

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

І.С. ЩЕГЛОВА, В.П. ЧИНЧАЄВА

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

**Затверджено на засіданні Вченої ради академії
як навчальний посібник. Протокол № 1 від 30.01.2012**

Дніпропетровськ НМетАУ 2012

УДК 541.13(07)

Щеглова І.С., Чинчаєва В.П. Основи електрохімії: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2012. – 74 с.

У посібнику наведені основні поняття і закономірності теорії розчинів електролітів і електродних процесів в обсязі, передбаченому програмою дисципліни «Фізична хімія», приклади розв'язання типових задач і завдання для самостійної роботи студентів.

Призначений для студентів напряму 6.050401 – металургія та 6.051301 – хімічна технологія.

Іл. 3. Табл. 8. Бібліогр.: 8 найм.

Друкується за авторською редакцією.

Відповідальна за випуск Л.В. Камкіна, д-р техн. наук, проф.

Рецензенти: С.М. Худякова, канд. хім. наук, доц. (ДНУ)
Д.А. Сухомлин, канд. хім. наук, доц. (УДХТУ)

© Національна металургійна академія
України, 2012

© Щеглова І.С., Чинчаєва В.П., 2012

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП.....	4
1. ТЕОРІЇ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	5
1.1. Слабкі електроліти.....	6
1.2. Сильні електроліти.....	7
1.2.1. Рішення типових задач.....	10
1.2.2. Задачі для самостійної роботи.....	14
1.3 Електрична провідність розчинів електролітів.....	16
1.3.1. Рішення типових задач.....	18
1.3.2. Задачі для самостійної роботи.....	20
2. ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ.....	24
2.1. Типи електродів.....	29
2.2. Гальванічні елементи.....	33
2.3. Типи гальванічних елементів.....	34
2.3.1. Рішення типових задач.....	40
2.3.2. Задачі для самостійної роботи.....	42
2.4. Термодинаміка гальванічних елементів.....	45
2.4.1. Рішення типових задач.....	47
2.4.2. Задачі для самостійної роботи.....	49
2.5. Електроліз.....	53
2.5.1. Електродні процеси при електролізі.....	53
2.5.2. Поляризація та перенапруга на електродах.....	56
2.5.3. Закони електролізу.....	59
2.5.4. Рішення типових задач.....	60
2.5.5. Задачі для самостійної роботи.....	64
ЛІТЕРАТУРА.....	68
ДОДАТОК.....	69

ВСТУП

Електрохімія — це розділ фізичної хімії, що вивчає закони взаємних перетворень електричної і хімічної форм енергії, а також фізико-хімічні властивості іонних систем.

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.

Закономірності електрохімії широко використовуються у промисловості. Вона є теоретичною базою для розробки і вдосконалення цілої низки технологічних процесів: виробництво та рафінування металів за рахунок процесів електролізу розплавів та розчинів, які застосовуються у гідрометалургії; нанесення металевих захисних та декоративних покриттів (гальванотехніка); вивчення процесів корозії металів та розробка методів захисту від неї; створення та вдосконалення хімічних джерел струму (акумуляторів) та деяких інших. Електрохімічні процеси є основою багатьох методів аналізу і наукових досліджень, теорія яких також є предметом вивчення електрохімії.

Необхідність видання такого посібника обумовлена браком підручників з фізичної хімії, більшість з яких була видана 20-25 років тому; до того ж практично відсутні підручники, видані українською мовою.

Навчальний посібник складається з двох розділів, у яких наведені основні закони поведінки та методи розрахунку властивостей розчинів слабких і сильних електролітів, розглянуті механізм утворення подвійного електричного шару в електродних процесах, гальванічні елементи різних типів та їхні термодинамічні характеристики, процеси електролізу. У посібнику наведені приклади розрахунків та завдання для самостійної роботи студентів.

1. ТЕОРІЇ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

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 і іншими) від таких самих властивостей розчинів неелектролітів однакової концентрації.

Ці особливості пояснила гіпотеза електролітичної дисоціації Сванте Арреніуса (1887 р.). Згідно з нею, при розчиненні кислот, основ і солей у воді відбувається дисоціація молекул електролітів на іони. Подальший розвиток гіпотеза електролітичної дисоціації набула у роботах Каблукова І.А., Нернста, Джонса, Міщенко та інших.

За сучасними уявленнями дисоціація молекул електролітів у розчині відбувається в результаті 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). Внаслідок 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.

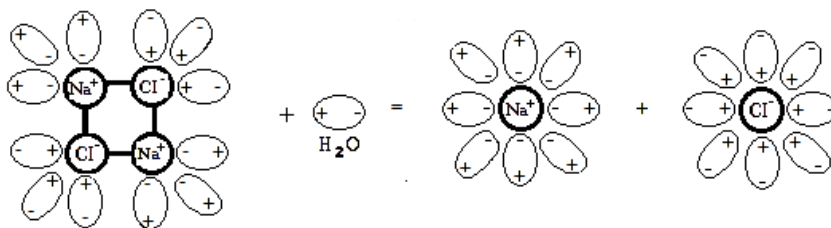


Рис. 1.1. Схема процесу дисоціації молекул NaCl при розчиненні у воді

Електролітична дисоціація відбувається не тільки у водних розчинах, але й в інших розчинниках, що характеризуються високою діелектричною проникністю. **Діелектрична проникність (ϵ)** - величина, що показує, у скільки разів зменшується сила взаємодії електричних зарядів у середовищі

даного розчинника порівняно до вакууму. Наприклад, $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$, $\epsilon_{\text{спиртів}} = 10 \div 20$; $\epsilon_{\text{CCl}_4} = 2$. Дисоціація зростає зі збільшенням діелектричної проникності розчинника.

Дисоціація також залежить від природи самого електроліту. За здатністю до дисоціації електроліти поділяються на сильні та слабкі.

Сильні електроліти у розчинах різної концентрації практично повністю дисоціюють на іони. До них належать сильні кислоти (HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃), сильні основи (KOH, NaOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂), практично усі солі (KCl, NaCl, MgSO₄, KNO₃ та інші). Більшість сильних електролітів кристалізується у кристалах з іонною кристалічною решіткою.

Речовини, молекули яких при розчиненні лише частково дисоціюють на іони, називаються слабкими електролітами. До них належать слабкі кислоти (органічні кислоти, H₂CO₃, HCN, HF, H₂SO₃, HNO₂ та інші), слабкі основи (NH₄OH, аміни, гідроксиди металів III та IV груп періодичної системи), а також деякі солі ртуті.

1.1. Слабкі електроліти

Процес дисоціації слабких електролітів є оборотним, тому що протилежно заряджені іони, стикаючись у розчині, можуть знову з'єднуватися і утворювати молекули. У цілому лише незначна частка від загальної кількості розчинених молекул слабого електроліту у розчині розпадається на іони. Кількісно процес дисоціації можна охарактеризувати константою рівноваги, як і будь-який оборотний процес. У даному випадку вона називається **константою дисоціації**.

Для бінарного електроліту процес дисоціації схематично можна записати:



де [] - рівноважні концентрації іонів і молекул у розчині, моль/л.

Наприклад, для слабкої кислоти HCN (T = 298 K) :



Чим більше константа дисоціації, тим сильніше молекули електроліту дисоціюють на іони.

Разом із константою дисоціації для характеристики процесу дисоціації слабких електролітів використовують **ступінь дисоціації (α)**, який є часткою

молекул, що розпалась на іони, відносно до загальної кількості розчинених молекул.

$$\frac{[i]}{[M]} = \alpha \quad (1.2)$$

Обидві характеристики (K_d і α) залежать від природи електроліту, розчинника і температури. Ступінь дисоціації залежить ще й від концентрації розчину електроліту. Зв'язок між цими характеристиками відображають рівняння законів розведення Оствальда.

1-й закон розведення Оствальда

$$\frac{[i]}{[M]} = \alpha \quad (1.3)$$

Для розчинів слабких електролітів $\alpha \ll 1$, отже $1 - \alpha \approx 1$, тоді 2-й закон розведення Оствальда має вигляд

$$\frac{[i]}{[M]} = \alpha \quad (1.4)$$

де C_M - молярна концентрація розчину електроліту, моль/л.

Ступінь та константу дисоціації на практиці можна визначити за деякими властивостями розчинів (осмотичним тиском, підвищенням температури кипіння або зниженням температури замерзання розчинів), якщо розрахувати ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа (i). Він показує, у скільки разів збільшується кількість частинок розчиненої речовини у розчині внаслідок дисоціації молекул на іони. Ізотонічний коефіцієнт пов'язаний зі ступенем дисоціації рівнянням

$$i = 1 + \alpha \nu \quad (1.5)$$

де ν — кількість іонів, що утворюються внаслідок дисоціації однієї молекули розчиненої речовини. При виконанні розрахунків замість константи дисоціації речовини зручніше користуватися показником константи дисоціації (pK), який визначають за виразом $pK = - \lg K_d$.

1.2. Сильні електроліти

Теорія Арреніуса застосовується лише до розчинів слабких електролітів. Поведінка сильних електролітів пояснюється теорією сильних електролітів, що була висунута у 1923 році вченими Дебаєм та Гюккелем. Подальший розвиток ця теорія отримала у роботах Сіменченко В.К., Бродського О.І., Плєскова В.О. та інших.

У водних розчинах сильні електроліти, зазвичай, дисоціюють повністю. У розчині міститься багато іонів, і вони заходяться близько один до одного. Між ними існують сили електростатичної взаємодії (притягання та відштовхування). У таких розчинах руху іонів заважає їхнє взаємне тяжіння протилежно заряджених частинок. Завдяки цьому кожний іон оточений, так би мовити, “атмосферою” з іонів протилежного знаку, яка заважає іонам пересуватися у розчині та брати участь у хімічних та фізико-хімічних процесах. 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. Активність є функцією концентрації розчину; вона також залежить від складу розчину, температури та тиску. 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.



де a^+ , a^- - активність іонів, a — активність молекул електроліту. Стандартним вважають такий стан розчину, коли $K_D = 1$. Тоді для бінарного електроліту

$$a = a^+ \cdot a^- \quad (1.7)$$

Для електролітів, молекула яких розпадається на ν іонів, активність визначають за рівнянням

$$(1.8)$$

Активності електроліту та іонів розраховують за їхніми концентраціями

$$a = \gamma \cdot c; \quad a_+ = \gamma_+ \cdot c_+; \quad a_- = \gamma_- \cdot c_-, \quad (1.9)$$

де a — активність електроліту; a_+ , a_- - активності катіона та аніона; c_i — концентрація електроліту або іонів (моль/л, моль/кг або інша), γ - коефіцієнт активності.

Фізичний зміст коефіцієнта активності впливає зі співвідношення

$$-\quad -\quad - ,$$

тобто він показує ступінь відхилення активності молекул або іонів електроліту у розчині від їхньої концентрації, отже і відхилення стану розчину електроліту від стану ідеального розчину. Для розбавлених розчинів слабких електролітів , для розчинів сильних електролітів

Для наближених розрахунків використовують поняття середньої геометричної активності a_{\pm} і середнього коефіцієнта активності γ_{\pm} , які розраховують наступним чином:

$$\frac{a_{\pm}}{c_{\pm}} = \gamma_{\pm}; \quad \frac{a_{\pm}}{c_{\pm}} = \gamma_{\pm}; \quad (1.10)$$

де ν_+ та ν_- - відповідно кількість позитивних та негативних іонів, що утворюються при дисоціації однієї молекули розчиненої речовини.

Середню іонну активність можна також визначити за допомогою середнього іонного коефіцієнта активності за формулою

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{c_{\pm}}; \quad (1.11)$$

де c_{\pm} - середня іонна молярна, молярна концентрація або мольна частка розчиненої речовини, a_{\pm} - відповідно середня іонна активність в одиницях молярності, молярності або мольних частках.

Середня іонна молярність (молярність, мольна частка) може бути розрахована за рівнянням

$$c_{\pm} = \frac{c_+ \nu_+ + c_- \nu_-}{\nu_+ + \nu_-}; \quad (1.12)$$

де c_+ та c_- - відповідно концентрація катіона та аніона у розчині в одиницях молярності, молярності або мольних частках.

Активність та коефіцієнт активності можуть бути визначені шляхом вимірювання деяких властивостей розчинів: температури замерзання або температури кипіння розчину, тиску насиченої пари розчинника над розчином, електрорушійної сили гальванічного елемента та інших.

Коефіцієнт активності електроліту у розчині залежить від концентрації іонів у розчині. Для оцінювання цієї залежності було запропоновано поняття **іонної сили розчину** (I), яка характеризує інтенсивність сумарного електричного поля, що діє на іони у розчині.

Іонну силу розчину розраховують за рівнянням:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \quad (1.13)$$

де C_i – молярна або моляльна концентрація i -го іона у розчині, Z – заряд i -го іона.

Емпірично (дослідним шляхом) було встановлено правило: коефіцієнт активності даного електроліту у розчині залежить тільки від іонної сили розчину, і за однакового її значення він зберігає стале значення, незалежно від інших електролітів, що присутні у розчині.

Для наближених розрахунків середнього іонного коефіцієнта активності використовують рівняння Дебая-Гюккеля. Для дуже розбавлених розчинів електролітів користуються рівнянням 1-го наближення теорії Дебая-Гюккеля:

$$\gamma_{\pm} = \exp\left(-\frac{A Z_+ Z_-}{\sqrt{I}}\right) \quad (1.14)$$

де A – стала, що залежить від типу та властивостей розчинника і температури (для водних розчинів $A = 0,509$; $T = 298$ K); Z_+ та Z_- – заряди катіона та аніона; I – іонна сила розчину.

Для більш концентрованих розчинів для розрахунку середнього іонного коефіцієнта активності застосовують рівняння 2-го наближення теорії Дебая-Гюккеля

$$\gamma_{\pm} = \exp\left(-\frac{A Z_+ Z_-}{\sqrt{I}} \left(1 + \frac{B a}{\sqrt{I}}\right)\right) \quad (1.15)$$

де B – теоретичний коефіцієнт, що дорівнює $0,33 \cdot 10^8$ для водних розчинів при $T = 298$ K; a – власний розмір іонів. Для водних розчинів $B \cdot a \approx 1$.

1.2.1. Рішення типових задач

Слабкі електроліти

Задача 1. Ступінь дисоціації гідроксиду амонію у 0,1 М розчині при 18° С дорівнює 1,3%. Визначити константу дисоціації гідроксиду амонію та показник рК.

Рішення: Гідроксид амонію – слабкий електроліт. Константу дисоціації розраховуємо за законом розведення Оствальда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_M}}$$

де α – ступінь дисоціації, частка одиниці, C_M – молярна концентрація розчину.

Показник константи дисоціації дорівнює

Задача 2. Визначити концентрацію іонів гідрогену у 0,1М розчині мурашиної кислоти, константа дисоціації якої дорівнює $1,7 \cdot 10^{-4}$. Розрахувати рН розчину.

Рішення: Концентрацію іонів гідрогену у розчині слабкої одноосновної кислоти розраховуємо за рівняннями:

де C_M – молярна концентрація кислоти у розчині, α - ступінь дисоціації,
- константа дисоціації кислоти.

$$= 4,12 \cdot 10^{-3} \text{ г-іон/л.}$$

Водневий показник розчину розраховуємо наступним чином:

Задача 3. Константа дисоціації NH_4OH дорівнює $1,76 \cdot 10^{-5}$. Визначити концентрацію іонів гідроксилу у 0,1 М розчині NH_4OH . Якою буде концентрація іонів гідроксилу, якщо розчин містить 0,1 моль/л NH_4OH та 0,01 моль/л NH_4Cl ?

Рішення: NH_4OH – слабкий електроліт, дисоціює на іони за рівняннями



Константа дисоціації сполуки :

Оскільки , то можна розрахувати

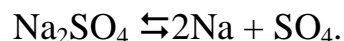
Тоді

Коли у розчині присутній хлорид амонію, який є сильним електролітом, концентрація іонів гідроксилу зменшиться. Концентрація іонів у розчині у цьому випадку буде практично дорівнювати концентрації NH_4Cl , а концентрація становить 0,1 моль/л. Таким чином

Сильні електроліти

Задача 1. 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 .

Рішення : Електроліти дисоціюють у воді за рівняннями



Іонну силу розчину розрахуємо за рівнянням (1.13):

—

Відповідно до концентрацій наявних у розчині іонів:

—

;

—

Задача 2. Розрахувати середню іонну молярність, середню іонну активність та активності іонів у розчині $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, молярність якого дорівнює 0,001 моль/кг при 298 К.

Рішення: Середню іонну молярність визначаємо за рівнянням

$$\text{-----} = 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ моль/ кг } \text{H}_2\text{O}.$$

Середню іонну активність розрахуємо за формулою (1.11):

$$a_{\pm} = C_{m\pm} \cdot \gamma_{\pm}.$$

Концентрації іонів у розчині визначаємо за рівнянням дисоціації солі (вважаємо її сильним електролітом):

$$0,001 \quad 2 \cdot 0,001 \quad 3 \cdot 0,001.$$

Для розрахунку середнього іонного коефіцієнта активності визначаємо іонну силу розчину

—

—

Середній іонний коефіцієнт активності розраховуємо за рівнянням 2-го наближення теорії Дебая-Гюккеля

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,33} = 0,467.$$

Визначаємо середню іонну активність

$$a_{\pm} = 2,55 \cdot 10^{-3} \cdot 0,467 = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ г-іон/кг H}_2\text{O}.$$

Іонні моляльності розраховуємо за формулами:

г-іон/кг H₂O;

г-іон/кг H₂O.

Іонні активності

г-іон/кг H₂O;

г-іон/кг H₂O.

Задача 3. Розрахувати за рівнянням Дебая-Гюккеля середній іонний коефіцієнт активності для іонів, що містяться у водному розчині солі BaCl₂, якщо іонна сила розчину дорівнює $2 \cdot 10^{-4}$ при 298 К.

Рішення: Рівняння Дебая-Гюккеля для розбавлених розчинів має вигляд:

Тоді

Задача 4. Визначити активність BaCl₂ у його 0,1 моляльному розчині, якщо

Рішення: Активність електроліту можна розрахувати за рівнянням :

Середню іонну активність визначаємо за формулою попередньо визначивши середню іонну моляльність

Тоді $a_{\pm} = 0,159 \cdot 0,501 = 0,0796$ моль/кг H₂O,

1.2.2. Задачі для самостійної роботи

1. Визначити коефіцієнти активності іонів у розчині HCl з концентрацією 0,01 моль/л, використовуючи рівняння теорії Дебая-Гюккеля.
2. Знайти активності іонів у 0,001 М розчині CaCl₂, розрахувавши середній іонний коефіцієнт активності.
3. Константа дисоціації масляної кислоти C₃H₇COOH дорівнює 1,5·10⁻⁵. Розрахувати ступінь її дисоціації та концентрацію іонів гідрогену у її 0,1 М розчині.
4. Ступінь дисоціації мурашиної кислоти HCOOH у 0,2 М розчині дорівнює 0,03. Визначити константу дисоціації і показник рК.
5. Визначити, як зміниться активність іонів NH₄⁺ у 0,01 М розчині хлориду амонію, якщо додати до нього розчин Fe₂(SO₄)₃, концентрація якого становить 0,015 моль/л?
6. Знайти активність іонів Na⁺ та Cl⁻ у розчині NaCl з концентрацією 0,02 моль/л.
7. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,01 М розчини FeCl₃ та NaCl.
8. Визначити, за якої концентрації розчину ступінь дисоціації HNO₂ становитиме 0,2. Константа дисоціації HNO₂ K_d = 5,1·10⁻⁴.
9. Розрахувати, скільки см³ води треба додати до 300 мл 0,2 М розчину оцтової кислоти, щоб ступінь її дисоціації подвоївся.
10. Визначити середню іонну активність у насиченому розчині Ca(OH)₂ при 298 К, якщо розчинність гідроксиду кальцію дорівнює 0,155/100 г H₂O.
11. Розрахувати рН 0,008Н розчину HCl з урахуванням і без урахування коефіцієнта активності іона гідрогену у розчині.
12. Визначити іонну силу кожного з розчинів: MgCl₂ (C_M = 0,01 моль/л) та MgSO₄ (C_M = 0,05 моль/л).
13. Визначити концентрацію іонів гідрогену у водному розчині мурашиної кислоти, якщо α = 0,03.
14. Розрахувати активність іонів Fe²⁺, Co²⁺, SO₄²⁺ у розчині після травлення металів, що містить 0,05 моль/л FeSO₄ та 0,01 моль/л CoSO₄.

15. Константа дисоціації оцтової кислоти $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$. До 1 літра 0,1 М розчину цієї кислоти додали 8,2 г безводного ацетату натрію. Визначити концентрацію іонів гідрогену у розчині.

16. Розрахувати константу дисоціації NH_4OH , якщо рН його 0,1 Н розчину становить 11,27. Іонний добуток води за цих умов дорівнює $K_w = 0,71 \cdot 10^{-14}$.

17. Обчислити іонну силу розчину, іонні активності та середні іонні коефіцієнти активності електролітів у розчині, що містить 0,005 моль/кг H_2O MgSO_4 та 0,02 моль/кг H_2O Na_2SO_4 при 298 К.

18. За рівнянням Дебая-Гюккеля розрахувати середній іонний коефіцієнт активності у розчині CaCl_2 , якщо іонна сила розчину $= 0,02$ при 298 К.

19. Константа дисоціації одоноосновної органічної кислоти HA становить $1,4 \cdot 10^{-3}$ при 298 К. Розрахувати ступінь дисоціації кислоти у її 0,5 М розчині та визначити ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа.

20. Визначити, за яких концентрацій розчинів CuCl_2 та KCl їхня іонна сила буде однаковою.

21. Середній іонний коефіцієнт активності розчину KCl з моляльністю 0,1 моль/кг H_2O при 25°C становить $\gamma_{\pm} = 0,769$. Визначити середню іонну активність.

22. Розрахувати іонну силу 0,02 М розчину KCl . Визначити, як зміниться іонна сила розчину при додаванні до нього 0,1 моль/л NaOH . Визначити для обох випадків середні іонні коефіцієнти активності.

23. Для розчину, що містить 0,09 моль KCl та 0,01 моль NaCl у 1000 г води, розрахувати рН з урахуванням коефіцієнта активності іона гідрогену у розчині.

24. Визначити рН розчину HBr з концентрацією $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л при 25°C з урахуванням дисоціації молекул води на іони.

25. Моляльність CaCl_2 дорівнює 0,2 моль/кг H_2O , $\gamma_{\pm} = 0,426$. Визначити середню іонну моляльність і середню іонну активність.

26. Ступінь дисоціації оцтової кислоти у 0,01 М розчині дорівнює $1,32 \cdot 10^{-3}$. Визначте концентрацію іонів гідрогену у розчині і константу дисоціації кислоти.

27. Розрахуйте ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа у 0,1 М розчині слабого електроліту, що має константу дисоціації $K_d = 1,5 \cdot 10^{-5}$. Відомо, що у результаті дисоціації з однієї молекули утворюється 2 іони.

28. Визначити активність електроліту та середню іонну активність у розчині $ZnSO_4$ з моляльністю, що дорівнює 0,1 моль/кг H_2O .

29. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,01 моль H_2SO_4 та 0,02 моля $MgSO_4$ у 1000 г води.

30. Іонна сила розчину KCl становить 0,2. Визначте моляльність розчину. Чи буде вона однаковою з моляльністю розчину $BaCl_2$, якщо іонна сила цього розчину також дорівнює 0,2?

1.3. Електрична провідність розчинів електролітів

Електрична провідність у розчинах електролітів обумовлена рухом іонів. Іони у розчині у відсутності електричного поля коливаються або рухаються хаотично. При накладенні зовнішнього електричного поля рух іонів стає спрямованим, тобто через розчин електроліту проходить електричний струм. Для характеристики провідності розчинів використовують питому (χ) та еквівалентну (λ) провідності.

Питома електрична провідність - це величина, яка є оберотною до питомого опору розчину (ρ):

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (1.16)$$

Питомий електричний опір визначають з рівняння:

-

де R - загальний опір провідника, Ом; l - довжина провідника, м; ρ - питомий опір провідника, Ом·м; S - площа поперечного перерізу провідника, m^2 .

Питома електрична провідність характеризує провідність розчину, що міститься між двома паралельними електродами, які мають площину поверхні $1 m^2$ кожен та розташовані на відстані 1 м один від одного.

Питома електрична провідність збільшується зі збільшенням концентрації розчину електроліту (у середньому на 2 -2,5% на кожен градус підвищення температури). Але коли концентрація розчину стає досить великою ($C > 4 \div 5$ моль/л), зменшується ступінь дисоціації у розчинах слабких електролітів або зростає взаємний вплив протилежно заряджених іонів у

розчинах сильних електролітів. Внаслідок цього зі збільшенням концентрації розчинів може спостерігатися зниження їх питомої електричної провідності.

Невеликі коливання зовнішнього тиску мало впливають на питому електричну провідність розчинів електролітів. Але значне підвищення тиску призводить до сильного зниження питомої електропровідності. Наприклад, при підвищенні тиску до 2000 атмосфер питома електрична провідність розчину оцтової кислоти зменшується на 40%.

Еквівалентна електрична провідність – це провідність розчину, що містить 1 кг-еквівалент розчиненої речовини і знаходиться між двома паралельними електродами з площиною поверхні 1 м^2 кожен і розташованими на відстані 1 м один від одного. Відповідно, зв'язок між питомою та еквівалентною електричними провідністю:

$$\text{---} \quad (1.17)$$

де C – концентрація розчину, кг-екв/м³.

Еквівалентна електрична провідність сильних і слабких електролітів зростає при зменшенні концентрації розчину (збільшенні розведення розчину) і досягає граничного значення для нескінченно розбавленого розчину.

Для слабких електролітів

$$\text{---} \quad (1.18)$$

де κ_{∞} – еквівалентна електрична провідність нескінченно розбавленого розчину (тобто при нескінченно малій концентрації). Вона є важливою величиною, що характеризує властивості електроліту.

Для сильних електролітів еквівалентну електричну провідність визначають за рівнянням Кольрауша :

$$\text{---} \quad (1.19)$$

де A – константа, що залежить від природи електроліту та температури;

C – молярна концентрація розчину, моль/л.

Еквівалентна електрична провідність при нескінченному розведенні розчину складається з провідності, що обумовлена рухом катіонів (λ_+) та аніонів (λ_-):

$$\text{---} \quad (1.20)$$

де λ_+ , λ_- – відповідно іонні електричні провідності або **рухливості** катіона та аніона у розчині.

Це закон незалежності руху іонів у розбавлених розчинах (закон Кольрауша).

Рухливості іонів у розчині пропорційні до абсолютних швидкостей руху іонів :

$$\quad \quad \quad (1.21)$$

$$(1.22)$$

де - відповідно абсолютні швидкості руху іонів у розчині;

F – число Фарадея, F = 96500 кулон/моль-екв.

Абсолютна швидкість – це швидкість руху іона, яку він має, коли рухається у полі з падінням напруги $\Delta E/L = 1\text{В/м}$.

Для слабких електролітів

$$\quad \quad \quad (1.23)$$

для сильних електролітів $\alpha \approx 1$

$$\quad \quad \quad (1.24)$$

Доля електрики, що переноситься катіонами і аніонами, відповідно, називається **числами перенесення** (

Числа перенесення розраховують за формулами:

для катіона

$$\quad \quad \quad (1.25)$$

для аніона

$$\quad \quad \quad (1.26)$$

1.3.1. Рішення типових задач

Задача 1. Питомий опір 0,5 Н розчину KCl при температурі 18⁰ С дорівнює 19,53 Ом·см. Розрахувати питому і еквівалентну електричну провідності розчину.

Рішення : Питому електричну провідність розрахуємо за рівнянням:

$$\quad \quad \quad$$

Еквівалентну електричну провідність визначимо за формулою:

$$\quad \quad \quad$$

Задача 2. Рухомості іонів Cl^- та K^+ у водних розчинах дорівнюють, відповідно, 65,5 та 64,6 $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^2/\text{моль-екв}$. Визначити абсолютні швидкості руху іонів.

Рішення: Абсолютні швидкості руху катіонів та аніонів розрахуємо за формулами:

$$\begin{aligned} & \text{---} & \text{---} \\ & \text{---} & \text{---} \end{aligned}$$

Задача 3. Для нескінченно розбавленого розчину NH_4Cl при 298 К число перенесення катіона $t_+ = 0,491$. Розрахуйте абсолютну швидкість аніона Cl^- та його граничну рухомість, якщо $\lambda_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 = 0,015$

Рішення: Число перенесення аніона визначаємо за рівнянням:

Граничну рухомість аніона обчислюємо за формулою:

Абсолютна швидкість руху іона Cl^- :

$$\text{---} \quad \text{---}$$

Задача 4. При 22⁰ С питома електрична провідність 9,55% розчину НСOОН дорівнює $7,56\cdot 10^{-3} \text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Густина розчину становить $1,024 \text{г/см}^3$, константа дисоціації мурашиної кислоти $K_{\text{д}} = 1,77\cdot 10^{-4}$. Визначити еквівалентну електричну провідність при нескінченному розбавленні розчину.

Рішення: Розраховуємо нормальність 9,55% розчину НСOОН за формулою:

$$\text{---} \quad \text{---}$$

Визначимо електричну провідність нескінченно розбавленого розчину:

—

На основі закону розбавлення Оствальда для розбавлених розчинів визначимо ступінь дисоціації НСООН :

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\infty}} = \alpha$$

Еквівалентну електричну провідність розраховуємо за формулою:

$$\kappa_{\text{екв}} = \kappa \cdot z$$

Тоді електрична провідність нескінченно розбавленого розчину

$$\kappa_{\infty} = \kappa_{\text{екв}} \cdot z$$

Задача 5. При 18⁰ С питома електрична провідність насиченого водного розчину AgCl становить 1,259·10⁻⁴ См·м⁻¹, а рухомості іонів Ag⁺ та Cl⁻, відповідно, дорівнюють 0,00544 та 0,00655 См·м²/моль-екв. Визначити масу AgCl, що розчинений у 1м³ розчину.

Рішення. Визначимо нормальну концентрацію розчину за рівнянням:

$$\kappa = \kappa_{\infty} \cdot \alpha$$

Для нескінченно розбавленого розчину

Тоді

$$\kappa_{\infty} = \kappa_{\text{екв}} \cdot z$$

Масу AgCl визначаємо за формулою:

де $M_{\text{екв, AgCl}}$ – молярна маса еквівалента AgCl.

1.3.2. Задачі для самостійної роботи

1. Визначити число перенесення іона NH₄⁺ у розбавленому розчині NH₄Cl, якщо еквівалентна електрична провідність NH₄Cl при нескінченному розведенні при 18⁰ С дорівнює 0,01295 См·м²/ моль-екв, а рухомість іона Cl⁻ становить 0,00655 См·м²/моль-екв.

2. Розрахувати питому електричну провідність та опір 0,05 Н розчину KNO₃, що міститься між електродами, які розташовані на відстані 2 см один

від одного і мають площину поверхні 5 см^2 кожен. Відомо, що еквівалентна електропровідність $0,05 \text{ Н}$ розчину KNO_3 дорівнює $109,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$.

3. Константа дисоціації масляної кислоти $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ становить $1,54 \cdot 10^{-5}$. Визначити ступінь дисоціації водного розчину кислоти при розведенні 1024 л/моль-екв , а також концентрацію іонів гідрогену у цьому розчині та еквівалентну електричну провідність при нескінченному розведенні, якщо $\lambda = 41,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$.

4. Питома електрична провідність 4% водного розчину сірчаної кислоти при 18° С дорівнює $16,75 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Густина розчину становить $1025,5 \text{ кг/м}^3$. Визначити еквівалентну електричну провідність розчину.

5. Еквівалентна електрична провідність бензойної кислоти при розведенні розчину 512 л/моль дорівнює $64,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$. Визначити концентрацію бензойної кислоти, якщо ступінь дисоціації її дорівнює $0,3$. Гранична еквівалентна електрична провідність кислоти становить $369,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$.

6. Константа дисоціації оцтової кислоти дорівнює $1,76 \cdot 10^{-5}$. Визначити для $0,01 \text{ Н}$ розчину оцтової кислоти концентрацію іонів гідрогену та еквівалентну електричну провідність, якщо відомо, що $\lambda^0 = 0,03907 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$.

7. Абсолютні швидкості руху іонів Sr^{2+} та Cl^- у розбавленому розчині при 291 К відповідно дорівнюють $5,2 \cdot 10^{-8}$ та $6,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 / \text{С} \cdot \text{В}$. Визначити рухомості іонів та числа перенесення.

8. Для $0,01 \text{ Н}$ розчину KCl питомий опір становить $\rho = 709,22 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Обчислити питому та еквівалентну електричну провідність розчину.

9. Еквівалентна електрична провідність при нескінченному розведенні розчину KClO_4 і температурі 298 К дорівнює $122,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$. Число перенесення іона ClO_4^- становить $0,481$. Визначити рухомості іонів K^+ та ClO_4^- .

10. Число перенесення іона Cl^- у розбавленому розчині хлориду амонію при 191 К дорівнює $0,502$, а еквівалентна електрична провідність розчину NH_4Cl при нескінченному розведенні становить $0,01305 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$. Число перенесення аніона CH_3COO^- дорівнює $0,446$, а еквівалентна електрична провідність розчину CH_3COONa при нескінченному розведенні

становить $0,00785 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$. Визначити еквівалентну електричну провідність нескінченно розбавленого розчину CH_3COONa .

11. Визначити ступінь дисоціації $0,001 \text{ М}$ розчину CH_3COOH , якщо питома електрична провідність цього розчину дорівнює $4,1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а еквівалентна електрична провідність нескінченно розбавленого розчину становить $34,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль-екв}$. Константа дисоціації кислоти $K_d = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

12. Розрахувати еквівалентну електричну провідність нескінченно розбавленого розчину HCl , абсолютні швидкості руху іонів, числа перенесення, якщо рухомості іонів H^+ та Cl^- , відповідно, дорівнюють $349,8$ та $76,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$.

13. Питомий опір розчину електроліту дорівнює $0,25 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Визначити питому і еквівалентну електричні провідності іонів H^+ та Cl^- для розчину з концентрацією $0,01 \text{ моль-екв/л}$.

14. Розрахувати абсолютну швидкість іона срібла, якщо гранична еквівалентна провідність розчину AgNO_3 при 18° С дорівнює $116,1 \text{ см}^2 / \text{Ом} \cdot \text{моль-екв}$, а число перенесення іона Ag^+ становить $0,466$.

15. Граничні рухомості іонів натрію та гідрогену відповідно дорівнюють $50,1$ та $349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$. Визначити абсолютні швидкості руху іонів та їхні числа перенесення.

16. Константа дисоціації NH_4OH при 25° С дорівнює $1,79 \cdot 10^{-5}$. Визначити концентрацію NH_4OH , за якої ступінь дисоціації становитиме $0,01$, а також еквівалентну електричну провідність цього розчину, якщо рухомості іонів NH_4^+ та OH^- у нескінченно розбавленому розчині дорівнюють, відповідно, $73,4$ та $198,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$.

17. Еквівалентна електрична провідність нескінченно розбавленого розчину KCl дорівнює $130 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$. Число перенесення іона хлору дорівнює $0,3$. Визначити рухомості іонів K^+ та Cl^- та абсолютні швидкості їх руху.

18. Для деякого слабкого електроліту еквівалента електрична провідність розчину дорівнює $120 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$. Рухомості катіона та аніона у нескінченно розбавленому розчині становлять, відповідно, 110 та $30 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$. Визначити ступінь та константу дисоціації $0,001 \text{ Н}$ розчину електроліту.

19. Абсолютні швидкості руху іонів Ca^{2+} та NO_3^- дорівнюють, відповідно, $6,2 \cdot 10^{-4}$ та $7,4 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$. Розрахувати числа перенесення іонів.

20. Визначити ступінь дисоціації та константу дисоціації 0,008 Н розчину слабкої кислоти, якщо рухомості катіонів та аніонів дорівнюють, відповідно, 349,8 та 50 $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$, а еквівалентна електрична провідність розчину становить 40 $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$.

21. Розрахувати питомий опір 0,05 Н розчину KNO_3 , якщо його еквівалентна електрична провідність дорівнює 109,9 $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$.

22. У 0,1 М розчині CaCl_2 рухомості іонів Ca^{2+} та Cl^- дорівнюють, відповідно, 51,0 та 65,5 $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$. Визначити числа перенесення та абсолютні швидкості руху іонів.

23. Еквівалентна електрична провідність 0,1 Н розчину LiNO_3 дорівнює 0,00792 $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$. Розрахуйте, на якій відстані мають знаходитися паралельні електроди площиною 0,0005 м^2 кожен, щоб опір шару розчину, що міститься між ними, становив 50 Ом.

24. Питома електрична провідність насиченого розчину AgBr дорівнює $0,57 \cdot 10^{-7}$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Гранична еквівалентна електрична провідність розчину дорівнює 121,9 $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-екв}$. Оскільки розчинність солі AgBr є дуже малою, її насичений розчин можна вважати нескінченно розбавленим. Визначити розчинність AgBr ($\text{г}/\text{м}^3$).

25. Питома електрична провідність насиченого розчину BaSO_4 (25°C) дорівнює $4,31 \cdot 10^{-4}$ $\text{См}/\text{м}$. Еквівалентна електрична провідність розчину, що практично дорівнює електричній провідності нескінченно розбавленого розчину, становить 0,01435 $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль-екв}$. Визначити розчинність BaSO_4 , розрахувавши її у $\text{г}/\text{см}^3$.

26. Еквівалентна електрична провідність нескінченно розбавленого розчину AgNO_3 дорівнює 0,01333 $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль-екв}$. Число перенесення Ag^+ у розчині становить 0,464. Визначити рухомості та абсолютні швидкості руху іонів.

27. Питома електрична провідність 0,05 Н розчину оцтової кислоти дорівнює $3,24 \cdot 10^{-4}$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Питома електрична провідність 0,0001 Н розчину CH_3COONa становить $7,75 \cdot 10^{-6}$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Рухомості іонів гідрогену

та натрію дорівнюють, відповідно, 349,8 та 43,5 $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль-екв}$. Визначити константу дисоціації оцтової кислоти.

28. Рухомості іонів Na^+ та OH^- у нескінченно розбавленому розчині дорівнюють, відповідно, 42,5 та 174 $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль-екв}$. (18°C). Визначити абсолютні швидкості руху іонів та числа перенесення цих іонів.

29. Питома електрична провідність 0,02 М розчину NH_4OH дорівнює $1,73\cdot 10^{-2}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Визначити еквівалентну електричну провідність розчину, ступінь дисоціації та концентрацію іонів OH^- , якщо $\lambda^0 = 27,1\text{ См}\cdot\text{м}^2/\text{кмоль-екв}$.

30. Питомий опір 0,1 Н розчину NH_4NO_3 дорівнює 0,75 $\text{Ом}\cdot\text{м}$. Визначити питому та еквівалентну електричні провідності за даної концентрації та для нескінченно розбавленого розчину, якщо рухомості іонів NH_4^+ та NO_3^- дорівнюють, відповідно, 0,00735 та 0,00714 $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль-екв}$.

Багатоваріантна задача для самостійної роботи

Питома електрична провідність речовини А, що має концентрацію С, при 298 К дорівнює . Рухомості іонів становлять λ_+ та λ_- . Розрахувати еквівалентну електричну провідність речовини А при завданому та нескінченному розведенні, числа перенесення катіона та аніона, іонну силу розчину електроліту та активності іонів. Вихідні дані для розрахунків наведені у таблиці 1.1.

2. ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ

Електродний процес – це реакція між компонентами двох фаз, у результаті якої електричний заряд переходить з однієї фази в іншу. Кожна фаза при цьому набуває електричного заряду, і на межі їх розділу виникає подвійний електричний шар, якому відповідає стрибок потенціалу.

До електродних процесів належать:

- 1) процеси виникнення електричного струму у результаті перебігу хімічної реакції (гальванічні елементи);
- 2) хімічні процеси, що відбуваються у розчинах і розплавах під дією електричного струму (електроліз).

Таблиця 1.1.

Вихідні дані для багатоваріантної задачі

№	Речовина А	χ , См/м	С, кг-екв/м ³	λ_+	λ_-
				См·м/кг-екв	
1	KCL	1,3	0,10	7,35	7,63
2	KNO ₃	0,6	0,05	7,35	7,14
3	KBr	0,24	0,02	7,35	7,81
4	KI	0,11	0,01	7,35	6,65
5	KF	0,44	0,04	7,35	5,54
6	HCL	1,97	0,05	34,98	7,63
7	HNO ₃	0,38	0,01	34,98	7,14
8	HBr	0,31	0,01	34,98	7,81
9	HI	0,80	0,02	34,98	6,65
10	HF	3,28	0,10	34,98	5,54
11	NaCL	0,11	0,01	5,01	7,63
12	NaNO ₃	0,39	0,04	5,01	7,14
13	NaBr	0,24	0,02	5,01	7,81
14	NaI	0,09	0,01	5,01	6,65
15	NaF	0,45	0,05	5,01	5,54
16	MgSO ₄	0,88	0,08	5,30	8,00
17	MnSO ₄	0,51	0,05	5,35	8,00
18	NiSO ₄	0,24	0,02	5,40	8,00
19	NH ₄ CL	0,52	0,04	7,35	7,63
20	NH ₄ NO ₃	1,32	0,10	7,35	7,14
21	NH ₄ Br	1,04	0,08	7,35	7,81
22	NH ₄ I	0,48	0,04	7,35	6,65
23	NH ₄ F	0,55	0,05	7,35	5,54
24	LiCL	0,63	0,06	3,87	7,63
25	LiNO ₃	0,77	0,08	3,87	7,14

Електроодні процеси у гальванічних елементах і при електролізі є окислювально-відновними реакціями і пов'язані з утворенням подвійного електричного шару (ПЕШ). Розглянемо процес утворення ПЕШ.

Якщо занурити металеву пластинку з активного металу у воду, іони металу внаслідок взаємодії з полярними молекулами води починають переходити у шар води, що прилягає до поверхні пластини. На пластині накопичується надлишок електронів, і вона набуває негативного заряду. Між позитивними іонами металу, що перейшли у розчин, і негативно зарядженою пластинною виникають сили електростатичної взаємодії, які перешкоджають подальшому розчиненню металеві пластини, і у системі встановлюється рівновага.

На межі розділу метал-розчин виникає подвійний електричний шар і деяка різниця потенціалів між металеві пластинною та водним середовищем.

Подібний процес відбувається при зануренні металеві пластини у розчин солі однойменного металу. При цьому іони металу можуть переходити з пластини у розчин або, навпаки, з розчину на пластинку. Це залежить від співвідношення енергії кристалічної решітки металу та енергії взаємодії з розчинником (енергії сольватації), а також деякою мірою від концентрації солі у розчині.

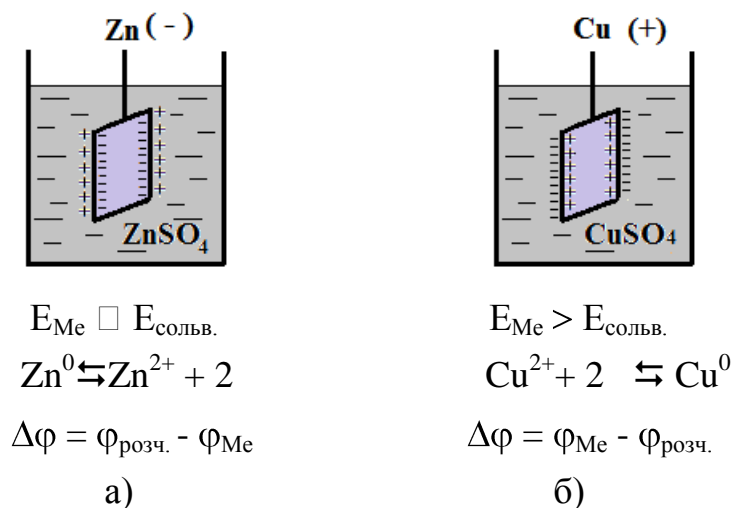


Рис. 2.1. Утворення подвійного електричного шару

Подвійний електричний шар (ПЕШ), що утворюється внаслідок обміну іонами між металом та розчином, називається **обмінним**. При зануренні металеві пластини, що виготовлена з активного металу (Zn, Fe, Co, Ni, Cd та інших), ПЕШ утворюється негативно зарядженою поверхнею металу та позитивно зарядженими катіонами металу, що перейшли у розчин і

утримуються біля поверхні електрода силами електростатичної взаємодії (рис. 2.1, а). І, навпаки, якщо металева пластина виготовлена з менш активного металу (Cu, Ag, Pt, Au), катіони металу з розчину накопичуються на поверхні металу, вона набуває позитивного заряду і до неї притягуються аніони, що містяться у розчині (у даному випадку SO_4^{2-}) – рис. 2.1, б).

Виникнення подвійного електричного шару також може бути результатом **специфічної** адсорбції катіонів або аніонів на поверхні електрода під впливом хімічних сил або внаслідок адсорбції поверхнево-активних речовин. Залежно від природи іонів, що утворюють ПЕШ за рахунок обміну іонів, стрибок потенціалу E може зростати внаслідок специфічної адсорбції однойменно заряджених іонів або зменшуватися при адсорбції протилежно заряджених іонів. У водних розчинах електролітів на поверхні металів завжди існує подвійний електричний шар, що утворюється в результаті адсорбції полярних молекул води.

Залежно від розташування іонів у подвійному електричному шарі розрізняють *щільну* та *дифузну* частини подвійного електричного шару і, відповідно, два стрибки потенціалу на межі метал – розчин. Щільна частина ПЕШ утворюється іонами з розчину, щільно притягнутими до поверхні металу електростатичними силами та силами специфічної адсорбції (рис.2.2). Ці іони утримуються у розчині на відстані від поверхні електрода, що дорівнює радіусу d сольватованого іона. Дифузна частина ПЕШ утворюється іонами, що містяться у розчині на відстані від поверхні електрода, яка перевищує радіус сольватованого іона. Таке розташування іонів обумовлено впливом двох протилежних чинників : електростатичних сил, що притягують іони до поверхні електрода, та теплового руху, що сприяють хаотичному розсіюванню іонів у розчині.

Стрибок потенціалу у дифузній частині ПЕШ називають дифузним ϕ_1 -потенціалом. Якщо загальний стрибок потенціалу у ПЕШ дорівнює E , то стрибок потенціалу у щільній частині ПЕШ становить $(E - \phi_1)$ – рис.2.2.

З підвищенням концентрації електроліту у розчині ПЕШ на межі метал-розчин стискається, іони наближаються до поверхні електрода і більшість їх переходить з дифузної у щільну частину подвійного електричного шару. При цьому дифузний ϕ_1 -потенціал зменшується, а стрибок потенціалу у щільній

частині ПЕШ зростає. У розчинах з концентрацією електроліту 0,1–1,0 моль/л дифузійна частина ПЕШ і дифузійний ϕ_1 -потенціал практично дорівнюють нулю.

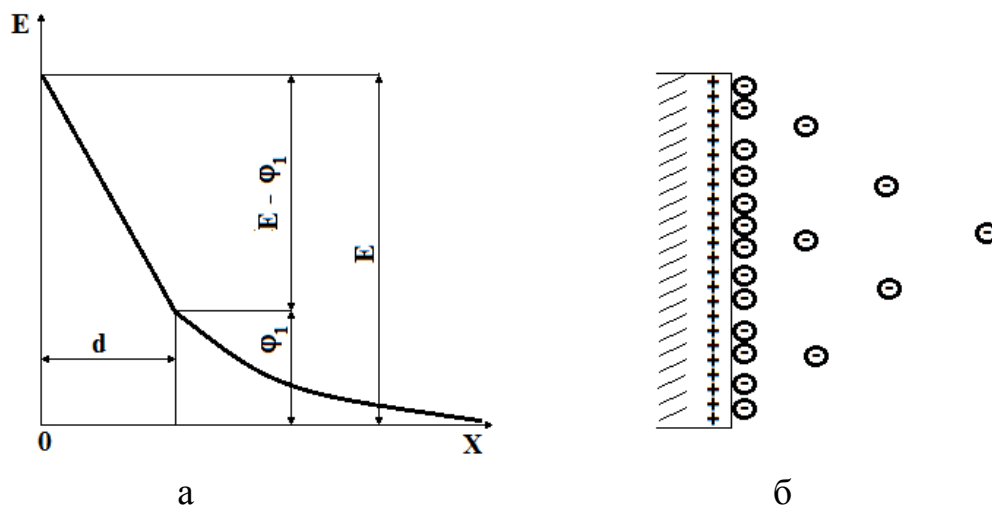


Рис. 2.2. Будова подвійного електричного шару:

а) залежність потенціалу від відстані від поверхні електрода (X);

б) розподіл іонів у щільній та дифузійній частинах ПЕШ.

Значення рівноважної різниці потенціалів на межі метал-розчин залежить від природи металу, складу розчину, температури та деяких інших чинників.

У загальному вигляді для окислювально-відновної реакції



електродний потенціал розраховують за рівнянням Нернста

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \quad \quad (2.1)$$

де ϕ – потенціал електрода, В;

R = 8,31 Дж/моль·К; T – температура, К;

F = 96485 кулон/моль-екв. (число Фарадея);

n – число електронів, що беруть участь в електродній реакції;

ϕ^0 – стандартний електродний потенціал, В (за водневою шкалою).

де a_i – рівноважні активності іонів у розчині.

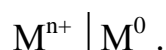
Стандартний електродний потенціал – це потенціал металевого електрода, що знаходиться у розчині власної солі з активністю іонів металу $a_{M^+} = 1$ моль/л, і виміряний відносно стандартного водневого електрода (потенціал якого дорівнює нулю при тиску водню 0,1013 МПа та активності іонів гідрогену у розчині $a_{H^+} = 1$ моль/л і при всіх температурах). Величини деяких стандартних електродних потенціалів наведені у таблиці Д.2.

2.1. Типи електродів

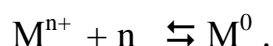
Розрізняють електроди першого і другого роду, газові і окислювально-відновні.

Електродами першого роду називають системи, в яких концентрація іонів у розчині, відносно яких електрод є оборотним, може бути різною. До електродів, оборотних відносно катіона, належать металеві електроди, що занурені у розчини власних солей. Також існують електроди, оборотні відносно аніонів (Cl^- , Br^- , Se^{2-}).

Найчастіше електродом першого роду є метал або неметал, занурений у розчин, що містить однойменні іони. Електрод першого роду можна представити у вигляді схеми :



Йому відповідає електродна реакція



Потенціал електрода першого роду розраховують за рівнянням Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}^{n+}} , \quad (2.2)$$

де φ - потенціал металевого електрода у розчині власної солі, В;

$a_{\text{M}^{n+}}$ - активність іона металу у розчині, моль/л; $R = 8,31$ Дж/моль·К;

T - температура, К; $F = 96485$ кулон/моль-екв. (число Фарадея);

n – число електронів, що беруть участь в електродній реакції;

φ^0 - стандартний електродний потенціал, В (за водневою шкалою).

Для розбавлених розчинів, для яких $a_{\text{M}^{n+}} \approx c_{\text{M}^{n+}}$, рівняння Нернста використовують у вигляді

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{M}^{n+}} . \quad (2.3)$$

Для спрощення розрахунків при стандартних умовах ($T = 298$ К) розрахуємо множник

$$\frac{RT}{F} = \frac{8,31 \cdot 298}{96485} \approx 0,0257 \text{ В} .$$

Тоді потенціал металевого електрода першого роду розраховуємо за рівнянням

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0257}{n} \ln c_{\text{M}^{n+}} . \quad (2.4)$$

До неметалевих електродів першого роду належить селеновий електрод

на якому відбувається реакція

Потенціал цього електрода розраховуємо, виходячи з активності аніона Se^{2-} у розчині

— при 298 К.

Електроди другого роду. Електродами другого роду називають системи, в яких концентрація у розчині іонів, відносно яких електрод є оборотним, є постійною і незмінною, тому що використовують концентровані або насичені розчини. Найчастіше електрод другого роду складається з металу, вкритого шаром його малорозчинної сполуки і зануреного у розчин солі, що містить той самий аніон, що і малорозчинна сполука. Ці електроди є оборотними за аніоном. Електрод другого роду і електродна реакція, що на ньому відбувається, записують у вигляді схеми

Електродна реакція :

Відповідно, потенціал електрода другого роду обчислюють за рівнянням

$$\text{— ————} , \quad (2.5)$$

де a_{MA} – активність малорозчинної сполуки на поверхні електрода;

a_{M} – активність атомів у металі; $a_{\text{A}^{n-}}$ – активність аніона A^{n-} у розчині.

У чистих твердих фазах активність речовин MA та M дорівнюють одиниці $a_{\text{MA}} = a_{\text{M}} = 1$. Тоді рівняння для розрахунку електродного потенціалу набуває вигляду:

$$\text{— ————} \quad (2.6)$$

Електроди другого роду широко використовують в електрохімічних вимірюваннях у якості електродів порівняння, тому що їх потенціал є стійким у часі і добре відтворюється.

Прикладами електродів другого роду є *каломельний* та *хлорсрібний* електроди. Схема запису каломельного електрода

Відповідна електродна реакція

—

Електродний потенціал каломельного електрода розраховують за рівнянням
при 298 К.

Зазвичай використовують каломельні електроди з концентрацією розчину KCl 0,1M; 1,0 M та насичений розчин. Їх потенціали при 298 К відповідно дорівнюють 0,3337; 0,2801 та 0,2412 В.

Хлорсрібний електрод можна представити схемою

Йому відповідає реакція

Потенціал електрода визначають за рівнянням

при 298 К.

Газові електроди. У таких електродів провідник електронів є інертним матеріалом (платина, графіт і т. ін.), який безперервно насичується газом, що вступає в обмін іонами з розчином. Газові електроди можуть бути оборотними відносно катіона (водневий електрод) або відносно аніона (кисневий, хлорний). Таким чином, газовий електрод складається з інертного металу (зазвичай з платини), що контактує одночасно з газом та розчином, який містить іони цієї газоподібної речовини. Прикладами газових електродів є водневий, кисневий та хлорний електроди.

Водневий електрод можна представити схематично , на ньому відбувається реакція

— .

Вміст газоподібної речовини, що бере участь в електродній реакції, виражають в одиницях тиску чистого газу або його парціального тиску у газовій суміші. Потенціал водневого електрода розраховують за рівнянням

$$\text{— —————} \quad (2.7)$$

Враховуючи, що та ,
отримуємо

при 298 К.

Якщо

Амальгамні електроди. Амальгамний електрод складається з амальгами даного металу, що перебуває у контакті з розчином, який містить іони цього металу. Амальгамний електрод можна представити схемою

Йому відповідає електродна реакція

Потенціал амальгамного електрода розраховуємо за рівнянням



де a_+ та a_M - активності іонів металу відповідно у водному розчині та амальгамі. Аналогічно розраховують потенціал електрода, що складається з будь-якого сплаву металу з іншим більш електропозитивним елементом.

Окислювально-відновні електроди. Окислювально - відновний електрод складається з інертного металу, зануреного у розчин, що містить окислену та відновлену форми речовини. При цьому матеріал електрода не бере участь в окислювально-відновній реакції, а лише є провідником електронів. Розрізняють прості та складні окислювально-відновні системи. У простій окислювально-відновній системі електродна реакція полягає у зміні заряду іонів.

Схема елемента:

електродна реакція: $O +$.

Електродний потенціал розраховують за рівнянням

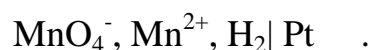


де a_O та a_R – відповідно, активність окисленої та відновленої форм речовини.

Наприклад, потенціал платиного електрода у розчині, що містить іони Fe^{2+} та Fe^{3+} , розраховують за рівнянням



Прикладом більш складної окислювально- відновної системи може бути система, що містить іони MnO_4^- та Mn^{2+} . Схема цього електрода має вигляд



Електродна реакція

О.

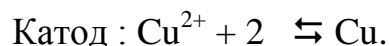
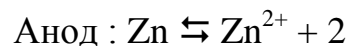
Потенціал електрода для такої системи обчислюють з урахуванням активностей усіх іонів у розчині

2.2. Гальванічні елементи

Гальванічний елемент – це електрохімічна система, в якій здійснюється електрична робота за рахунок перебігу хімічних реакцій. Він складається з двох електродів, що поєднані між собою металевим провідником і занурені у спільний електроліт або електроліти, які контактують один з одним.

У будь-якому гальванічному елементі на негативно зарядженому електроді (аноді) відбувається процес окислення, що супроводжується втратою електронів, на позитивно зарядженому електроді (катоді) – процес відновлення, пов'язаний з приєднанням електронів.

У мідно - цинковому гальванічному елементі Даніеля – Якобі цинковий електрод ($E^\circ = - 0,76 \text{ В}$) є анодом, а мідний – катодом ($E^\circ = + 0,337 \text{ В}$). На електродах відбуваються наступні процеси :



Електрони від анода у зовнішньому колі (по металевому провіднику) переходять до катода.

Схему електрохімічного елемента записують у вигляді :

Ліворуч знаходиться електрод, що має більш негативний заряд, праворуч – електрод, заряджений більш позитивно. Вертикальні риси у схемі запису відображають фізичні поверхні розділу у гетерогенній системі – тверді електроди відокремлюються вертикальними рисками від рідких розчинів електролітів, у які вони занурені, а розчини електролітів відокремлюються між собою двома вертикальними рисками. Електричною характеристикою гальванічного елемента є електрорушійна сила (E), що дорівнює алгебраїчній сумі електродних потенціалів ($\varphi_{\text{к}}$, $\varphi_{\text{а}}$), контактного ($\varphi_{\text{конт}}$), який виникає у

випадку безпосереднього контакту двох різних металів, та дифузійного ($\varphi_{\text{диф.}}$), що утворюється на межі розділу двох рідких фаз, які входять до складу електрохімічного елемента (у випадку їх безпосереднього контакту) :

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} + \varphi_{\text{конт.}} + \varphi_{\text{диф.}} . \quad (2.8)$$

Якщо електроди поєднані у зовнішньому колі за допомогою металевого провідника, електрорушійна сила - Е.Р.С. - такого кола дорівнює нулю, і тому складову $\varphi_{\text{конт.}}$ можна виключити з розрахунку Е.Р.С. гальванічного елемента. Для зменшення $\varphi_{\text{диф.}}$ або його усунення контакт між електролітами забезпечують за допомогою електролітичного ключа, який виготовляють у вигляді скляної трубки з пористим носієм і заповнюють насиченим розчином сильного електроліту (KCl , KNO_3 , NH_4NO_3), у якому іони мають практично однакові рухомості. У такому випадку можна вважати, що $\varphi_{\text{диф.}} = 0$, і Е.Р.С гальванічного елемента дорівнює

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} . \quad (2.9)$$

Потенціал кожного електрода розраховують залежно від його природи, електродної реакції, складу електроліту і температури за наведеними вище формулами.

2.3. Типи гальванічних елементів

Залежно від природи та властивостей електродів, з яких складається гальванічний елемент, складу розчинів розрізняють *хімічні* і *концентраційні* електрохімічні елементи.

Хімічні гальванічні елементи складаються з двох електродів, що мають різну хімічну природу. Джерелом електричної енергії є сумарна окислювально-відновна хімічна реакція, що відбувається у електрохімічному елементі. Розрізняють прості і складні хімічні елементи.

Прості хімічні елементи складаються з двох різних електродів, один з яких є оборотним за катіоном, а другий – за аніоном і кожен з них знаходиться в окремому розчині, або обидва занурені в один розчин електроліту.

Прикладом простого хімічного елемента є стандартний (нормальний) елемент Вестона, який відповідає схемі

Кадмієвий електрод є анодом, оборотним відносно катіонів Cd^{2+} :

Катод є оборотним за аніоном:

Сумарна окислювально- відновна реакція в гальванічному елементі:

Електродні потенціали:

Е.Р.С. елемента визначається за рівняннями:

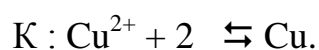
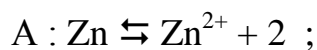
Якщо розчин CdSO_4 є насиченим, добуток активностей іонів у розчині є сталою величиною, і Е.Р.С. елемента Вестона тримається постійною на протязі тривалого часу і при $T=298 \text{ K}$ $E = 1,01807 \text{ В}$. Це дозволяє використовувати елемент Вестона у якості вбудованого пристрою в електротехнічних приладах для їх налаштування.

Складні хімічні гальванічні елементи складаються з двох різних за природою електродів, коли обидва електроди є зворотними за катіоном або обидва - за аніоном і занурені у різні електроліти або один спільний електроліт.

Прикладом складного хімічного гальванічного елемента з *двома різними електролітами* є гальванічний елемент Даніеля-Якобі.

Схема гальванічного елемента

Електродні процеси



Сумарна окислювально-відновна реакція

Електродні потенціали:

Електрорушійна сила гальванічного елемента Даніеля-Якобі



У складних хімічних елементах з *одним електролітом* на обох електродах відбуваються реакції за участю аніона електроліту. При цьому один електрод може бути газовим, а другий – електродом другого роду. Прикладом подібного гальванічного елемента є система :

Електродні реакції:

;

Сумарна реакція в елементі

Електродні потенціали

— ,

Електрорушійна сила

У цьому елементі Е.Р.С. не залежить від концентрації електроліту (KCl) і дорівнює стандартній $E^0 = 1,36 - 0,268 = 1,092 \text{ В}$.

Хімічні гальванічні елементи з одним електролітом широко використовуються у фізико-хімічних дослідженнях.

Концентраційні гальванічні елементи складаються з двох однакових за своєю хімічною природою електродів, але розрізняються за активністю одного або кількох учасників електродних реакцій. При цьому електричну енергію отримують за рахунок вирівнювання концентрацій речовин в обох напівелементах. Концентраційні елементи можуть бути з *перенесенням* або *без перенесення*.

Концентраційні елементи *без перенесення* можуть складатися:

- а) з двох електродів, однакових за хімічною природою, що знаходяться у різних за активностями електролітах;
- б) з однакових за природою електродів (амальгамних), що відрізняються за активністю металу в амальгамі. Обидва електроди знаходяться у спільному електроліті;
- в) з газових електродів, однакових за хімічною природою і занурених у спільний електроліт, але з різним тиском газу на електродах.

Прикладом *концентраційного кола без перенесення з двома електролітами* різної концентрації є елемент:



Це коло складається з двох хімічних напівелементів, які відрізняються активністю розчинів електролітів.

Реакція у лівому напівелементі :

Реакція у правому напівелементі :

Сумарна реакція у концентраційному елементі без перенесення

де a' та a'' - середні іонні активності у двох частинах елемента.

Електродні потенціали ($T = 298 \text{ K}$)

Таким чином, сумарний процес у елементі полягає у збільшенні активності електроліту (a'') у лівому напівелементі і зменшенні активності електроліту (a') у правому напівелементі. Процес є самочинним, тому що самочинне перенесення речовини завжди відбувається від більш високої концентрації до нижчої. Електрична енергія у даному елементі отримується за рахунок вирівнювання концентрацій в обох частинах елемента.

Електрорушійна сила такого концентраційного гальванічного елемента:

$$- \quad - ,$$

де $E_{\text{П}}$ та $E_{\text{Л}}$ – ЕРС правого та лівого напівелементів.

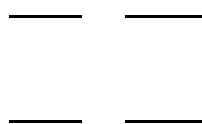
Прикладом амальгамного *концентраційного кола з одним електролітом* може бути елемент:

Електродні процеси:

Сумарна реакція в елементі

Е.Р.С. цього елемента отримують за рахунок вирівнювання активності кадмію в обох амальгамах ($a_2 > a_1$).

Рівняння для розрахунку електродних потенціалів цього елемента



Електрорушійна сила елемента



Прикладом газового концентраційного елемента може бути система



Електродні процеси в елементі



Сумарна реакція

Е.Р.С. газового концентраційного елемента без перенесення отримують за рахунок вирівнювання тиску водню на обох електродах ($p_2 > p_1$).

Електродні потенціали цього елемента ($T = 298 \text{ K}$)

Е.Р.С. : — .

Концентраційними елементами (колами) з перенесенням є гальванічні елементи з однаковими електродами і двома однаковими за природою, але різними за концентраціями розчинів електролітів, причому між розчинами є безпосередня поверхня контакту.

Прикладом концентраційного кола з перенесенням є система

$$\varphi_{(-)} \quad a'' \quad \varphi_{\text{диф.}} \quad a' \quad \varphi_{(+)}$$

На межі розчинів двох однакових електролітів різних концентрацій виникає так званий дифузійний потенціал $\varphi_{\text{диф}}$. Його виникнення обумовлено різною рухомістю катіона та аніона внаслідок їхньої дифузії з більш концентрованого розчину у розчин меншої концентрації. Іон NO_3^- має більшу рухомість, ніж іон Ag^+ . Тому спочатку іони NO_3^- дифундують крізь поверхню розділу розчинів і, у більшій кількості, порівняно до катіонів Ag^+ . Внаслідок цього виникає стрибок потенціалу; більш розбавлений розчин набуває негативного заряду, а більш концентрований – позитивного заряду. Це гальмує подальший перехід іонів NO_3^- через поверхню розділу розчинів, і надалі катіони та аніони дифундують з однаковими швидкостями при збереженні стрибка потенціалу. Таким чином, дифузійний потенціал є нерівноважним потенціалом, що виникає внаслідок перенесення іонів через межу розділу. Для зменшення дифузійного потенціалу або його усунення на межі двох розчинів використовують солевий місток, наповнений концентрованим розчином KCl або NH_4NO_3 . У кожному з цих електролітів рухомості катіонів та аніонів близькі за значеннями.

Електродні потенціали



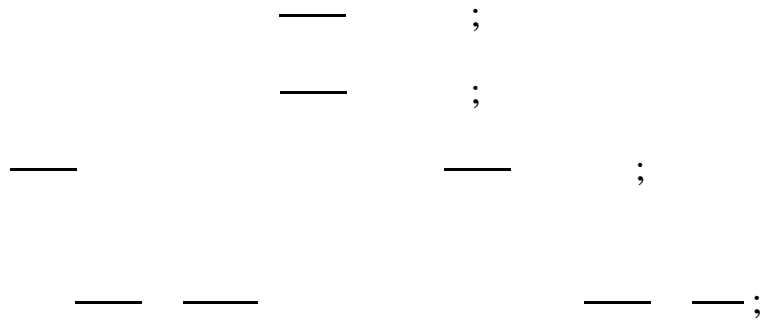
Е.Р.С. : — — .

2.3.1. Рішення типових задач

Задача 1. За стандартними електродними потенціалами міді та цинку розрахувати Е.Р.С. елемента, що складається з напівелементів



Рішення. Е.Р.С. елемента розраховуємо за рівнянням
Значення стандартних електродних потенціалів беремо з таблиці Д.2.



$$E = 1,135 \text{ В.}$$

Задача 2. Е.Р.С. кола $E = 0,309 \text{ В.}$ дорівнює $0,309 \text{ В.}$
Визначити активність іона нікелю, якщо активність іонів гідрогену дорівнює 1 г-іон/л

Рішення. Оскільки концентрація іонів гідрогену дорівнює 1 г-іон/л , потенціал водневого електрода дорівнює нулю. Тоді рівняння для розрахунку Е.Р.С. елемента має вигляд

$$\text{За таблицею Д.1} \quad E^{\circ} = - 0,25 \text{ В.}$$

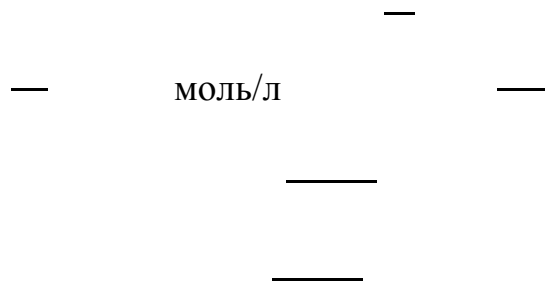
$$\text{---} \quad \text{---} \quad , \quad \text{---} = - 2,03.$$

Задача 3. Цинкова пластина занурена в $0,1 \text{ Н}$ розчин сульфату цинку при 298 К . Розрахувати, як зміниться електродний потенціал цинку за зміни концентрації електроліту до $0,01 \text{ Н}$, якщо середні коефіцієнти активності для більшої та меншої концентрацій відповідно дорівнюють $0,2$ та $0,48$.

Рішення. За рівнянням Нернста

$$\text{---} \quad , \quad \text{---} .$$

Розрахуємо молярну концентрацію сульфату цинку



Зміна потенціалу становить:

Задача 4. Розрахувати ЕРС гальванічного елемента, в якому зворотно відбувається реакція за рівнянням

при тиску 1 атм і $T = 298 \text{ К}$. Активності іонів, що беруть участь у реакції, відповідно дорівнюють:

Рішення. Визначимо рівняння електродних реакцій. Для цього з рівняння реакції (I), що відбувається в гальванічному елементі, віднімаємо рівняння однієї з можливих електродних реакцій (II)

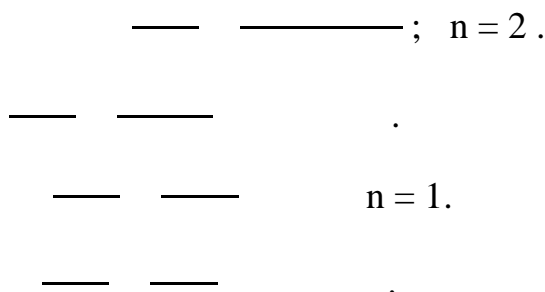
(I)

(II)

-

(

Розраховуємо потенціали електродів, виходячи з величини стандартних електродних потенціалів (табл. Д.2)



Е.Р.С. елемента

Задача 5. Розрахувати електродні потенціали та ЕРС гальванічного елемента

Скласти рівняння реакцій, що відбуваються на електродах при роботі гальванічного елемента, а також рівняння сумарної реакції. Вказати напрям струму в елементі.

Рішення. Виходячи з стандартних електродних потенціалів, вважаємо кадмій анодом (_____) На ньому відбувається процес окислення:

На мідному електроді, який має позитивний заряд, відбувається процес відновлення іонів міді :

Сумарне рівняння реакції, що відбувається в гальванічному елементі :

Електрони від кадмієвого електрода переходять до мідного у зовнішньому колі .

Електродні потенціали розраховуємо за рівнянням Нернста



Визначаємо Е.Р.С. гальванічного елемента

2.3.2. Задачі для самостійної роботи

1. Визначити Е.Р.С. кола – _____ при 25⁰ С.
Активності іонів у розчинах однакові.

2. Розрахувати потенціал цинкового електрода, зануреного у розчин солі цинку з концентрацією 0,001 мол-екв/л.

3. Е.Р.С. елемента _____ при 18⁰ С дорівнює 0,658 В. Визначити концентрацію іонів срібла у розчині, якщо стандартний потенціал каломельного електрода становить 0,336 В.

4. Е.Р.С. кола при 17°C становить $0,58\text{ В}$. Визначити концентрацію іонів гідрогену у розчині HCl . Стандартний потенціал каломельного електрода дорівнює $+0,2812\text{ В}$.

5. Визначити активність іонів кадмію у розчині ($C_{\text{M}} = 0,025\text{ моль/л}$), використовуючи для цього гальванічне коло, ЕРС якої при 20°C дорівнює $0,824\text{ В}$. Потенціал децимолярного каломельного електрода становить $+0,336\text{ В}$.

6. Розрахувати електродний потенціал у розчині з концентрацією $0,1\text{ моль/л}$ при 25°C , якщо середній іонний коефіцієнт активності електроліту дорівнює $\gamma_{\pm} = 0,77$.

7. Е.Р.С. елемента дорівнює $0,501\text{ В}$ при 25°C . Стандартний потенціал каломельного електрода $0,336\text{ В}$. Розрахувати рН розчину.

8. Е.Р.С. елемента – при 25°C дорівнює $0,339\text{ В}$. Визначити стандартний потенціал срібного електрода, якщо відомо, що потенціал децинормального каломельного електрода становить $0,336\text{ В}$, а середній іонний коефіцієнт активності AgNO_3 у $0,1\text{ Н}$ розчині дорівнює $0,77$.

9. Знайти Е.Р.С. кола при 25°C

10. Е.Р.С. кола дорівнює $0,018\text{ В}$ при 25°C . Розрахувати коефіцієнт активності більш концентрованого розчину; середній іонний коефіцієнт активності $0,05\text{ Н}$ розчину $\gamma_{\pm} = 0,15$.

11. Розрахувати Е.Р.С. гальванічного елемента при 25°C .

12. Визначити Е.Р.С. концентраційного елемента при 25°C .

13. Стандартний потенціал міді при 25°C дорівнює $0,337\text{ В}$. Визначити концентрацію іонів міді у розчині, за якої потенціал електрода дорівнює нулю (вважати, що активність іонів дорівнює їх концентрації).

14. Розрахувати Е.Р.С. елемента, що складається з олов'яного електрода, зануреного у розчин власної солі з активністю, та свинцевого

електрода, зануреного у розчин власної солі з активністю при 25°C . Скласти схему гальванічного елемента.

15. Е.Р.С. елемента дорівнює $0,885\text{ В}$ при 25°C . Знайти активність у розчині "х".

16. Е.Р.С. елемента при 25°C дорівнює $0,123\text{ В}$. Розрахувати коефіцієнт активності більш концентрованого розчину, якщо для $0,005\text{ М}$ розчину

17. Розрахувати Е.Р.С. елемента при 25°C , написати сумарне рівняння реакції

18. Скласти рівняння реакції, що відбувається в гальванічному елементі. Розрахувати електродні потенціали та ЕРС при 25°C .

19. Визначити потенціал водневого електрода при $T = 298\text{ К}$, $P = 10^5\text{ Па}$,
Записати схему водневого електрода.

20. Визначити потенціал каломельного електрода при 25°C , якщо $\varphi^0 = 0,336\text{ В}$. Записати схему електрода.

21. Розрахувати Е.Р.С. гальванічного елемента при 25°C . Коефіцієнт активності іонів міді та цинку у розчинах відповідно дорівнюють $0,21$ та $0,15$.

22. Написати рівняння реакцій та розрахувати електродні потенціали напівелементів :

1)

2)

23. Потенціал електрода дорівнює $0,2712\text{ В}$ при 298 К . Розрахувати стандартний потенціал мідного електрода.

24. Е.Р.С. елемента при 25°C дорівнює $0,2712\text{ В}$. Написати сумарну реакцію, що відбувається в елементі. Визначити потенціал срібного електрода, якщо потенціал каломельного електрода становить $0,281\text{ В}$.

25. Розрахувати активність іонів міді у розчині CuSO_4 , якщо Е.Р.С. гальванічного елемента, у якому відбувається реакція

, дорівнює 1,1 В. Молярність розчину $ZnSO_4$ дорівнює 0,01; коефіцієнт активності іонів цинку у розчині 0,39.

26. Розрахувати Е.Р.С. газового елемента та потенціал хлорного електрода при $25^{\circ}C$. Схема елемента

27. Визначити потенціал мідного електрода у розчині, що містить 1,6 г $CuSO_4$ у 200 см^3 розчину при $25^{\circ}C$.

28. Розрахувати потенціал срібного електрода, зануреного у розчин з концентрацією іонів срібла 0,02 г-іон/л при $25^{\circ}C$.

29. Розрахувати потенціал цинкового електрода у розчині, що містить 0,2 г $ZnSO_4$ у 150 см^3 розчину при $25^{\circ}C$.

30. Визначити Е.Р.С. та електродні потенціали елемента при $25^{\circ}C$. Написати рівняння сумарної реакції, що відбувається у гальванічному елементі.

Багатоваріантна задача для самостійної роботи

Розрахувати електродні потенціали і Е.Р.С. гальванічного елемента (табл. 2.1) при 298 К. Написати рівняння електродних реакцій та рівняння сумарної реакції, що відбувається в елементі, визначити тип елемента. Вказати напрям струму у зовнішньому колі.

2.4. Термодинаміка гальванічних елементів

Електрична енергія, що виробляється в гальванічному елементі, який працює зворотно з точки зору термодинаміки, дорівнює максимальній корисній роботі процесу, що відбувається у цьому елементі.

За умови $P, T = \text{const}$.

$$\Delta G = -nFE, \quad (2.10)$$

де E – електрорушійна сила (Е.Р.С.) гальванічного елемента.

Похідна від ΔG за температурою дорівнює

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -nFS, \quad (2.11)$$

$$\text{Тоді } \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{S}{nF}, \quad (2.12)$$

де S – температурний коефіцієнт Е.Р.С. гальванічного елемента за умови сталого тиску.

Варіанти завдань

Таблиця 2.1

Варіант	Елемент
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	

Якщо підставити в рівняння Гіббса-Гельмгольца значення

$$- \quad . \quad (2.13)$$

Теплота зворотного процесу дорівнює

$$\text{---} \quad (2.14)$$

Зв'язок ізобарно-ізотермічного потенціалу з константою рівноваги сумарної реакції, що відбувається в гальванічному елементі, встановлений рівнянням ізотерми Вант-Гоффа.

Окислювально-відновна реакція у загальному вигляді:

Рівняння ізотерми :

де K_a – константа рівноваги сумарної реакції; a_i – початкові активності реагентів.

Підставляємо значення --- через Е.Р.С. елемента :

Для стандартних умов : $E = E^0, a_i = 1$

$$\text{---} \quad (2.15)$$

2.4.1. Рішення типових задач

Задача 1. Е.Р.С. елемента Даніеля-Якобі при 15^0C дорівнює $1,09337\text{ В}$, а

— --- Визначити зміну ентальпії реакції, зміну ентропії реакції, що відбувається в гальванічному елементі.

Рішення. У гальванічному елементі Даніеля-Якобі відбувається реакція

Тепловий ефект реакції розрахуємо за рівнянням

Зміну ентропії реакції знаходимо за рівнянням

Задача 2. Визначити стандартне значення Е.Р.С. гальванічного елемента при 298 К і константу рівноваги реакції _____, що відбувається у цьому елементі, якщо _____

Рішення. Схема гальванічного елемента _____
 . Значення стандартної Е.Р.С.: _____

Константу рівноваги реакції розрахуємо за рівнянням _____

$$\frac{\Delta G^0_T}{RT} = -nE^0$$

Задача 3. Е.Р.С. елемента, що працює за рахунок перебігу реакції $Zn + Hg_2SO_4 \rightleftharpoons ZnSO_4 + 2Hg$, залежить від температури згідно з рівнянням $E = 1,4328 - 0,00199 (T - 298)$. Для вказаної реакції визначити ΔG^0_T , ΔH^0_T , Q_T при 298 К.

Рішення. Зміну вільної енергії системи визначаємо за рівнянням _____

При 298К $E = 1,4328$ В. Тоді _____ = -276510,34 Дж.

Для розрахунку теплового ефекту реакції визначимо _____ :

$$\Delta S_T = \frac{\Delta H^0_T - \Delta G^0_T}{T}$$

Теплота процесу: $Q_T = T \cdot \Delta S_T$.

Зміну ентропії реакції розрахуємо за формулою : _____

Тоді $Q_T = 298 \cdot (- 384,04) = - 114443,92$ Дж.

2.4.2. Задачі для самостійної роботи

1. Розрахувати корисну роботу гальванічного елемента, якщо Е.Р.С. цього елемента дорівнює 0,309 В.
2. Розрахувати ізобарно-ізотермічний потенціал реакції, що відбувається в гальванічному елементі, якщо Е.Р.С. елемента при 298 К становить 0,362 В. Написати рівняння сумарної реакції. Чи буде вона відбуватися самочинно?
3. Е.Р.С. елемента при 298 К дорівнює 0,675 В, а температурний коефіцієнт Е.Р.С. елемента становить $-6,5 \cdot 10^{-4}$ В/К. Напишіть рівняння реакції, що відбувається в елементі; розрахуйте ΔG , ΔH , ΔS при 298 К.
4. Скласти схему гальванічного елемента, що складається з Al та Cu електродів, занурених у розчини власних солей. Написати рівняння сумарної реакції і розрахувати ΔG реакції, якщо концентрація солі алюмінію 0,01 М, а солі міді 1М. Чи буде така реакція відбуватися самочинно?
5. Розрахувати тепловий ефект реакції $AB_2 + D = A + DB_2$, якщо Е.Р.С. елемента, що працює за рахунок цієї реакції, дорівнює 0,85 при 298 К, а температурний коефіцієнт Е.Р.С. становить $(-5 \cdot 10^{-4})$ В/К.
6. Середній тепловий ефект реакції $A + B^+ = A^+ + B$ дорівнює (- 125 кДж), Е.Р.С. елемента, що працює за рахунок цієї реакції при 25⁰С становить 0,49 В, а при 20⁰ С дорівнює 0,5 В. Знайти зміну ентропії системи при перебігу реакції.
7. Користуючись стандартними електродними потенціалами елемента, написати рівняння сумарної реакції і розрахувати при 273 К зміну ентальпії та кількість теплоти, що виділяється при зворотному перебігу реакції в гальванічному елементі, а також стандартну Е.Р.С., якщо при 273 К $E = 1,125$ В, а —
8. Е.Р.С. гальванічного елемента, що працює за рахунок реакції, дорівнює 0,188 В при 25⁰ С, а —
Визначити тепловий ефект і константу рівноваги цієї реакції. Скласти схему гальванічного елемента.

9. Визначити константу рівноваги реакції, що відбувається в елементі при 25⁰ С. Написати рівняння сумарної реакції в гальванічному елементі

10. Е.Р.С. елемента, що працює за рахунок реакції $\text{Ag}^+ + \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{AgCl} + \text{Hg}$ при 25⁰С дорівнює 0,0455 В, а при 20⁰ С становить 0,0421 В. Визначити ΔG , ΔH та Q при 25⁰ С.

11. Розрахуйте константи рівноваги реакцій:

1)

2) 2 на основі стандартних електродних потенціалів.

12. Для гальванічного елемента, в якому відбувається реакція — визначити при 298 К — , якщо відома залежність Е.Р.С. від температури:

$$E = 0,2224 - 645 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 298) - 3,284 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 298)^2.$$

13. Е.Р.С. кола при 18⁰ С дорівнює 1,1 В. Знайти максимальну роботу цього елемента. Визначити, чи буде дана реакція відбуватися самочинно. Підтвердити висновок розрахунками.

14. Е.Р.С. елемента при 25⁰ С дорівнює 0,0456 В, а — = 3,38 · 10⁻⁴ В/К. Визначити зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу, ентропії та ентальпії реакції, що відбувається в гальванічному елементі.

15. При 25⁰ С тепловий ефект реакції дорівнює 94927,8 Дж. Температурний коефіцієнт Е.Р.С. елемента дорівнює 1,45В/К. Розрахувати Е.Р.С. елемента та зміну ентропії системи при перебігу реакції за стандартних умов. На основі розрахунків визначити, чи відбувається така реакція самочинно.

16. Е.Р.С. елемента, що працює за рахунок реакції залежить від температури згідно з рівнянням: $E = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 298) - 3,45 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 298)^2$. Визначити тепловий ефект реакції за стандартних умов.

17. Розрахувати ΔG , ΔH , Q при 25⁰С для реакції, що відбувається в нормальному елементі Вестона, якщо його Е.Р.С. залежить від температури за рівнянням: $E = 1,0183 - 0,0406 \cdot (T - 298)$.

18. Для кола скласти рівняння сумарної реакції і визначити константу рівноваги за стандартної температури.

19. Розрахувати константу рівноваги реакції $\text{Cd}_{\text{ТВ}} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu}_{\text{ТВ}} + \text{CdSO}_4$. Визначити максимальну корисну роботу елемента, у якому відбувається така реакція ($T = 298 \text{ K}$).

20. При 18°C константа рівноваги реакції $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$ дорівнює 7,03. Визначити Е.Р.С. кола

21. Визначити Е.Р.С. кола при 25°C

Вказати анод і катод, написати рівняння електродних реакцій та рівняння сумарної реакції в гальванічному елементі, розрахувати ΔG процесу і визначити напрям струму у зовнішньому колі.

22. Е.Р.С. гальванічного елемента, що працює на основі реакції залежить від температури за рівнянням $E = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 298) - 3,45 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 298)^2$. Визначити для реакції ΔG , ΔH , ΔS та Q при температурі 320 K .

23. Е.Р.С. гальванічного елемента при 273 K дорівнює $0,792 \text{ В}$, а при 300 K становить $0,7943 \text{ В}$. Розрахувати константу рівноваги і теплоту реакції, що відбувається в гальванічному елементі.

24. Е.Р.С. концентраційного елемента при 298 K дорівнює $0,071 \text{ В}$, а температурний коефіцієнт Е.Р.С. становить $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$. Визначити корисну роботу елемента та зміну ентропії системи при перебігу реакції при 298 K .

25. Тепловий ефект реакції, що відбувається в гальванічному елементі дорівнює $(-105,4) \text{ кДж}$. Е.Р.С. цього елемента при 298 K дорівнює $0,49 \text{ В}$. Визначити Е.Р.С. елемента при 280 K .

Багатоваріантна задача для самостійної роботи

1. Скласти схему гальванічного елемента, в якому самочинно відбувається хімічна реакція А. Визначити його тип.
2. Розрахувати стандартне значення Е.Р.С. гальванічного елемента при 298 K на основі значень стандартних електродних потенціалів.
3. Визначити ΔG_T , ΔH_T , ΔS_T , Q_T та K_a при температурі T . Вихідні дані для розрахунків наведені у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Вихідні дані для багатоваріантної задачі

№ вар.	Хімічна реакція А	— в/к	Т, К
1		-1,38	300
2		0,94	300
3		-6,5	300
4		-4,06	300
5		-8,2	300
6		-6,4	300
7		-4,8	320
8		-6,94	303
9		4,29	300
10		1,85	300
11		-4,8	300
12		3,85	300
13		6,37	293
14		1,45	300
15		-1,86	300
16		-4,8	300
17		-4,02	300
18		-6,5	300
19		-0,406	300
20		-4,8	300
21		-6,5	300
22		-1,38	298
23		-1,19	300
24		-6,5	298
25		-0,406	298
26		-4,8	320
27		-4,02	273
28		-4,8	293
29		-1,86	293
30		-1,45	293

2.5. Електроліз

2.5.1. Електродні процеси при електролізі

Процес, у якому хімічні реакції відбуваються під впливом електричного струму, називається електролізом. Цей процес є окисно-відновним. Хімічні перетворення можуть бути різними залежно від складу електроліту та матеріалу електродів. Електрохімічний процес є різновидом гетерогенного процесу, тому що відбувається на межі двох фаз: метал - розчин електроліту.

Під час проходження електричного струму через розчини електролітів на електродах може відбуватися виділення металів, неметалів, оксидів. Ці процеси широко використовують в електрометалургії, хімічній промисловості, гальванотехніці, електрохімічних методах аналізу сировини і продуктів виробництва.

Електрохімічна реакція відбувається у електролітичній комірці, що складається з розчину електроліту (іонний провідник), у який занурені два електрода (електронні провідники). Електрод, приєднаний до позитивного полюса джерела напруги (струму), називається анодом, а приєднаний до негативного полюса – катодом. Електролітична комірка – це пристрій, який дозволяє провести окисно-відновну реакцію зі збільшенням енергії Гіббса (вимушений процес) за рахунок електричної роботи, отриманої від зовнішнього джерела напруги. При цьому процес передачі електронів від відновника (1) до окислювача (2) розділений у просторі: на аноді відновник (1) віддає електрони і окислюється; на катоді окислювач (2) отримує електрони і відновлюється. Схема процесів на електродах під час електролізу:

На аноді ;

.

Сумарна реакція ,

де O_i – окислена форма речовини (від oxidation – окислення);

R_i - відновлена форма речовини (від reduction – відновлення).

Отже, позитивний електрод (анод) завжди виконує роль окислювача, а негативний електрод (катод) є відновником. Під час проходження електричного струму через розчин електроліту катіони (позитивно заряджені іони) рухаються до катода, а аніони (негативно заряджені іони) рухаються до анода. Нейтральні атоми і групи атомів виділяються з розчину або вступають

у взаємодію між собою і утворюють так звані вторинні продукти електролізу.

При розгляді механізму електролізу треба враховувати, що крім іонів електроліту у водному розчині присутні іони H^+ та OH^- , що утворюються при дисоціації молекул води. Ці іони також рухаються до електродів : H^+ - до катода, OH^- - до анода. Таким чином, на катоді одночасно можуть розряджатися два іони – катіон електроліту (найчастіше іон металу) та іон H^+ . Першочерговість відновлення іонів (метал або H^+) залежить від їх стандартних електродних потенціалів, а також від концентрації іонів і у деяких випадках – від матеріалу електрода. Загалом, чим легше метал віддає електрони, тим більш негативним є його електродний потенціал, тим важче його іони відновлюються на катоді. Тому за інших однакових умов найлегше відновлюються іони золота та інших малоактивних металів, найважче – іони лужних та лужноземельних металів. Таким чином, при електролізі розчинів солей міді, ртуті та ін. на катоді відновлюються іони металів, а при електролізі розчинів водних солей лужних, лужноземельних металів та алюмінію на катоді відновлюються іони H^+ . Інший порядок відновлення спостерігається, коли електролізу піддають водні розчини солей менш активних металів – цинку, заліза, нікелю та інших. Хоча теоретично на катоді мають відновлюватися іони H^+ , на практиці відбувається відновлення іонів металу. Це протиріччя пояснюється незначною концентрацією іонів H^+ порівняно до концентрації іонів металу і особливим впливом матеріалу електродів, що перешкоджає розряду іонів H^+ . Якщо у розчині присутня суміш іонів : Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , то послідовність відновлення катіонів металів на катоді визначається їх стандартними електродними потенціалами :

. На катоді першим відновлюється катіон, стандартний потенціал якого більше. Отже, порядок відновлення вказаних іонів наступний: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} . Це дає можливість електролітично розділяти ці метали.

Розглянемо докладніше анодні процеси. До анода рухаються аніони електроліту та гідроксильні іони (OH^-). Якщо негативні іони не містять кисню (наприклад, Cl^- , Br^- , S^{2-}), то на аноді розряджаються саме ці аніони, а не гідроксильні. Тоді на аноді відбувається виділення хлору, бромоводню, сірки.

Якщо розчин містить суміш іонів Cl^- , Br^- , I^- , окислення цих іонів на аноді відбувається у порядку, який визначається їх електродними потенціалами:

; Спочатку

окислюються іони, потенціал яких нижче. Отже, відновлення іонів відбувається у послідовності: I^- , Br^- , Cl^- . Якщо ж аніони містять кисень (іони SO_4^{2-} , NO_3^- та інші), на аноді відбувається розрядження іонів гідроксиду і виділяється кисень згідно з рівнянням:

При розрядженні іонів гідроксиду з води біля анода накопичуються іони H^+ , і за рахунок цього у електродному прошарку знижується рН розчину.

Розглянемо кілька типових випадків електролізу водних розчинів солей металів з інертними електродами (Pt).

Схема електролізу водного розчину CuCl_2 (у розчині іони Cu^{2+} , Cl^- , H^+ , OH^-)

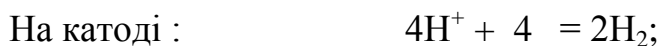


Схема електролізу водного розчину CuSO_4 (у розчині іони Cu^{2+} , SO_4^{2-} , H^+ , OH^-)



Біля анода в процесі електролізу у розчині накопичується надлишок іонів H^+ , еквівалентний до кількості іонів гідроксиду, що окислюються на електроді. Також до анода рухаються негативно заряджені іони SO_4^{2-} і накопичуються біля нього, утворюючи розчин сірчаної кислоти.

Схема електролізу водних розчинів Na_2SO_4 (у розчині іони Na^+ , SO_4^{2-} , H^+ , OH^-), KNO_3 (у розчині іони K^+ , NO_3^- , H^+ , OH^-):

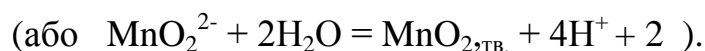
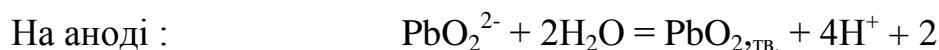


На електродах виділяються гази (на катоді – водень, на аноді – кисень); біля катода утворюються розчини лугів (NaOH , KOH), біля анода - розчини кислот (H_2SO_4 , HNO_3).

Схема електролізу водного розчину NaCl (у розчині іони Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^-)



Дещо відрізняються анодні процеси при електролізі водних розчинів сполук, що містять іони PbO_2^{2-} (або MnO_2^{2-}):



Якщо ж електроди виготовлені не з інертного матеріалу, а з металу, іони якого присутні у водному розчині електроліту, на електродах відбуваються інші процеси. Наприклад, при електролізі водного розчину CuCl_2 з мідними електродами:



Таким чином, на аноді іони міді переходять з електрода у розчин, тому що потенціал окислення іонів міді нижчий за потенціал окислення іонів Cl^- ; на катоді іони міді виділяються з розчину на електроді; загальна ж кількість електроліту у розчині не змінюється.

2.5.2. Поляризація та перенапряга на електродах

Електродні реакції, що відбуваються в електролітичній комірці, вимагають накладення певної зовнішньої напруги, за якої починається процес безперервного електролітичного розкладення речовини у розчині за даних умов. Ця різниця потенціалів називається **потенціалом розкладення речовини**.

$$E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}} = E_{\text{розк.}}, \quad (2.16)$$

де $E_{\text{катод}}$ та $E_{\text{анод}}$ відповідно потенціали катода та анода, що необхідні для виділення речовин на катоді та аноді, В.

У випадку відсутності зовнішньої напруги в електрохімічній системі встановлюються рівноважні електродні потенціали, які розраховують за рівнянням Нернста (2.1).

При проходженні електричного струму через розчин електроліту потенціали електродів відрізняються від рівноважних: потенціал анода збільшується, а потенціал катода зменшується. *Відхилення потенціалів електродів від рівноважних значень при проходженні електричного струму через електрохімічну систему, називається **поляризацією** електродів.*

$$E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}} = E_{\text{розк.}} + \eta_{\text{катод}} - \eta_{\text{анод}}, \quad (2.17)$$

(2.18)

де $\varphi_{\text{катод}}$ та $\varphi_{\text{анод}}$ - рівноважні потенціали катода та анода відповідно, В;
 $\eta_{\text{катод}}$ - *перенапруга* на катоді і аноді відповідно, В.

Загальною причиною поляризації є уповільнення окремих стадій електродного процесу, який є складною гетерогенною реакцією. Кожен з електродних процесів можна розглядати як низку послідовних стадій:

- дифузії реагентів до поверхні електрода;
- електрохімічне перетворення;
- дифузії продуктів електролізу від поверхні електродів.

Якби усі стадії процесу відбувалися миттєво, проходження електричного струму через розчин не змінювало б рівноважні потенціали електродів. На практиці при електролізі деякі стадії гальмують електродний процес, і потенціали електродів відхиляються від рівноважних.

Типи поляризації:

1. Електрохімічна поляризація, що обумовлена зміною потенціалу електрода внаслідок виділення на ньому продуктів електролізу.
2. Концентраційна поляризація, що обумовлена зменшенням концентрації іонів в електродному прошарку порівняно до їх концентрації у всьому об'ємі розчину.
3. Хімічна поляризація, що пов'язана з додатковим потенціалом, який потрібно прикласти до електродів, щоб процес розпочався.

Враховуючи поляризацію електродів, потенціал розкладення речовини розраховуємо за рівнянням:

$$E_p = \dots \quad [2.19]$$

Величина перенапруги залежить від матеріалу електродів, його поверхні, щільності струму, агрегатного стану продуктів електролізу, температури розчину та інших чинників. На практиці спостерігається збільшення фактичного потенціалу розкладення речовини порівняно до обчисленого за рівноважними значеннями електродних потенціалів $\varphi_{\text{катод}}$ і, відповідно – збільшення витрат енергії на проведення електролізу. Перенапруга при катодному виділенні більшості металів є незначною, однак для заліза при виділенні з 1н розчину його сульфату при 298 К перенапруга $\eta_{\text{катод}} = 0,24$ В, для нікелю $\eta_{\text{катод}} = 0,23$ В, для кобальту $\eta_{\text{катод}} = 0,28$ В, але швидко зменшується з

підвищенням температури. На відміну від металів перенапряга при виділенні газів є значною (табл.2.3), навіть за незначної щільності струму на електроді.

Таблиця 2.3

Наближені значення перенапряги водню та кисню, що відповідають початку виділення бульбашок газів

Метал електрода	В	В	Метал електрода	В	В
Pt	0	0,25	Cu	0,23	-
Pd	0	0,43	Cd	0,48	0,43
Au	0,02	0,53	Sn	0,53	-
Fe	0,08	0,25	Pb	0,64	0,31
Ag	0,15	0,41	Zn	0,70	-
Ni	0,21	0,21	Hg	0,78	-

Явище перенапряги має не тільки теоретичне, але й практичне значення, а особливо при виділенні водню. Так, катодне відновлення таких металів, як залізо, свинець, цинк відбувається при електролізі солей цих металів завдяки тому, що перенапряга катода при електролізі цих розчинів значно менша, ніж перенапряга водню на цих металах, особливо за високої щільності струму. Тому потенціал виділення водню перевищує потенціал відновлення цих металів.

Поляризацію можна значно зменшити за допомогою різних заходів, тобто здійснити *деполяризацію*. Концентраційну поляризацію зменшують значною мірою, застосовуючи інтенсивне перемішування розчину. Але повного уникнення її досягнути неможливо внаслідок утворення на електродах дифузійного шару. Хімічну поляризацію можна зменшити додаванням до розчину сполук, що взаємодіють з речовинами, які її обумовлюють. Наприклад, для зменшення поляризації, що обумовлена виділенням водню, деполяризаторами можуть бути різні окислювачі. Для зменшення поляризації, що утворюється при виділенні на аноді кисню, в якості деполяризаторів використовують відповідні відновники.

2.5.3. Закони електролізу

Масу речовини, яка відновлюється на катоді або окислюється на аноді, визначають за **першим** законом Фарадея :

$$\text{-----} \quad (2.20)$$

де Q – кількість електрики, що пропущена через розчин електроліту, кулон;

M - молярна маса речовини, г/моль;

- вихід за струмом, %;

- кількість електронів, що беруть участь в електродній реакції;

$F = 95600$ кулон/моль-екв., число Фарадея.

Враховуючи, що

$$Q = \text{-----}$$

$$(2.21)$$

де I - сила струму, А;

t – час електролізу, С.

Величина $M/$ - це хімічний еквівалент елемента в окислювально-відновній реакції, г/моль-екв;

— – електрохімічний еквівалент; він показує, яка маса речовини відновлюється або окислюється на електроді при проходженні через розчин 96500 кулон електрики.

Другий закон Фарадея характеризує вплив природи іонів на масу речовини, що виділяється на електроді. Він встановлює, що при проходженні через розчин однакової кількості електрики маси речовин, що вступають в електродні реакції, прямо пропорційні до їх хімічних еквівалентів, причому для виділення одного моль-еквівалента будь-якої речовини потрібно пропустити $F = 96495,6$ кулон електрики :

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (2.22)$$

де m_1 та m_2 – відповідно маси речовин, що відновлюються на катоді та окислюються на аноді, г;

$M_{e,1}$ та $M_{e,2}$ – відповідно молярні маси хімічних еквівалентів речовин, що виділяються на катоді і аноді, г/моль-екв.

При практичному проведенні електролізу дійсні витрати електрики внаслідок перебігу різних побічних процесів зазвичай перевищують кількість електрики, що розрахована за законом Фарадея. Відношення маси практично

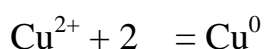
виділеної речовини ($m_{\text{пр.}}$) до маси речовини, розрахованої за законом Фарадея ($m_{\text{теор.}}$), називається виходом за струмом і розраховується за формулою ($y\%$):

$$\text{—————} \quad (2.23)$$

2.5.4. Рішення типових задач

Задача 1. Розрахувати масу міді, яка виділиться на катоді при пропусканні через розчин мідного купоросу струму силою 4А протягом 18 хвилин.

Рішення. Масу міді, що виділяється на електроді за реакцією



розраховуємо за законом Фарадея (2.21):

$$\text{—————},$$

де $t = 18$ хвилин $= 1080$ С; $M_{\text{Cu}} = 63,55$ г/моль; $n = 2$ електрона;
приймаємо $\eta = 100\%$ (тому що в задачі вихід за струмом не вказаний);
 $F = 96599$ кулон/моль-екв.

Задача 2. Для електрогравіметричного визначення міді наважку сплаву масою 0,6578 г розчинили та через одержаний розчин упродовж 20 хвилин пропускали струм силою 0,2 А, внаслідок чого на катоді кількісно виділилася мідь. Вихід за струмом становить 80%. Визначити масову частку (%) міді в сплаві.

Рішення. Згідно з законом Фарадея (2.21) масу міді визначаємо за формулою:

$$\text{—————},$$

де $t = 20 \cdot 60 = 1200$ С, $M_{\text{Cu}} = 63,55$ г/моль.

Реакція на катоді: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{\text{ТВ}}$.

Масову частку міді у сплаві розраховуємо за формулою:

$$\text{—————} \quad \text{—————}$$

Задача 3. Струм, проходячи через розчин кислоти, виділяє за 6 хвилин 120 см^3 водню ($T = 290\text{K}$, $P = 742 \text{ мм. рт. ст.}$). Обчислити величину струму.

Рішення. Обчислимо масу виділеного водню за рівнянням Меделєєва-Клапейрона:

$$= 2 \text{ г/моль}; \quad R = 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$
$$P = \text{—}$$

Величину струму обчислюємо за законом Фарадея:

$$\text{—}$$

Задача 4. Розрахувати катодну щільність струму на сітці, згорнутій у вигляді циліндру заввишки 5 см і діаметром 3 см при електролізі струмом силою 0,4 А.

Рішення. Обчислюємо площу поверхні сітки:

Оскільки метал осідає на внутрішній і зовнішній поверхні сітки

Визначаємо щільність струму

$$\text{—}$$

Задача 5. Концентрація іонів кадмію та цинку в розчині дорівнює $0,1 \text{ г-іон/л}$. Визначити потенціал катода (відносно насиченого каломельного електрода), при якому можна провести електролітичне розділення цих іонів.

Рішення. З довідкових таблиць беремо значення стандартних електродних потенціалів :

;

Умовою повного осадження кадмію є зменшення концентрації його іонів у розчині до рівня 10^{-6} г-іон/л. Розраховуємо потенціал катода для електролітичного осадження кадмію за рівнянням Нернста (2.4):

Розраховуємо потенціал катода для електролітичного осадження цинку: (вважаємо, що _____):

Потенціал катода для осадження кадмію та цинку визначений відносно стандартного водневого електроду. Якщо електроліз ведуть з насиченим каломельним електродом (анодом), потенціал катода для відновлення кадмію розраховуємо за формулою:

$$= - 0,58 - 0,242 ; E = - 0,822 \text{ В.}$$

Потенціал електролітичного осадження цинку відносно насиченого каломельного електрода :

$$E = - 0,79 - 0,242 = - 1,032 \text{ В.}$$

Таким чином, для кількісного осадження кадмію (з насиченим каломельним електродом в якості анода) треба підтримувати потенціал розкладення на комірці на рівні від -0,822 до -1,032 В.

Після осадження кадмію визначають масу катода з осадом, знову занурюють у розчин і осаджують цинк при $E_p \square - 1,032 \text{ В.}$

Задача 6. Струм йде послідовно через декілька водних розчинів: AgNO_3 , CuSO_4 , KI . Визначити масу міді, йоду, які виділяться на електродах, якщо маса виділеного срібла дорівнює 0,1079 г.

Рішення. При проходженні однакового струму через розчини різних електролітів кількість речовин, що виділяються на електродах, пропорційна до їх хімічних еквівалентів:

Реакції на електродах :

— ; —
 Масу міді визначаємо з рівняння

$$\frac{\text{—}}{\text{—}} = \frac{\text{—}}{\text{—}}$$

Аналогічно визначаємо масу йоду:

$$\text{—} = \text{—}$$

Задача 7. При одержанні гідроксиду натрію електролізом розчину хлориду натрію отримали 400 см³ розчину, який містить 18,00 г NaOH. За той же час у кулонометрі виділилося 20,20 г міді з розчину сульфату міді. Обчислити вихід за струмом.

Рішення. Згідно з законом Фарадея, при однаковому струмі у розчині і часі електролізу число моль-еквівалентів NaOH, що утворяться у розчині при електролізі молекул води, та число моль-еквівалентів міді, яка відновиться на катоді, мають бути однаковими. Тому

$$\frac{\text{—}}{\text{—}} = \frac{\text{—}}{\text{—}}$$

Молярні маси речовин:

$$\frac{\text{—}}{\text{—}} = \frac{\text{—}}{\text{—}}$$

$$= 25,44 \text{ г.}$$

Вихід за струмом обчислюємо за формулою:

$$\text{—}$$

де $m_{\text{пр}}$ – маса NaOH, що практично виділився при електролізі, г;

– маса NaOH, що розрахована за законом Фарадея, г.

$$\text{—}$$

Задача 8. Під час електролітичного осадження міді з концентрацією біля поверхні катода в розчині $1 \cdot 10^{-5}$ г-іон/л, а в об'ємі розчину - $1 \cdot 10^{-3}$ г-іон/л. Розрахувати концентраційну перенапругу на катоді.

Рішення. Електрод вважають поляризованим, якщо його потенціал відрізняється від рівноважного потенціалу, розрахованого за рівнянням Нернста. Величина поляризації характеризується перенапругою:

Рівноважним вважаємо потенціал мідного електрода, розрахований за рівнянням Нернста з урахуванням концентрації іона міді в об'ємі розчину.

— ;

————

Потенціал поляризованого мідного електрода розраховуємо, виходячи з концентрації іонів міді в приелектродному прошарку

————

Обчислюємо концентраційну поляризацію катода :

2.5.5. Задачі для самостійної роботи

1. Струм силою 2,2 А проходить через розчин сульфату міді протягом 2 годин. Визначити масу міді, що відновиться на катоді.

2. Розрахувати масу сірчаної кислоти, яка утвориться у розчині при електролізі розчину сульфату міді протягом 3 годин 10 хвилин при силі струму 0,56 А.

3. Розрахувати електрохімічний еквівалент цинку, якщо при електролізі розчину солі цинку струмом 2,8 А протягом 5 хвилин 32 с. виділилося 0,314 г цинку.

4. Через розчин FeCl_2 пропускали струм силою 3 А протягом 12 хвилин, а через розчин FeCl_3 – струм силою 4 А протягом такого ж часу. Визначити, в якому з розчинів виділилося більше заліза.

5. Через розчин йодиду барію пропускали струм силою 5,2 А протягом 18 хвилин. Записати електродні реакції, визначити маси речовин, що виділяються на електродах.

6. Розрахувати електрохімічні еквіваленти елементів у відповідних електролітах: 6.1. Ag у AgNO_3 ; 6.2. Cu у CuSO_4 ; 6.3. Hg у HgCl_2 ; 6.4. Au у AuCl_3 ; 6.5. Bi у BiCl_3 .

7. Записати електродні реакції, що відбуваються при електролізі розчину солі нікелю, якщо обидва електроди зроблені з нікелю. Визначити, як зміниться маса анода після пропускання через розчин струму силою 3,2 А протягом 30 хвилин.

8. Записати електродні реакції, що мають місце при електролізі розчину сульфату кадмію та розрахувати маси речовин, які виділяються на електродах при пропусканні через розчин струму силою 3,6 А протягом 42 хвилин.

9. Через розчин хлориду магнію пропускали електричний струм силою 3,2 А на протязі 2 годин. Записати електродні реакції та визначити маси речовин, що виділилися на електродах.

10. При проходженні струму силою 1,5 А протягом 30 хвилин через розчин солі тривалентного металу на катоді виділилося 1,07 г цього металу. Обчислити атомну масу елемента та визначити метал.

11. Електроліз розчину платинової солі провели протягом 10 хвилин 15 с. при силі струму 4,8 А. Маса платини, що виділилася на катоді, склала 1,517 г. Розрахувати хімічний еквівалент платини.

12. При електролізі розчину $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ протягом 12 хвилин на катоді виділилося 0,29 г хрому. Визначити силу струму при електролізі.

14. Через розчин сульфату міді пропущено електричний струм протягом 30 хвилин. На катоді виділилося 0,2500 г міді. Амперметр зафіксував силу струму 0,40 А. Визначити відносну похибку у показах приладу, якщо вважати, що вихід за струмом становить 100%.

15. Визначити, скільки cm^3 кисню (н.у.) виділилося на аноді за той час, коли в кулонометрі виділилося 0,1324 г срібла при однаковій силі струму.

16. Визначити об'єми кисню і водню (н.у.), які виділяються за 40 хвилин при електролізі розчину сірчаної кислоти струмом силою 0,2 А.

17. Розрахувати час електролізу, що необхідний для одержання електролізом 1 т алюмінію при силі струму 20000 А (вихід за струмом 80 %).

18. При електролізі розчину солі нікелю протягом 4 годин 30 хвилин катод із загальною поверхнею 10 см^2 вкрився шаром нікелю завтовшки $0,025 \text{ мм}$. Обчислити силу струму і катодну щільність струму. Вихід за струмом 81% , об'ємна густина нікелю $8,9 \text{ г/см}^3$.

19. Визначити щільність струму на катоді і аноді при силі струму $0,35 \text{ А}$, якщо платинові електроди мають форму пластин розміром: катод $6 \times 5 \text{ см}$, анод $4 \times 4 \text{ см}$.

20. При електролізі розчину сульфату цинку протягом 10 годин силою струму 2 А на катоді виділилося $22,5 \text{ г}$ цинку. Визначити вихід за струмом.

21. При нікелюванні деталі загальною площею 10 см^2 через розчин солі нікелю пропускали струм силою $0,1 \text{ А}$ протягом 4 годин. Обчислити щільність струму і товщину шару покриття, якщо вихід за струмом склав 80% . Об'ємна густина нікелю $8,9 \text{ г/см}^3$.

22. Визначте, чи можна розділити та визначити олово, кадмій, свинець у розчині, який містить $0,180 \text{ моль/л Sn}^{2+}$, $0,09 \text{ моль/л Cd}^{2+}$, $0,21 \text{ моль/л Pb}^{2+}$.

23. Розрахуйте, при якому значенні потенціалу катода відносно насиченого каломельного електрода концентрація нікелю у розчині NiSO_4 зменшиться до 10^{-5} моль/л .

24. Концентрація іонів кадмію і цинку в розчині дорівнює $0,1 \text{ моль/л}$ для кожного іона. Обчисліть потенціал катода (відносно насиченого каломельного електрода), при якому можна провести електролітичне розділення цих іонів.

25. Катодне відділення електролітичної комірки для внутрішнього електролізу містить 50 мл розчину з концентрацією іонів Cu^{2+} $0,20 \text{ моль/л}$ і мідний електрод. Цинковий електрод, занурений у розчин солі цинку з концентрацією іонів Zn^{2+} $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, є анодом. Визначити а) початковий потенціал комірки до початку електролізу; б) початкову силу струму, який виникає внаслідок замикання електродів у зовнішньому колі провідником.

26. Визначте, чи можна розділити і кількісно визначити вміст цинку, міді, вісмуту в розчині, який містить $0,0650 \text{ моль/л BiO}^+$, $0,33 \text{ моль/л Cu}^{2+}$, $0,14 \text{ моль/л Zn}^{2+}$.

27. Розрахуйте, скільки см^3 водню (н.у.) виділиться при електролізі розчину Na_2SO_4 струмом у 24 А за 5 хвилин 45 с .

28. Під час електроосадження цинку концентрація іонів Zn^{2+} у приелектродному прошарку дорівнює 10^{-4} моль/л, а в об'ємі розчину становить 10^{-2} моль/л. Обчислити концентраційну перенапругу на катоді.

29. Наважку сплаву масою 1,5 г розчинили і при електролізі розчину протягом 60 хвилин струмом силою 0,2 А виділили на катоді мідь, на аноді – діоксид свинцю. Визначити масову частку (%) міді і свинцю у сплаві.

30. При проходженні через розчин солі срібла однієї ампер-години електрики на катоді виділяється 4,025 г срібла. Розрахуйте, скільки грамів срібла виділиться при проходженні струму:

- а) силою 0,2 А за 5 годин;
- б) силою 1,5 А за 40 хвилин;
- в) силою 1,2 А за 0,5 годин.

ЛІТЕРАТУРА

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П.. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 496 с.
2. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высшая школа, 1988. – 384 с.
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
4. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1976. – 381 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
7. Гамеєва О.С.. Збірник задач і вправ з фізичної та колоїдної хімії. – К.: Вища школа, 1978. – 263 с.
8. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. – М.: «Мир», 1979. – 438 с.

ДОДАТОК

Таблиця Д.1

Константи іонізації деяких кислот і основ

Сполука	Формула	Етап іонізації	Температура, °С	Константа іонізації	=
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Кислоти					
Азотиста	HNO ₂	1	25	6,9·10 ⁻⁴	3,16
Борна(мета)	HBO ₂	1	18	7,5·10 ⁻¹⁰	9,12
Борна(орто)	H ₃ BO ₃	1	25	7,5·10 ⁻¹⁰	9,15
		2	20	1,8·10 ⁻¹³	12,74
		3	20	1,6·10 ⁻¹⁴	13,80
Борна(тетра)	H ₂ B ₄ O ₇	1	25	7,5·10 ⁻¹⁰	3,74
		2	25	2,0·10 ⁻⁸	7,70
Бромновата	HBrO	1	25	2,2·10 ⁻⁹	8,66
Водню пероксид	H ₂ O ₂	1	30	2,63·10 ⁻¹²	11,58
Вольфрамова	H ₂ WO ₄	1	25	7,5·10 ⁻¹⁰	2,20
		2	25	2,0·10 ⁻⁴	3,70
Германієва	H ₄ GeO ₄	1	25	7,9·10 ⁻¹⁰	9,10
		2	25	2,0·10 ⁻¹³	12,7
Йодистоводнева	HI	1	25	1·10 ⁻¹¹	-11
Йодновата	HIО ₃	1	25	2,3·10 ⁻¹¹	10,64
Кремнієва(Мета)	H ₂ SiO ₃	1	18	2,2·10 ⁻¹⁰	9,66
		2	18	1,6·10 ⁻¹²	11,80
Марганцева	HMnO ₄	1	25	2,0·10 ²	-2,3
Молібденова	H ₂ MoO ₄	1	25	2,9·10 ⁻³	2,54
		2	25	1,4·10 ⁻⁴	3,86
Миш'якова	H ₃ AsO ₄	1	25	5,6·10 ⁻³	2,25
		2	25	1,7·10 ⁻⁷	6,77
		3	25	2,95·10 ⁻¹²	11,53
Олов'яна	H ₂ SnO ₃	1	25	4·10 ⁻¹⁰	9,4

Продовження табл. Д.1

1	2	3	4	5	6
Сульфітна	H_2SO_3	1	25	$2,9 \cdot 10^{-3}$	1,85
		2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сірководнева	H_2S	1	25	$1 \cdot 10^{-7}$	6,99
		2	25	$2,5 \cdot 10^{-18}$	12,6
Тіосульфатна	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1	25	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,6
		2	25	$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,72
Вугільна	H_2CO_3	1	25	$4,45 \cdot 10^{-7}$	6,35
		2	25	$4,69 \cdot 10^{-11}$	10,33
Фосфорна (орто)	H_3PO_4	1	25	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
		2	25	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		3	25	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,0
Фтористоводнева	HF	1	25	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хлорноватиста	HClO	1	25	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хромова	H_2CrO_4	1	25	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
		2	25	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,5
Основи-гідроксиди					
Алюмінію	$\text{Al}(\text{OH})_3$	3	25	$1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
Амонію	NH_4OH	1	25	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
Заліза (II)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	2	25	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Заліза (III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	3	25	$1,35 \cdot 10^{-12}$	11,87
Кадмію	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	2	30	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,80
Кальцію	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	2	25	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Кобальту (II)	$\text{Co}(\text{OH})_2$	2	25	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4
Магнію	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	2	25	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Марганцю	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	2	30	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Міді (II)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	2	25	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
Нікелю (II)	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	2	30	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
Срібла	AgOH	1	25	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Хрому (III)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	3	25	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
Цинку	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	2	25	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40

Стандартні електродні потенціали

(відносно стандартного водневого електрода, P= 101,3 кПа, T = 298 К)

Вищий ступінь окислення (окислювачі)	Кількість електронів ()	Нижчий ступінь окислення (відновники)	Стандартний окислювально- відновний потенціал, В
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
$F_{2(г.)}$	+2	$2F^-$	+2,87
$S_2O_8^{2-}$	+2	$2SO_4^{2-}$	+2,01
$H_2O_2 + 2H^+$	+2	$2H_2O$	+1,77
$PbO_{2(тв.)} + 4H^+$	+2	$Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,68
Ce^{4+}	+1	Ce^{3+}	+1,55
$MnO_4^- + 8H^+$	+5	$Mn^{2+} + 4 H_2O$	+1,51
Au^{3+}	+3	$Au_{(тв.)}$	+1,50
$ClO_2^- + 6H^+$	+6	$Cl^- + 3H_2O$	+1,45
$BrO_3^- + 6H^+$	+6	$Br^- + 3H_2O$	+1,44
$Cl_{2(г.)}$	+2	$2Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}$	+6	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
$MnO_{2(тв.)} + 4H^+$	+2	$Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
$O_2 + 4H^+$	+4	$2H_2O$	+1,23
$IO_3^- + 6H^+$	+6	$I^- + 3H_2O$	+1,09
$Br_{2(р.)}$	+2	$2Br^-$	+1,07
$HNO_2 + H^+$	+1	$NO_{(г.)} + H_2O$	+1,00
$NO_3^- + 4H^+$	+3	$NO_{(г.)} + 2H_2O$	+0,96
$NO_3^- + 3H^+$	+2	$HNO_2 + H_2O$	+0,94
Ag^+	+1	$Ag_{(тв.)}$	+0,799
$NO_3^- + 2H^+$	+1	$NO_{2(г.)} + H_2O$	+0,79
Fe^{3+}	+1	Fe^{2+}	+0,77
$BrO_3^- + 3H_2O$	+6	$Br^- + 6OH^-$	+0,60
$MnO_4^- + 2H_2O$	+2	$MnO_{2(тв.)} + 4OH^-$	+0,60
$AsO_4^{3-} + 2H^+$	+2	$AsO_3^{3-} + H_2O$	+0,57

Продовження табл. Д.2

1	2	3	4
$J_{2(ТБ.)}$	+2	$2J^-$	+0,54
Cu^+	+1	$Cu_{(ТБ.)}$	+0,52
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	+1	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36
$VO^{2+} + 2H^+$	+1	$V^{3+} + H_2O$	+0,36
Cu^{2+}	+2	$Cu_{(ТБ.)}$	+0,34
$SO_4^{2-} + 2H^+$	+2	$SO_3^{2-} + H_2O$	+0,17
Cu^{2+}	+1	Cu^+	+0,17
Sn^{4+}	+2	Sn^{2+}	+0,15
$S_{(ТБ.)} + 2H^+$	+2	H_2S	+0,14
$TiO^{2+} + 2H^+$	+1	$Ti^{3+} + H_2O$	+0,10
$S_4O_6^{2-}$	+2	$2S_2O_3^{2-}$	+0,08
$2H^+$	+2	$H_{2(r)}$	+0,00
Pb^{2+}	+2	$Pb_{(ТБ.)}$	-0,13
$CrO_4^{2-} + H_2O$	+3	$CrO_3^{3-} + 2OH^-$	-0,13
Sn^{2+}	+2	$Sn_{(ТБ.)}$	-0,14
$2CO_2$	+2	$C_2O_4^{2-}$	(-0,2)
V^{3+}	+1	V^{2+}	-0,25
Ni^{2+}	+2	$Ni_{(ТБ.)}$	-0,25
Cd^{2+}	+2	$Cd_{(ТБ.)}$	-0,40
Cr^{3+}	+1	Cr^{2+}	-0,41
Fe^{2+}	+2	$Fe_{(ТБ.)}$	-0,44
$As + 3H^+$	+3	AsH_3	-0,60
Cr^{3+}	+3	$Cr_{(ТБ.)}$	-0,74
Zn^{2+}	+2	$Zn_{(ТБ.)}$	-0,763
Mn^{2+}	+2	$Mn_{(ТБ.)}$	-1,18
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O$	+2	$Zn_{(ТБ.)} + 4OH^-$	-1,22
Al^{3+}	+3	$Al_{(ТБ.)}$	-1,70
Mg^{2+}	+2	$Mg_{(ТБ.)}$	-2,37
Na^+	+1	$Na_{(ТБ.)}$	-2,71
Ca^{2+}	+2	$Ca_{(ТБ.)}$	-2,87
Li^+	+1	$Li_{(ТБ.)}$	-3,04

Потенціали каломельних електродів

Температура, °C	Потенціал, В		
15	0,3371	0,2852	0,2503
16	0,3370	0,2850	0,2497
17	0,3370	0,2847	0,2490
18	0,3369	0,2845	0,2483
19	0,3369	0,2842	0,2477
20	0,3368	0,2840	0,2471
21	0,3367	0,2838	0,2464
22	0,3367	0,2835	0,2458
23	0,3366	0,2833	0,2451
24	0,3366	0,2830	0,2445
25	0,3365	0,2828	0,2438
26	0,3364	0,2826	0,2431
27	0,3364	0,2823	0,2425
28	0,3363	0,2821	0,2418
29	0,3363	0,2818	0,2412
30	0,3362	0,2816	0,2405

Таблиця Д.4.

Еквівалентна електрична провідність іонів (рухомість)
у нескінченно розбавленому розчині (См·см²/моль-екв)

Катіон		Аніон	
H ⁺	349,82	OH ⁻	198
K ⁺	73,52	Cl ⁻	76,34
NH ₄ ⁺	73,4	NO ₃ ⁻	71,44
Ag ⁺	61,92	ClO ₄ ⁻	68,00
Na ⁺	50,11	HCO ₃ ⁻	44,48
½ Ba ²⁺	63,64	CH ₃ COO ⁻	40,9
½ Ca ²⁺	59,50	½ SO ₄ ²⁻	79,8

Навчальне видання

Щеглова Ірина Сергіївна

Чинчаєва Валентина Павлівна

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Навчальний посібник

Тем. план 2012, поз. 26

Підписано до друку 20.04.2012. Формат 60x84 ¹/₁₆. Папір друк. Друк плоский.
Облік.-вид. арк. 4,35. Умов. друк. арк. 4,29. Тираж 100 пр. Замовлення №

Національна металургійна академія України
49600, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна,4

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ