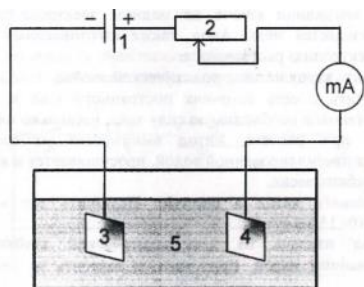


Рис. 3.4. Установка для гальваностегії:

- 1 – джерело постійного струму;
- 2 – реостат;
- 3 – катод (мідна пластинка);
- 4 – анод (нікелева пластинка);
- 5 – електролізер.

Після повного осадження металу відключити прилад від мережі постійного струму. Мідну пластинку від'єднати, промити, висушити та зважити (m_2). Виміряти лінійкою геометричні розміри (площу покриття) мідної пластинки в міліметрах. Записати дані досліду і спостереження в табл. 3.4.

Таблиця 3.4. **Результати проведення процесу нікелювання**

Сила струму I, А	Напруга U, В	Час досліду t, с	Маса катода m, г		Маса нікелю, що виділився на катоді m, г	Опис забарвлення катода
			до досліду	після досліду		

За різницею мас пластинки до досліду і після досліду визначити масу осадженого нікелю.

Розрахувати площу покриття в m^2 нікелю. Врахувати, що покриття утворюється з двох сторін пластинки.

Обчислити масу нанесеного нікелю за рівнянням Фарадея:

$$m_t = k \times I \times t$$

де m – маса речовини, що виділилась, г; k – електрохімічний еквівалент нікелю 3×10^{-7} кг/Кл, I – сила струму, А, t – час, с.

Обчислити товщину покриття h нікелю (м) за формулою:

$$m_t = h \times s \times \rho$$

де h – товщина покриття, м; s – поверхня покриття, m^2 ; ρ – густина нікелю, $8,9 \times 10^3$ кг/ m^3 . Товщину перевести в мікрометри (1 μm = 10^{-6} м).

Написати рівняння реакцій катодних і анодних процесів.

Проаналізувати результати, отримані під час роботи та зробити відповідні висновки.

Приклади розв'язування задач

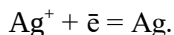
Приклад 1. У якій послідовності виділятимуться метали при електролізі розчину, що містить однакову концентрацію нітрату нікелю, срібла, міді?

Розв'язування. У результаті дисоціації солей у розчині будуть присутні іони металів: Ni^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} . Порівняємо значення стандартних електродних потенціалів відповідних металів:

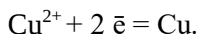
$$E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = 0,25 \text{ В}; E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,80 \text{ В}; E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}.$$

Насамперед відновлюються катіони металів, що мають стандартний електродний потенціал більший, ніж у водню, у порядку їх зменшення.

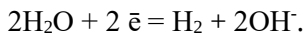
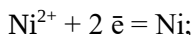
Отже, першими відновлюватимуться іони срібла:



Потім відбувається відновлення іонів міді:



В останню чергу відновлюються іони нікелю, причому одночасно з молекулами води:



Приклад 2. Скласти схему електролізу розплаву KCl на графітовому електроді.

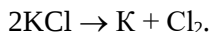
Розв'язування. Графітові електроди нерозчинні і не приймають участь в електродних процесах. У розплаві калій хлорид розпадається на іони:



На катоді відновлюються катіони металу до вільного металу, а на аноді окиснюються аніони безкисневої кислоти:

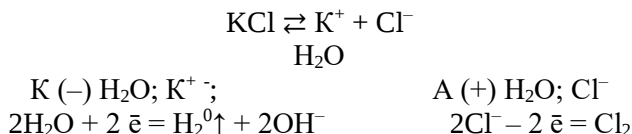


Сумарне рівняння:

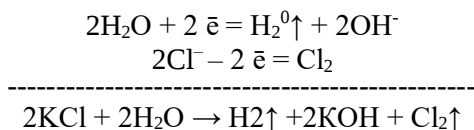


Приклад 3. Скласти схему електролізу розчину KCl на нерозчинному електроді.

Розв'язування. На катоді відновлюються молекули води, тому як калій стоїть в ряді напруг металів до алюмінію. На нерозчинному аноді окиснюються безкисневі аніони Cl^- :

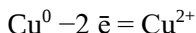


Сумарне рівняння електролізу:

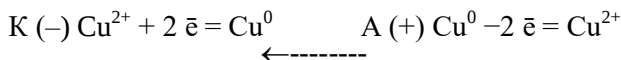


Приклад 4. Скласти схему електролізу розчину KCl на розчинному електроді (мідному).

Якщо анод розчинний, то метал аноду окиснюється:



Катіони Cu^{2+} у ряді напруг стоять після (H^+) , тому вони відновлюються на катоді:



перехід іонів міді з аноду на катод

Концентрація KCl в розчині не змінюється:



Приклад 5. Яка маса міді виділиться на катоді при електролізі розчину хлориду міді впродовж 2 год. при силі струму 5 А?

Розв'язування. Згідно I закону Фарадея:

$$m = k \times q = k \times I \times t.$$

Молярна маса еквіваленту міді в CuCl_2 дорівнює:

$$63,54/2 = 31,77 \text{ г/моль.}$$

Підставив в формулу I закону Фарадея вихідні дані, отримуємо:

$$m = 31,77 \times 5 \times 7200 = 11,85 \text{ г}$$

Контрольні запитання та вправи для самостійної роботи

1. Які іони і молекули, що знаходяться у водних розчинах солей, можуть відновлюватися на катоді і окиснюватися на аноді? Розглянути на прикладі розчину солі броміду олова.

2. Чим відрізняється електроліз водних розчинів електролітів від електролізу їх розплавів? Розібрати процеси, що протікають у інертних електродах при електролізі розчину та розплаву КОН.

3. Скласти електронні рівняння реакцій, що відбуваються на вугільних електродах при електролізі розплаву сульфату натрію. Визначити які продукти виділяються на електродах.

4. Написати рівняння реакцій, що відбуваються при електролізі з нерозчинними анодами: а) розплаву KI; б) розчину KI; в) розчину $ZnCl_2$; г) розчину $MgSO_4$.

5. Що називають анодним розчиненням металу та за яких умов можливий цей процес? Розглянути на прикладі сульфату кадмію з кадмієвим анодом.

6. Які процеси відбуваються на катоді й аноді під час електролізу водного розчину нікель(II) хлориду, якщо а) анод нікелевий, б) анод графітовий?

7. При електролізі яких розчинів виділятиметься водень? На якому електроді? Чому? Написати рівняння реакцій, що відбуваються на аноді для розчинів: NaOH, KI, $CuCl_2$, $CaCl_2$, H_2SO_4 , $AgNO_3$, $AlCl_3$. Вказати послідовність виділення металів на катоді.

8. Проводиться електроліз розчинів $Al_2(SO_4)_3$, $Zn(NO_3)_2$, HI, $CuCl_2$, K_2CO_3 , $CaBr_2$, Na_3PO_4 , HNO_3 , LiOH, розплавів $Ba(OH)_2$, $CrCl_3$, Na_2S . Назвати електроліти, при електролізі яких:

- а) виділяються метали (які?);
- б) виділяються гази (які?);
- в) на аноді утворюються тверді чи рідкі речовини;
- г) розкладу піддається лише вода.

9. Електроліз розчину хлориду срібла проводили при силі струму 4 А впродовж 30 хв. Скласти електронні рівняння процесів, що відбуваються на вугільних електродах і обчислити масу речовини, що виділилася на катоді.

10. Яка кількість міді виділиться на катоді під час електролізу водного розчину $CuSO_4$ впродовж 16 хв 40 с, коли сила струму становить 1,5 А?

11. Які речовини і в яких кількостях утворюються на електродах і у приелектродному просторі внаслідок електролізу $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, якщо пропускати струм силою 8 А впродовж 3 год.?

12. Скільки грамів води розклалося впродовж 5 год. під час електролізу розчину K_2SO_4 , коли сила струму складала 7 А?

13. Написати рівняння реакцій, що відбуваються при електролізі розчину CdCl_2 з нерозчинним Pt анодом. Розрахувати кількість речовин, що виділилися на електродах через 1 годину при силі струму 6,7 А. Як зміниться маса анода, якщо замінити платину (Pt) на кадмій (Cd).

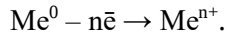
14. При проходженні струму силою 2,68 А через розплав електроліту за 600 хв. на катоді виділяється 20 г металу. Знайти еквівалентну масу металу. Назвати цей 2-х валентний метал.

15. Сталеву деталь хромують у водному розчині сульфату хрому. Використовують аноди із хрому. Скласти рівняння електродних процесів. Визначити, як зміниться маса деталі, що хромується, при силі струму 2,68 А впродовж 6 хв.

4 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

4.1 Механізми перебігу корозійних процесів

Корозія (від латин. *corrodere* – роз'їдати, руйнувати) – мимовільний процес руйнування металу внаслідок його взаємодії з навколишнім середовищем:



Причина корозії – термодинамічна нестійкість металів у різних середовищах за певних зовнішніх умов, внаслідок чого майже всі метали зустрічаються в природі в окисленому стані: у вигляді оксидів, сульфідів, силікатів, алюмінатів, сульфатів і т.д.

Термодинамічна нестійкість металів кількісно оцінюється знаком і величиною ізобарно-ізотермічного потенціалу G (енергії Гіббса). Мимоволі протікають ті процеси, що супроводжуються зменшенням енергії Гіббса, тобто для яких $\Delta G < 0$. Метали, що стоять у ряді напруги до водню, мають у порівнянні з воднем більш негативний потенціал, їх окислений стан термодинамічно більш стійкий, ніж відновлений. Для металів, розташованих після водню, відновлений стан стійкіший, тобто для них $\Delta G > 0$. До цієї групи металів відносяться корозійностійкі золото, платина, срібло та ін.

Корозійні процеси класифікуються:

1. За характером корозійних руйнувань на поверхні та в середині металу;
2. За механізмом перебігу реакцій взаємодії металу із середовищем;
3. За типом корозійного середовища;
4. За характером механічних впливів, яким піддається метал одночасно з дією корозійного середовища.

За характером корозійних руйнувань металу, корозія може бути загальною або суцільною та локальною.

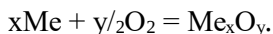
Суцільна корозія охоплює всю зовнішню поверхню металічного зразка і буває двох видів: *рівномірна* і *нерівномірна* в залежності від глибини пошкоджень.

Локальна або місцева корозія охоплює окремі ділянки поверхні металу. Вона підрозділяється на: корозію *плямами*, яка займає відносно великі ділянки поверхні і розповсюджується неглибоко; корозію *виразками*, яка вражає метал на велику глибину і на

обмежений площі; *точкову, або пітингову*, яка вражає метал в окремих крапках на велику глибину, в деяких випадках наскрізь; *міжкристалітну* корозію – корозію по межах кристалітів металу, розповсюджується на значній поверхні металу і на велику глибину, вона характерна для сплавів; *розтріскуюча* корозія – це корозія металу при одночасній дії на метал корозійного середовища і механічної напруги, при цьому швидкість корозії металу різко зростає; *підповерхнева* корозія виникає в тих випадках, коли відбувається руйнування захисних покриттів на деяких частинах поверхні, метал руйнується переважно під поверхнею і продукти корозії виявляються зосередженими в середині металу.

За механізмом перебігу корозійних процесів розрізняють *хімічну, електрохімічну та електричну* (електрокорозія) корозію.

Хімічна корозія виникає при взаємодії металів із сухими газами чи неелектролітами. Цей процес відбувається у відсутності електролітів. Сутність процесів хімічної корозії зводиться до окисно-відновної реакції, що здійснюється безпосереднім переходом електронів металу до окисника:



До хімічної корозії належить:

- газова корозія, яка є найбільш поширеним видом хімічної корозії. Вона протікає у газовому середовищі (Cl_2 , H_2S , SO_2 та ін.) без конденсації вологи на поверхні металів за високої температури. Така корозія відбувається при куванні або зварюванні металів;
- корозія в органічних рідинах. Наприклад, корозія нафтопроводів, корозія двигуна внутрішнього згоряння під дією рідкого палива.

У результаті хімічної корозії метал покривається оксидною плівкою. У деяких металів (Al, Zn, Cr та ін.) на поверхні утворюється щільна захисна плівка, яка уповільнює, а іноді і припиняє подальшу корозію металу. Пухка оксидна плівка не має захисної дії і не оберігає метал (наприклад, Fe) від подальшої корозії.

Швидкість хімічної корозії зростає зі збільшенням температури через підвищення коефіцієнта дифузії та зміни захисних властивостей плівки. Різкі зміни температури часто обумовлюють швидке руйнування захисної плівки.

Найбільшу шкоду завдає електрохімічна корозія.

Електрохімічна корозія металів – сукупність просторово розділених процесів окиснення (анодний процес) і відновлення (катодний процес). Такий вид корозії відбувається в струмопровідних середовищах, що містять електроліти, наприклад, у вологому повітрі або в морській воді.

Основною відмінністю процесів електрохімічної корозії від процесів в гальванічних елементах є відсутність зовнішнього кола. Електрони в процесі корозії не виходять з металу, а переміщуються всередині металу від анодних ділянок до катодних.

У техніці зазвичай застосовують метали у вигляді сплавів, що відрізняються хімічною та фізичною неоднорідністю, тому в більшості практичних випадків при корозії відбувається локалізація анодних і катодних процесів на різних ділянках металу,

Електрохімічна корозія часто є наслідком *мікрогальванічних елементів*, що утворюються на металі внаслідок диференціації його поверхні на катодні та анодні ділянки. Причинами цього є:

а) неоднорідність металу (неоднорідність сплаву за хімічним і фазовим складами, наявність домішок у металі, оксидних та інших плівок на його поверхні, тощо);

б) нерівномірний розподіл окисника на межі метал/електроліт, наприклад, різна вологість або аерація;

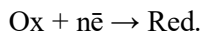
в) неоднорідність накладання зовнішніх умов (неоднакова температура окремих ділянок поверхні металу, різний рівень механічних напруг однієї і тієї ж деталі, тощо).

Відповідно до теорії локальних корозійних елементів, процес електрохімічної корозії є сукупністю двох процесів, що відбуваються на різних ділянках металу:

а) анодний процес, що супроводжується окисненням металу на його анодних ділянках та переходом іонів металу в розчин:



б) катодний процес, що супроводжується відновленням окисника (Ох) на його катодних ділянках:

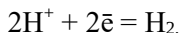


Анодом є метал з меншим значенням E^0 ; катодні ділянки – це метал або домішкові центри з більшим значенням E^0 . Внаслідок

окиснення анода електрони переміщуються до катодних ділянок та *поляризують* їх, тобто зменшують їхні потенціали. Окисник середовища, що зв'язує ці електрони, називається *деполяризатором*.

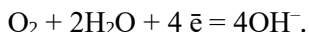
Найбільш поширені в природі окисники – іони гідрогену та розчинений у воді кисень, тому розрізняють:

– *водневу деполяризацію* (відбувається у кислих середовищах)



Корозія металів, при якій катодна реакція здійснюється з виділенням водню, називається корозією металів із *водневою деполяризацією*.

– *кисневу деполяризацію* (вологе повітря, морська вода, ґрунтові води нейтрального характеру тощо)



Процеси корозії металів, у яких катодна реакція здійснюється за участю розчиненого в електроліті кисню, називається корозією з *кисневою деполяризацією*. Корозія металів з кисневою деполяризацією є найпоширенішим корозійним процесом.

Отже, у кислих середовищах продуктами корозії є сіль металу-аноду та газоподібний водень, а в нейтральному середовищі – гідроксид металу-аноду $\text{Me}(\text{OH})_n$ або його оксогідроксид $\text{MeO}(\text{OH})_{n-2}$.

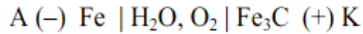
Метали, що застосовуються в техніці, завжди містять домішки інших металів, тому метал-основа і метал-домішка утворюють безліч мікрогальванічних елементів.

Розглянемо процеси, що відбуваються на поверхні заліза або сталі при контакті з водою (рис. 4.1).

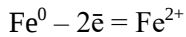
Сталь складається в основному з найдрібніших кристаликів заліза (ферит), змішаних із зернами карбіду заліза (цементит – Fe_3C) та вуглецю. В агресивному середовищі виникає гальванічний елемент, в якому негативним електродом (анодом) є ферит, а позитивним електродом (катодом) є цементит та вуглець.

За окисною здатністю розчинений у воді кисень значно активніше іонів гідрогену, тому вода, що містить кисень, є більш небезпечною у корозійному відношенні.

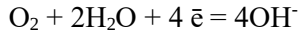
Схема гальванічного елемента, що утворився:



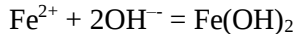
На аноді протікає процес окиснення заліза (метал руйнується, іони його переходять у розчин):



На катоді відбувається киснева деполяризація (відновлюється агресивне середовище):



Процеси, що протікають у розчині:



Наступне окиснення до гідроксиду заліза (III):

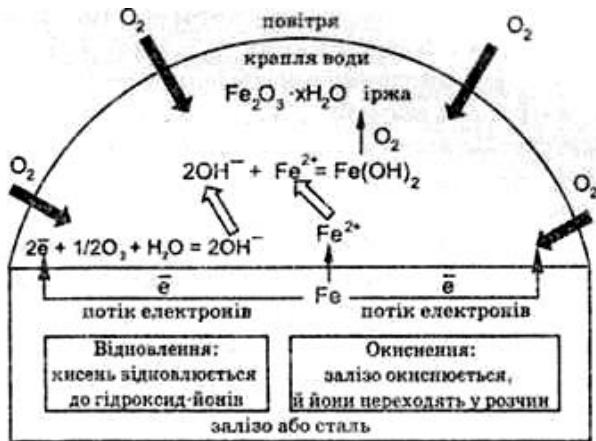
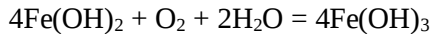


Рис. 4.1. Процеси на поверхні сталі (заліза) при контакті з водою.

Продуктами корозії заліза є складна суміш гідратованих і дегідратованих форм гідроксидів феруму (наприклад, $FeO(OH)$), у спрощеному вигляді виражається загальною формулою:

$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (іржа – бурий пухкий порошок, який не захищає поверхню заліза від подальшого руйнування).

До електрохімічної корозії схильні сталеві та алюмінієві арматури залізобетону при утворенні в тілі бетону мікротріщин, по яким у товщу бетону проникають морські, річкові чи стічні води. У

цьому випадку швидкість електрохімічної корозії залежить від рН середовища, вологості ґрунту, кількості розчиненого кисню та інших чинників.

Корозія при контакті двох металів. Найбільш поширений випадок електрохімічної корозії, оскільки часто в одному вузлі поєднуються деталі з різних металів. На рис. 4.1 показана корозія двох листів заліза, з'єднаних мідними заклепками в розчині електроліту з $\text{pH} < 7$ (кисле середовище).

У корозійному гальванічному елементі, що утворюється, залізо є анодом ($E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$), а мідь – катодом ($E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$). Анодний процес – це розчинення заліза, катодний процес обумовлений характером корозійної середовища. У розглянутому випадку на катоді відбувається виділення водню, оскільки металічна конструкція знаходиться в розчині електроліту з $\text{pH} < 7$:

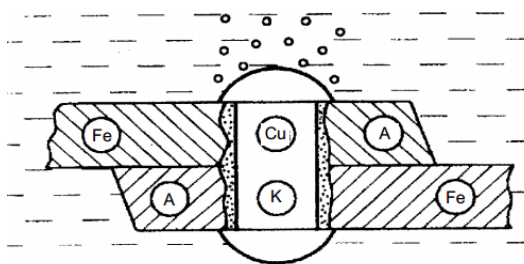
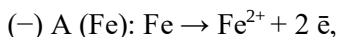


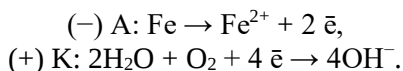
Рис. 4.2. Корозія при контакті двох металів.

Отже, при електрохімічній корозії потік електронів спрямовується від більш активного металу до менш активного і більш активний метал кородує. *Швидкість корозії буде тим більшою, чим далі стоять друг від друга метали у ряду напруг, тобто, чим більше величина ЕРС гальванічного елемента.*

Корозія у природних умовах. До цього виду корозії відносяться атмосферна, підземна та морська. *Атмосферна корозія* – це руйнування поверхні металів у вологих середовищах при температурі навколишнього середовища. Атмосферна корозія протікає в основному з кисневою деполяризацією. В умовах

промислової атмосфери (забрудненої CO₂, SO₂, NO₂, HCl та ін.) вона може відбуватися і з водневою деполяризацією.

Корозійне руйнування металічних конструкцій у ґрунтах називають *підземною корозією*. Вона характерна для різних трубопроводів, кабелів, опор та ін. Ґрунти представляють одну з найбільш складних за хімічним складом і структурою корозійних середовищ. До характеристик ґрунтів відносяться вологість, пористість, кислотність, сольовий склад тощо. Пори займають електроліти, що містять мінеральні солі та розчинені гази (O₂, CO₂, N₂). Для підземної корозії характерні виразкові та точкові руйнування. Пористі ґрунти агресивніші за глинисті внаслідок того, що легко аеруються і зберігають вологу впродовж тривалого часу. Підвищення вологості ґрунтів до 20 % зменшує опір, отже, сприяє збільшенню швидкості корозії. Максимальні значення спостерігаються за вологості 15...25 %. Подальше збільшення вологості ускладнює доступ кисню. На швидкість корозії впливає і рН ґрунту. Особливо велика корозія у торф'яних і болотистих ґрунтах, що мають рН ≤ 3, в яких вона протікає з водневою деполяризацією. Як правило, швидкість корозії зростає зі збільшенням глибини залягання металічних конструкцій і руйнуванню піддаються ті ділянки, до яких утруднений доступ кисню. На анодних ділянках відбувається процес руйнування металічної конструкції, на катодних процес поглинання кисню:



Боротьбу з підземною корозією здійснюють або нанесенням захисних та ізолюючих покриттів, або електрохімічним (катодним, протекторним) захистом.

Корозія у морській воді. Морська вода має високу електричну провідність через вміст у ній розчинених солей (хлоридів, сульфатів та карбонатів натрію, магнію, калію, кальцію і т.д.) та газів; рН морської води змінюється в межах 7,2...8,6. Концентрація розчиненого кисню досягає 8 мг/л. У ній міститься велика кількість мікроорганізмів, що сприяють прискоренню корозії. Присутність у морській воді іонів хлору (Cl⁻), тобто іонів-активаторів, робить це середовище корозійно-активним і перешкоджає утворенню пасивних плівок на поверхні металу.

Для захисту корпусів морських суден застосовують лакофарбові покриття на вінілової, фенолоформальдегідної, кам'яновугільної та бітумної основи. Підводну частину суден захищають спеціальними покриттями, до складу яких входять токсичні для мікроорганізмів речовини (CuO , HgO та інші сполуки). Для боротьби з морською корозією використовують також протекторний та катодний захист.

Електрокорозії зазвичай спостерігається на підземних спорудах і обумовлені блукаючими поземними струмами, що створюються внаслідок роботи різноманітних електричних споруд (електричних залізниць, трамвайних та тролейбусних ліній тощо). Блукаючі струми, що йдуть на станцію через ґрунт, зумовлюють явище корозії у металічних споруд, що знаходяться в ґрунті. Найбільш схильні до електрокорозії залізні труби водопровідної мережі, підземні кабельні проводки та ін.

4.2 Захист металів від корозії

Для захисту металів від корозії застосовують такі методи:

1. *Легування* – введення добавок, що підвищують корозійну стійкість металів. Наприклад, при введенні до складу сталі до 12 % хрому одержують нержавіючу сталь, стійку до корозії. Додавання кольорових металів – кобальту, нікелю, міді посилює антикорозійні властивості сталі, оскільки підвищується схильність сплаву до пасивації.

2. *Обробка корозійного середовища* – зменшення вмісту деполяризатора, нейтралізація кислих середовищ, видалення з води кисню (деаерація), її проводять на станціях водоочищення. Для цього воду пропускають через шар залізної стружки, яка поглинає кисень із води. У теплотехніці проводять знесолювання води, оскільки солі є активатори корозії і значно прискорюють корозійний процес. Для уповільнення корозії металу в електроліт вводять речовини, які називаються *інгібіторами*. До неорганічних інгібіторів відносяться хромати цинку та свинцю, з органічних інгібіторів використовується уротропін, адипінова кислота, бензоат натрію та ін. Інгібітори широко використовуються при хімічному очищенні від накипу парових котлів, а також при зберіганні та перевезенні кислот у сталевій тарі. Порівняно нещодавно розроблені леткі (атмосферні) інгібітори. Їх застосовують для

просочення паперу, яким обгортають металеві вироби. Пари інгібітору адсорбуються на поверхні металу і утворюють на ній захисну плівку.

3. *Ізоляція металів від навколишнього середовища* – різноманітні покриття. Покриття бувають неметалічні, металічні, хімічні.

В якості *неметалічних покриттів* використовують найрізноманітніші матеріали: лаки, фарби, емалі, бітум, гума, синтетичні смоли, полімерні матеріали тощо. Необхідною умовою ефективності цього методу є чистота поверхні металу та відсутність на ній вологи перед обробкою.

Хімічні покриття отримують шляхом хімічної або електрохімічної обробки поверхні металу:

окисдування – обробка поверхні металу розчином кислот, лугів, різних окисників та відновників. Метал після такої обробки стає «пасивним», тобто. не піддається корозії і навіть не розчиняється у кислотах. Речовини, що сприяють виникненню на поверхні металу захисної плівки, зазвичай називають *пасивуючими агентами* (концентрована HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaNO_2 та ін.).

фосфатування – хімічна обробка металічної поверхні, що призводить до утворення важкорозчинних фосфатів, які характеризуються високим ступенем зчеплення (адгезії) з основним металом і добре захищає його від корозії.

З *металічних покриттів* широко поширені хромування, нікелювання, лудіння, цинкування, сріблення, золочення. Металічні покриття поділяються на анодні та катодні.

Анодні покриття виготовляють із металів, що мають менші значення електродних потенціалів, ніж метал, що захищається. Наприклад, у разі оцинкованого заліза (рис. 4.3) поверхня заліза (3) вкрита шаром цинку (2).

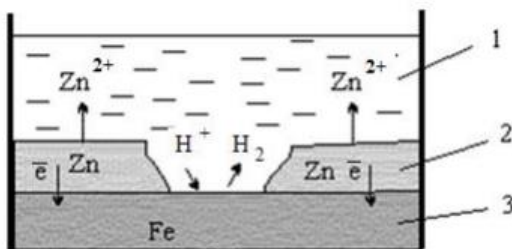
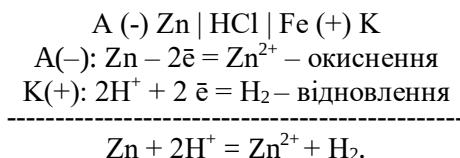


Рис. 4.3. Схема руйнування оцинкованого заліза в кислому середовищі.

Доки цілісність покриття не порушена, поверхня цинку ізолює основний метал (залізо) від навколишнього середовища. Однак як тільки на цинковій поверхні утворюється тріщина, подряпина або інше механічне пошкодження, то кислота (1) входить у контакт з металами, починає працювати мікрогальванічний елемент, в якому функцію анода виконує цинк ($E^\circ = -0,763 \text{ В}$), а функцію катода – залізо ($E^\circ = -0,440 \text{ В}$).

Схема та робота такого мікрогальванічного елемента в кислому середовищі:



У такому випадку руйнується шар покриття, а залізна деталь не кородує.

Підбираючи анодні покриття, необхідно враховувати ту обставину, що найефективніше «працюють» у ролі анодних покриттів ті метали, електродні потенціали яких максимально відрізняються від електродних потенціалів основного металу (іншими словами, метал-покриття та основний метал повинні стояти в таблиці стандартних електродних потенціалів як можна далі один від одного).

Різновидом анодного захисту є *протекторний захист*. У перекладі з латинського *protector* – захисник, покровитель. Його перевага полягає в тому, що немає необхідності у зовнішньому джерелі постійного струму. При протекторному захисті до металічної деталі припаюють або приєднують металічним провідником пластину з більш активного металу (рис. 4.4).



Рис. 4.4. Схема протекторного захисту.

У гальванічному елементі, що утворюється, протектор служить негативним електродом (анодом) і поступово руйнується, а на метал, що захищається, надходять електрони з протектора; отже, він є позитивним електродом (катодом), захищеним від корозії. В якості протекторів використовують магній, алюміній, магнієво-алюмінієві сплави, цинк тощо.

Катодні покриття. Метали для виготовлення катодних покриттів мають більший електродний потенціал, ніж метал, що захищається. Наприклад: у випадку лудженого заліза (біла жерсть) залізо ($E^\circ = -0,440$ В), покрите оловом ($E^\circ = -0,136$ В). При контакті заліза з оловом розчиняється залізо (рис. 4.5).

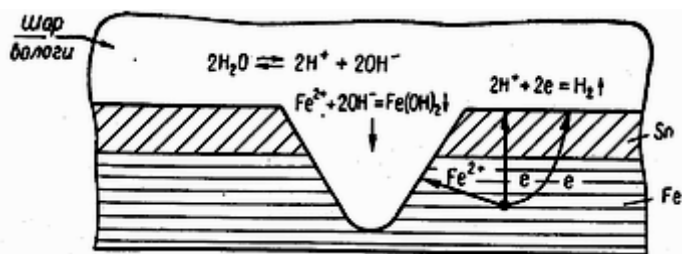
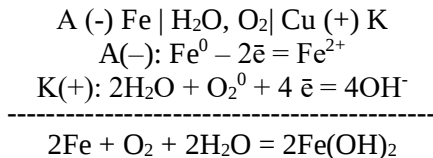


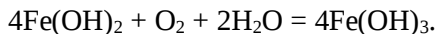
Рис. 4.5. Схема корозії лудженого заліза.

Захисна роль катодного покриття суттєво відрізняється від дії анодних покриттів. На першій стадії (до порушення цілісності покриття) особливих відмінностей немає, але як тільки виникають умови для роботи гальванічного елемента (обидва метали вступають в контакт з агресивним середовищем), функцію анода перебирає основний метал, тому як його потенціал має менше значення. У цих умовах корозійному руйнуванню піддається основний метал, а метал покриття цьому руйнуванню сприяє, поляризуючись катодно.

Розглянемо схему процесу корозії заліза, що знаходиться в контакт з міддю у вологому повітрі при порушенні покриття:



При подальшому окисленні заліза відбувається реакція:



Катодне покриття захищає основний метал від руйнування тільки за відсутності пошкоджень на поверхні покриття.

Для катодних покриттів доцільно підбирати ті метали, електродні потенціали яких найменшою мірою відрізняються від електродного потенціалу основного металу (тобто в таблиці стандартних електродних потенціалів ці метали повинні знаходитися як можна ближче один до одного).

Електродні потенціали металів залежать від складу розчинів, тому при зміні складу розчину може змінюватися і характер покриття. Так, наприклад, покриття заліза оловом у розчині сульфатної кислоти – катодне, а в розчині органічних кислот – анодне.

По відношенню до сталі цинкове покриття є анодним (Zn відіграє роль протектора), а мідне покриття – катодним. Тому спочатку починає руйнуватися цинк. При цьому цинк захищає від руйнування залізо чи сталь тим довше, чим більша товщина покриття (рис. 4.6 а). Мідь є катодним покриттям по відношенню до заліза тому як має потенціал більш позитивний. Тому руйнуванню підлягає залізо і тим більшою мірою чим вища пористість мідного покриття (рис. 4.6 б).

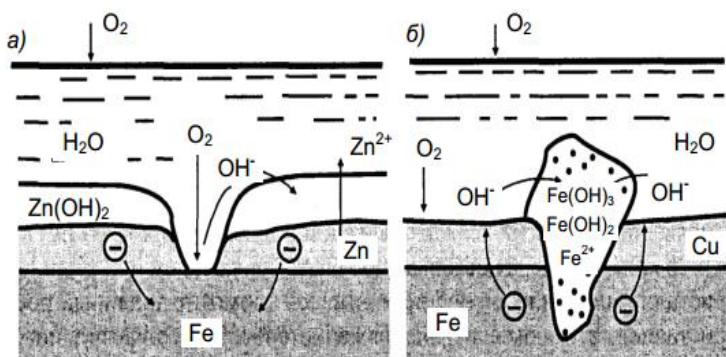


Рис. 4.6. Схема, що пояснює дію анодних(а) і катодних металічних(б) покриттів по відношенню до основного металу.

4.3 Лабораторні роботи

4.3.1 Електрохімічна корозія

Мета роботи: вивчення умов виникнення корозійних гальванічних елементів та їх впливу на корозійну стійкість металу.

Суть роботи. Електрохімічна корозія – руйнування металу в середовище електроліту, сукупність просторово розділених процесів окиснення (анодний процес) і відновлення (катодний процес). Цей вид корозії відбувається в струмопровідних середовищах, що містять електроліти, наприклад, у вологому повітрі або в морській воді. В основі процесів електрохімічної корозії лежить робота мікрогальванічних елементів (корозійних гальванопар), основними моментами якої є: 1) процес анодного окиснення (роль анода виконує активніший метал); 2) перехід електронів з анодної ділянки на катодну (на відміну від звичайного гальванічного елемента електрони рухаються всередині металу через відсутності зовнішнього ланцюга); 3) переміщення іонів у розчині електроліту; 4) процес катодного відновлення окисників, присутніх у розчин електроліту. Причинами виникнення гальванопар можуть бути контакт двох металів, що знаходяться в розчині електроліту, домішки в металах, контакт металу з його оксидом, електрохімічна неоднорідність поверхні металу та ін.

Обладнання і реактиви: Пластини алюмінієві і цинкові, дріт мідний; розчин сульфатної кислоти H_2SO_4 0,01 М, розчин купруму сульфату CuSO_4 3,0%, розчин $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; пробірки.

Дослід 1. Контактна корозія

У пробірку з розведеною сульфатною кислотою помістити гранулу цинку. Спостерігати швидкість виділення водню. Торкнутися до гранули цинку, що знаходиться в пробірці з H_2SO_4 , мідним дротом. Зафіксувати швидкість виділення газу у даному випадку.

У таблицю 4.1 записати схему корозійного мідно-цинкового гальванічного елемента з водневою деполяризацією на катоді. Пояснити, чому інтенсивність виділення водню при контакті з міддю більша, ніж у відсутності міді.

На підставі зробленого досліді зробити висновок про те, як впливає на корозію металу його контакт з іншими металами.

Дослід 2. Вплив гальванопари, що виникає в результаті хімічної реакції, на процес розчинення металу

У дві пробірки налити по 2 мл H_2SO_4 та внести по одній гранули цинку. Спостерігати повільне виділення водню в пробірках. В одну із пробірок додати 1 мл розчину CuSO_4 . Що спостерігається? Вказати, у якому випадку спостерігається найінтенсивніше виділення водню?

При введенні Zn до складного електроліту ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$) відбувається утворення мікрогальванічних елементів:



Вказати, яка хімічна реакція призводить до утворення меді у другій пробірці? Навести схеми мікрогальванічних елементів, що утворюються.

Результати дослідів 2 оформити у вигляді таблиці.

Таблиця 4.1. **Результати дослідів 1 і 2.**

Метали	Zn	Zn/Cu	Zn
Електроліти	H_2SO_4	H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$
Явища, що спостерігаються			
Іонно-електронні схеми процесів			

Дослід 3. Корозія алюмінію у вологому повітрі

Алюміній здатний проявляти високу хімічну активність якщо з його поверхні зняти захисну оксидну плівку. Для видалення оксидної плівки, опустити дві алюмінієві пластинки в розчин лугу на 1–2 хв, промити водою і осушити фільтрувальним папером.

Занурити обидві пластинки в розчин $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ на 1–2 хвилини. Записати спостереження та рівняння реакції. Злити розчин із пробірки і промити алюмінієву пластинку дистильованою водою. Потім покласти її на фільтрувальний папір і залишити на 5-7 хв. на повітрі. На поверхні металу незабаром з'являться пухкі білі пластівці алюмінію гідроксиду $\text{Al}(\text{OH})_3$. Алюміній, звільнений від оксидної плівки, контактує з ртуттю, що виділилася, і у вологому повітрі (O_2 , H_2O) починає інтенсивно кородувати. Визначити анод і катод в гальванопарі, що утворилася, записати процеси на них, враховуючи, що катодний процес відбувається з кисневою деполяризацією. Записати повне рівняння реакції корозії алюмінію.

У висновках вказати умови виникнення корозійних гальванічних елементів та які чинники впливають на швидкість корозії.

4.3.2 Дослідження впливу корозійного середовища на швидкість корозії

Мета роботи: дослідити вплив зовнішніх чинників на корозію металів.

Суть роботи. На швидкість електрохімічної корозії металів впливають різні чинники, які можна розділити на дві групи: внутрішні і зовнішні. До внутрішніх чинників відносяться стан поверхні та гетерогенність металу, механічні напруги. Характер дії зовнішніх чинників залежить у першу чергу від природи металу або сплаву. До основних зовнішніх чинників належать рН середовища, природа і концентрація розчинної солі, температура, концентрація розчиненого кисню, наявність інгібіторів в корозійному середовищі, швидкість руху електроліту. Наприклад, вплив нейтральних солей на швидкість корозії проявляється через властивості продуктів корозії, що утворюються. При утворенні важкорозчинних сполук відбувається часткове або повне екранування поверхні металу, швидкість корозії падає. Нітрати, хлориди і нерідко сульфати, навпаки, зазвичай утворюють розчинні сполуки, які не здатні сповільнювати процес корозії. Хлориди, крім того, поряд з іншими солями галогеноводневих кислот, мають здатність активувати поверхню металу, що прискорює швидкість корозії.

Обладнання і реактиви: сталева, залізна, алюмінієва пластинки; пластинка з нержавіючої сталі; розчини NaCl , MgCl_2 , NaOH , HCl , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, CuSO_4 , CuCl_2 , суха сіль NaCl .

Дослід 1. Вплив складу електроліту на корозію заліза

5 пробірок заповнити наполовину розчинами, як зазначено у табл. 4.2. У кожную пробірку занурити залізну пластину (або цвях) і додати 2–3 краплі $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Записати спостереження в таблицю 4.2. Порівняти інтенсивність забарвлення розчинів, що залежить від ступеня корозії заліза у різних середовищах. Пояснити процеси, що відбуваються, записати можливі рівняння реакцій солей з залізом та надати схеми корозійних процесів. Результати дослідів оформити у вигляді таблиці:

Таблиця 4.2. Експериментальні дані

№ пробірки	Корозійне середовище, розчини	Індикатор корозії заліза	Забарвлення розчину з залізною пластиною	Рівняння корозійних процесів
1	Вода дист.			
2	NaCl			
3	MgCl ₂			
4	NaOH			
5	HCl			

У висновках зазначити як впливає склад електроліту на корозію заліза.

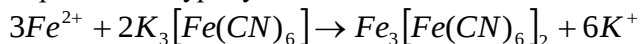
Дослід 2. Вплив хлорид-іону на корозію алюмінію

Взяти два шматочки алюмінію і опустити один у пробірку із розчином купруму (II) хлориду, інший – із розчином купруму (II) сульфату. Написати рівняння реакцій. У якій пробірці інтенсивніше виділяється водень і чому? У пробірку із CuSO₄ додати трохи сухої солі NaCl. Що спостерігається? Враховуючи, що аніон Cl⁻ є активатором і сприяє руйнуванню оксидних плівок, пояснити, в результаті утворення яких мікрогальванічних елементів відбувається корозія Al. Для гальванопари алюміній-мідь записати рівняння стадій електрохімічної корозії з врахуванням того, що в розчині даного електроліту окисником є вода.

Дослід 3. Корозія заліза внаслідок нерівномірного доступу кисню

Сталеву пластинку ретельно очистити наждачним папером, промити водою та висушити фільтрувальним папером. На пластинку нанести піпеткою краплю розчину електроліту, який містить натрію хлорид NaCl, калію гексаціаноферрат (III) K₃[Fe(CN)₆] та фенолфталеїн.

K₃[Fe(CN)₆] – чутливий реактив на іони Fe²⁺, взаємодія з яким дає синє забарвлення – турнбулева синь:



Розчин NaCl – середовище, у якому протікає корозія заліза; фенолфталеїн – індикатор, колір якого змінюється на малиновий у лужному середовищі. По краях краплі атмосферний кисень проникає швидше до поверхні пластини, ніж у середній частині. Спостерігати зміну забарвлення в центрі краплі та по її колу.

Корозія заліза зумовлена неоднорідністю корозійного середовища, обумовленою в даному випадку нерівномірною аерацією краплі (неоднаковим доступом повітря до її різних шарів). У корозійному мікрогальванічному елементі, що утворився, центральна частина змоченої поверхні металу є анодною ділянкою, а периферична (у вигляді кільця малинового кольору) – катодною. Анодні ділянки зазнають руйнування (поява синього фарбування обумовлено утворенням турнбулевої сині). На катодних ділянках протікає процес відновлення розчиненого кисню.

Намалювати схему розподілу забарвлення в краплі, вказати анодну і катодну ділянки корозійного елемента. Скласти рівняння реакцій на аноді та катоді.

4.3.3. Дослідження методів захисту металів від корозії

Мета роботи: вивчення найважливіших методів захисту металів від корозії.

Суть роботи. Усі методи захисту металів від корозії можна умовно поділити на наступні групи: 1) легування – до складу металів вводять компоненти, що зумовлюють пасивність металу. В якості таких компонентів застосовують хром, нікель, вольфрам, мідь, титан тощо. 2) металічні і неметалічні покриття; металічні покриття поділяються на: а) анодні покриття – покриття, у якого потенціал менше потенціалу поверхні, що захищається. При порушенні такого покриття в першу чергу окиснюється саме покриття; б) катодні покриття – покриття, у якого потенціал більше потенціалу поверхні, що захищається. При порушенні такого покриття в першу чергу окиснюється поверхня, що захищається. 3) електрохімічний захист – заснований на гальмуванні катодних та анодних процесів і включає до себе: а) протекторний захист – до поверхні конструкції, що захищається, приєднується деталь з більш активного металу (протектор); б) катодний захист – виріб, що захищається, підключається до негативному полюсу зовнішнього джерела постійного струму та стає катодом.

Обладнання і реактиви: пробірки; гранули цинку, цвяхи (або скріпки) залізні, дріт мідний, оцинковане залізо, луджене залізо; розчини сульфатної H_2SO_4 , хлоридної HCl кислот 0,2 М, натрію гідроксиду NaOH 2 М, калію гексаціаноферату (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, купрум сульфату, натрію хлориду NaCl 1 М. уротропіну 1,0%.

Дослід 1. Анодні та катодні захисні покриття

У дві пробірки налити половину об'єму води, 1–2 см³ розчину H₂SO₄ та 2–4 краплі розчину K₃[Fe(CN)₆] (реактив на іон Fe²⁺, у його присутності розчин змінює забарвлення на синій колір, утворюється осад турнбулевої сині). В одну пробірку помістити смужку оцинкованого, а в іншу – лудженого (вкритого оловом) заліза. Через 5 хв. спостерігати появу синього кольору в одній із пробірок. Внаслідок якої реакції з'явилося синє забарвлення? Записати схему корозії лудженого та оцинкованого заліза у кислому середовищі. У якому разі руйнується залізо, якщо порушено захисне покриття? Яке покриття є катодним, яке є анодним?

Вилити розчини з пробірок, смужки оцинкованого та лудженого заліза добре промити під краном проточною водою і зробити дослід з розчином лугу: у дві пробірки налити половину об'єму дистильованої води, 1–2 см³ розчину NaOH та по 2–4 краплі розчину K₃[Fe(CN)₆]. В одну пробірку помістити смужку оцинкованого, а в іншу – лудженого заліза. Записати спостереження, схему корозії лудженого та оцинкованого заліза у лужному середовищі.

Дослід 2. Порівняння ефективності захисних покриттів заліза

На пластину лудженого заліза нанести кілька свіжих подряпин ножем. Пластину помістити у склянку з NaCl на 10 хвилин. Потім до склянки додати кілька крапель розчину калію гексаціаноферату (III) K₃[Fe(CN)₆]. Зафіксувати наявність у розчині іонів Fe²⁺, про що свідчить поява осаду турнбулевої сині.

Олов'яне покриття на залізі (луджене залізо) є катодним, тому при порушенні його цілісності починається корозія заліза (залізо є анодом). Цинкове покриття є по відношенню до заліза анодним (оцинковане залізо), тому при порушенні його цілісності залізо не кородує (цинк є катодом).

Скласти схеми мікрогальванічних елементів, враховуючи, що процес корозії відбувається в нейтральному середовищі. Записати рівняння анодних та катодних процесів. Порівняти швидкість електрохімічної корозії заліза обох пробірках.

Дослід 3. Протекторний захист заліза

У пробірку налити половину об'єму дистильованої води, 1–2 см³ розчину хлоридної кислоти HCl та 2–4 краплі розчину K₃[Fe(CN)₆]. Розчин перемішати та розділити на три пробірки. У першу пробірку занурити залізний цвях (або скріпку), у другу – залізний цвях з намотаним мідним дротом; в третю – залізний цвях з намотаним цинковим дротом. Позначити зміну кольору розчину та інтенсивність виділення бульбашок газу во всіх пробірках. При оформленні результатів дослідів записати рівняння анодної, катодної та сумарної реакцій, навести схеми корозійних мікрогальванічних елементів. Визначити метал, який є придатним для протекторного захисту заліза.

Дослід 4. Вплив інгібітору на швидкість корозії

У дві пробірки помістити по одному залізному цвяху, зачищеного наждачним папером від оксидної плівки. У кожену пробірку налити по 4–5 см³ розчину H₂SO₄, додати по 2 краплі розчину K₃[Fe(CN)₆]. До однієї з пробірок додати 3–5 крапель розчину уротропіну в якості інгібітору. Залишити пробірки на 10 хвилин. Порівняти швидкість електрохімічної корозії заліза обох пробірок.

Записати спостереження і пояснити їх, написавши рівняння анодного та катодного процесів, навести схеми роботи корозійних елементів та сумарні рівняння процесів корозії.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Описати перебіг корозії мангану, що контактує з міддю в розчині хлоридної кислоти (середовище кисле). Скласти рівняння анодного та катодного процесів. Скласти схему утвореного при цьому корозійного елемента.

Розв'язування. З огляду на те, що стандартні електродні потенціали міді та мангану мають такі значення:

$E^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18 \text{ В}$; $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$, в утвореному гальванічному елементі манган буде анодом, а мідь – катодом, тобто

Анодний процес: $\text{Mn} - 2\bar{e} = \text{Mn}^{2+}$ – корозія.

Катодний процес: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ – воднева деполяризація.

Схема корозійного елемента:



Приклад 2. Олово спаяне зі сріблом. Вказати, який із металів буде окиснюватися при корозії, якщо сплав знаходиться в чистій вологій атмосфері ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$)? Навести схему гальванічного елемента, що утворюється і обчислити його ЕРС для стандартних умов.

Розв'язування. Знаходимо значення стандартних електродних потенціалів:

$$E^\circ_{\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} = +0,4 \text{ В}; E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ В}; E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,8 \text{ В}.$$

Олово є більш активним металом і в гальванічній парі, що утворюється, буде анодом. Олово окиснюється, а на катоді відновлюється кисень. Отже, на електродах даного гальванічного елемента відбуваються такі процеси:

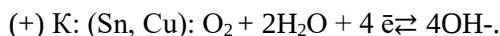
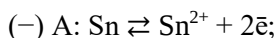
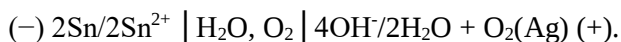


Схема гальванічного елемента, що утворюється:

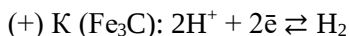
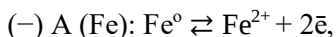


$$\text{ЕРС} = E^\circ_{\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} - E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = 0,4 - (-0,14) = +0,54 \text{ В}.$$

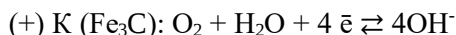
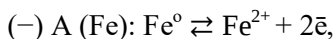
Приклад 3. Навести рівняння анодного і катодного процесів, що відбуваються при корозії сталі в кислому середовищі та вологій атмосфері ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$).

Розв'язування. Сталь містить карбід заліза (Fe_3C), що є основною домішкою. Карбід заліза менш активний, ніж залізо, тому анодом є залізо, катодом – карбід заліза.

У кислому середовищі на аноді відбувається процес окиснення заліза, на катоді – відновлення іонів гідрогену:

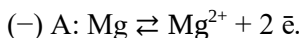


При атмосферній корозії сталі протікають наступні процеси:



Приклад 4. Запропонувати протектор для захисту виробу з алюмінієвої бронзи від корозії у вологій атмосфері. Навести рівняння процесів, що відбуваються.

Розв'язування. Алюмінієва бронза – це сплав міді з алюмінієм. Протектор, згідно з принципом його дії, повинен мати більш негативне значення електродного потенціалу, ніж потенціал міді ($E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$) та алюмінію ($E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,662 \text{ В}$), наприклад, магній ($E^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,36 \text{ В}$). У гальванічному елементі, що утворюється Mg буде грати роль анода і руйнуватися:



На катоді (виробі) відбувається процес розрядки кисню:



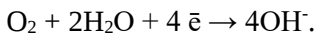
Продуктом корозії є $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Приклад 5. До якого типу відноситься олов'яне покриття на сталі та на міді? Які процеси відбуваються при атмосферній корозії лужених сталі та міді при нейтральній реакції середовища та 298 К? Написати рівняння катодних та анодних реакцій.

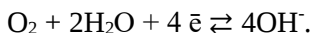
Розв'язування. Олов'яне покриття сталі є катодним, тому як стандартний електродний потенціал олова $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ В}$, більш позитивний, ніж потенціал заліза $E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$.

Покриття із олова на міді буде анодним, тому як потенціал олова $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ В}$, більш негативний, ніж потенціал міді $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$. При атмосферній корозії в нейтральному середовищі при 298 К будуть відбуватися такі реакції.

У першому випадку: анодна руйнація заліза: $\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ та катодне відновлення окисника:



У другому випадку: анодне окиснення олова: $\text{Sn} - 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$ та катодне відновлення окисника:



Контрольні питання та завдання

1. Що таке корозія металів? Класифікувати корозію щодо механізмів її перебігу.
2. Охарактеризувати сутність електрохімічної корозії.
3. Що таке гальванічні мікроелементи? Які процеси відбуваються за анодним і катодним механізмами при корозії в кислому та нейтральному середовищах.
4. Що таке киснева та воднева деполяризація?
5. Від яких чинників залежить швидкість корозії?
6. Чому в залізній бочці можна зберігати сильно концентровану і не можна зберігати розведену сульфатну кислоту?
7. Чому корозійна стійкість металу збільшується при зменшенні домішок у ньому?
8. Який метал у парі Fe – Ni буде розчинятися у розведеному розчині оцтової кислоти? На якому металі виділяється водень?
9. Алюміній склепаний з міддю. Який з металів підлягає корозії, якщо ці метали потраплять у кисле середовище? Скласти схему корозійного гальванічного елемента та обчислити його ЕРС в стандартних умовах.
10. Скласти схеми корозійного гальванічного елемента, утвореного залізом у контакті з міддю: а) у кислому середовищі; б) у вологій атмосфері; в) у розчині солі міді. Написати рівняння реакцій, що відбуваються на катоді та аноді.
11. Якщо на сталевий предмет нанести краплю води, то корозії піддається середня, а не зовнішня частина змоченого металу. Після висихання краплі у її центрі з'являється пляма іржі. Чим це можна пояснити? Яка ділянка металу, що знаходиться під краплею води, є анодною та яка катодною? Скласти рівняння відповідних процесів.
12. Перерахувати відомі методи захисту від корозії. Чим слід керуватися при їх виборі?
13. У чому полягає сутність протекторного захисту металів від корозії? Навести приклад протекторного захисту заліза в електроліті, який містить розчинений кисень. Скласти рівняння анодного та катодних процесів.
14. Яким металом – Al чи Pb вигідніше покривати залізо для захисту від корозії? В якому випадку кородуватиме залізо при порушенні покриття у вологому повітрі? Навести рівняння електродних процесів.

ДОДАТОК

Таблиця 1

Стандартні електродні потенціали металів

Електрод	Електродна реакція	E^0 , В
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045
K^+/K	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925
Rb^+/Rb	$\text{Rb}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,925
Cs^+/Cs	$\text{Cs}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,923
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,179
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2$	$\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	$\pm 0,000$
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,788
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,498

Таблиця 2

Стандартні електродні потенціали окисно-відновних систем (25 °C)

Окислена форма	Відновлена форма	Електродна реакція	E^0 , В
2H^+	H_2	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
S	S^{2-}	$\text{S} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,51
PbSO_4	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
Cu^{2+}	Cu^+	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,22
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2OH^-	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	+0,401
$\frac{1}{2}\text{I}_2$	I^-	$\frac{1}{2}\text{I}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{I}^-$	+0,536
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2(\text{т}) + 4\text{OH}^-$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{т}) + 4\text{OH}^-$	+0,57
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
2Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,910
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$\frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{ж})$	Br^-	$\frac{1}{2}\text{Br}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{Br}^-$	+1,065
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	$\frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,195
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2$	Cl^-	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	+1,36
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,685
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
Co^{3+}	Co^{2+}	$\text{Co}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,82
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\frac{1}{2}\text{F}_2$	F^-	$\frac{1}{2}\text{F}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{F}^-$	+2,87

Таблиця 3

Константи дисоціації деяких кислот та основ при 25 °С

<i>Назва</i>	<i>Хімічна формула</i>	<i>Константа дисоціації, моль·м⁻³</i>
<i>Кислоти</i>		
Мурашина	HCOOH	$2,14 \cdot 10^{-1}$
Оцтова	CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Пропіонова	CH ₃ CH ₂ COOH	$1,34 \cdot 10^{-2}$
н-Масляна	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Молочна	CH ₃ CH(OH)COOH	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Синільна	HCN	$7,2 \cdot 10^{-7}$
Азотиста	HNO ₂	$4,0 \cdot 10^{-1}$
<i>Основи</i>		
Анілін	C ₆ H ₅ NH ₂	$4 \cdot 10^{-7}$
Пірідин	C ₅ H ₅ N	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Гідразінгідрат	N ₂ H ₅ OH	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Гідрат амоніаку	NH ₃ ·H ₂ O	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Гідроксид срібла	AgOH	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Метиламінігідрат	CH ₃ NH ₃ OH	$5,4 \cdot 10^{-1}$

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРА

1. Білий О. В. Електрохімія: навч. посіб. для студентів 4 курсу спеціальності «Хімія». Черкаси. 2013. 78 с.
2. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія: підручник. К.: Либідь, 1993. 544 с.
3. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія. Ч.2. Хімічні джерела струму: підручник. Харків: НТУ «ХПІ», 2003. 174 с.
4. Бровін О. Ю., Коваленко Ю. І. Конспект лекцій з курсу "Технічна електрохімія ч. 1". Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т". – Електрон. текст. дані. – Харків : НТУ "ХПІ", 2023. 140 с.
5. Григор'єва В. В., Самійленко В. М., Сич А. М., Голуб О. А. Загальна хімія: підручник. Київ: Вища шк., 2009. 471с.
6. Єрмоленко І.Ю., Сахненко М.Д., Корогодська А.М. Електрохімічні технології-підґрунтя зеленої енергетики. Харків : НТУ "ХПІ", 2023. 548 с.
7. Кислова О. В., Макєєва І. С Основи електрохімії: навч. посіб. Київ: КНУТД, 2017. 128 с.
8. Короткова І. В., Маренич М. М. Фізична і колоїдна хімія: лабор. практ. Полтава, 2018. 224 с.
9. Мешко В. Д., Нетяга О. Б., Тарасова Г. В., Темченко О. І. Електрохімія. Метод. рекомендації та завдання до самостійного вивчення дисц. студ. всіх напрямів підготовки. Дніпропетровськ: НГУ, 2013. 21 с.
10. Миронюк І. Ф., Микитин І. М. Електрохімія та її практичні аспекти: навч. посіб. Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2016. 174 с.
11. Неділько С. А., Попель П. П. Загальна й неорганічна хімія: задачі і вправи: навч. посіб. Київ: Либідь, 2001. 400 с.
12. Омелянчик Л. О., Синяєва Н. П., Рачинська О. Л. Електрохімія: навч.-метод. посіб. для студентів біологічного факультету спеціальності «Хімія» денної форми навчання. Запоріжжя: ЗНУ, 2011. 83 с.
13. Смик Н. І. Збірник задач з електрохімічних методів аналізу. К.: ВПЦ “Київський університет”, 2006. 82 с.
14. Тульський Г. Г., Артеменко В. М., Дерібо С. Г. Методичні вказівки до практичних занять з теоретичної електрохімії. Харків, 2023. 61 с.

15. Тульський Г. Г., Артеменко В. М., Дерібо С. Г. Теоретична електрохімія. Частина 1: навч. посіб. Харків: Видавництво Іванченко І. С., 2019. 182 с.

16. Тульський Г. Г., Артеменко В. М., Майзеліс А. О., Дерібо С. Г. Теоретична електрохімія. Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т". – Харків : ФОП Іванченко І. С., 2022. 140 с.

17. Чичкарьова Г. Г., Бутенко Е. О. Хімія. Електрохімічні процеси. корозія металів та методи захисту від неї: конспект лекцій з дисципліни «Хімія» для студентів усіх спеціальностей усіх форм навчання. Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т". Харків : ФОП Іванченко І. С., 2020. 94 с.

18. Шейко С. Г., Міхеєва М. П. Електрохімія: навч. посіб. Донец. нац. техн. ун-т. Донецьк: Вид-во «Ноулідж», 2013. 226 с.

19. Щеглова І. С., Чинчаєва В. П. Основи електрохімії: навч. посіб. Дніпропетровськ: НМетАУ, 2012. 74 с.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
1 ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЇ. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	9
1.1 Предмет та зміст електрохімії. Електрохімічні системи.....	9
1.2 Розчини електролітів. Основні положення теорії електролітичної дисоціації	11
1.3 Електрична провідність розчинів електролітів	16
1.4 Кондуктометрія	23
1.5 Лабораторні роботи.....	26
1.5.1 Електролітична дисоціація. Сильні і слабкі електроліти	26
1.5.2 Визначення електропровідності розчинів електролітів методом прямої кондуктометрії	30
1.5.3 Визначення концентрації розчинів методом кондуктометричного титрування	35
Приклади розв'язування задач	39
Контрольні запитання та вправи для самостійної роботи	41
2 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ.....	43
2.1 Подвійний електричний шар (ПЕШ). Поняття електродного потенціалу	43
2.2 Стандартний електродний потенціал, методи його вимірювання. Електрохімічний ряд напруг металів	46
2.3 Класифікація електродів	50
2.4 Хімічні джерела струму	58
2.4.1 Гальванічні елементи. Електрорушійна сила гальванічного елемента (ЕРС)	58
2.4.2 Сухий елемент (манган-цинковий елемент Лекланше)	62
2.4.3 Акумулятори	63
2.4.4 Паливні елементи (електрохімічні генератори).....	67
2.5 Потенціометрія.....	69
2.6 Лабораторні роботи	71
2.6.1 Електрохімічна активність металів	71
2.6.2 Гальванічні елементи. Електрорушійна сила гальванічного елемента (ЕРС)	72
2.6.3 Пряма потенціометрія. Визначення рН розчину з використанням скляного і хінгідронного електродів	75

2.6.4 Потенціометричне визначення нітратів із використанням нітрат-селективного електрода.....	78
Приклади розв'язування задач	80
Контрольні запитання та вправи для самостійної роботи	82
3 ЕЛЕКТРОЛІЗ	84
3.1 Теоретичні основи електролізу.....	84
3.2 Електродні процеси при електролізі розплавів та водних розчинів електролітів.....	85
3.2.1 Електроліз розплавів.....	85
3.2.2 Електроліз водних розчинів електролітів	86
3.3 Закони Фарадея	89
3.4 Використання процесів електролізу	91
3.5 Лабораторні роботи.....	92
3.5.1 Електроліз водних розчинів електролітів з розчинним і нерозчинним анодом	92
3.5.2 Електроліз CuSO_4 . Визначення маси та виходу міді за струмом електрогравіметричним методом	94
3.5.3 Одержання нікелевого покриття на міді електрохімічним методом.....	96
Приклади розв'язування задач	99
Контрольні запитання та вправи для самостійної роботи	101
4 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ	103
4.1 Механізми перебігу корозійних процесів	103
4.2 Захист металів від корозії	110
4.3 Лабораторні роботи.....	115
4.3.1 Електрохімічна корозія.....	115
4.3.2 Дослідження впливу корозійного середовища на швидкість корозії.....	117
Приклади розв'язування задач	121
Контрольні питання та завдання	124
ДОДАТОК.....	125

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Навчально - методичний посібник

Надія Володимирівна Гаюк

Світлана Іванівна Цехмістренко

Олександра Олександрівна Селезньова

Комп'ютерна верстка: Цехмістренко С.І.

Набір Селезньова О.О.

Дизайн обкладинки: Поліщук В.М.

Підписано до друку 1.11.2024

Формат 60×84/16. Гарнітура Times.

Умовн.-друк. арк. 10,8.

Наклад 300 прим. Зам. № 11-87.

Надруковано СПДФО Пшонківський О.В.