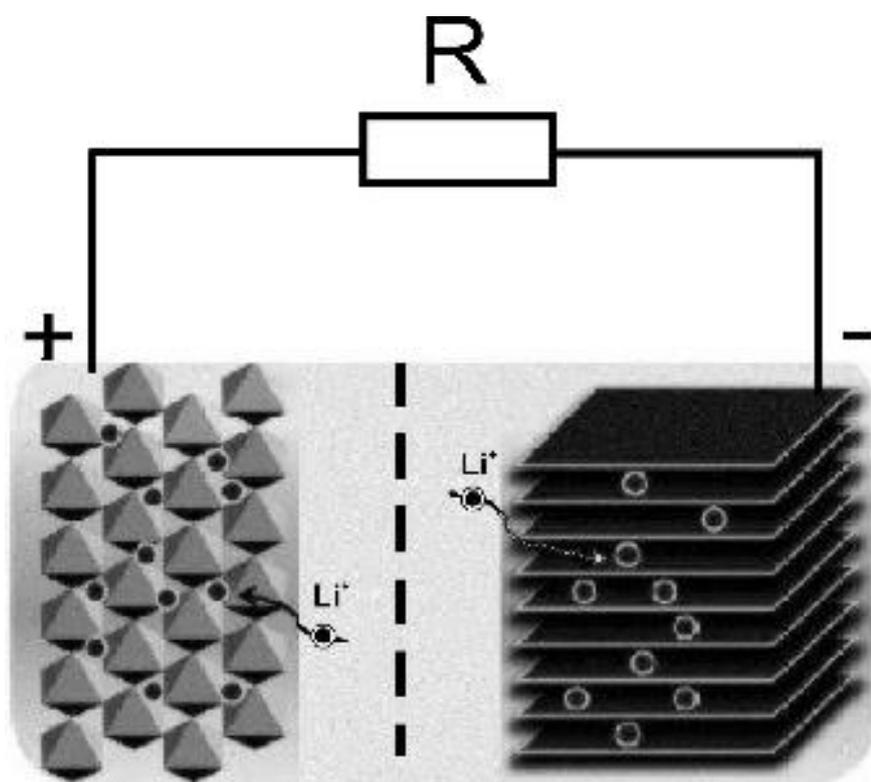


## Електрохімія та її практичні аспекти



УДК 620. 193. 27

Миронюк І. Ф., Микитин І. М. Електрохімія та її практичні аспекти: навчальний посібник. – Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, 2015. - 174 с.

Навчальний посібник містить теоретичний курс електрохімії, приклади рішення найбільш типових завдань і самі завдання по всім розділам навчальної програми. Призначено для студентів, які навчаються за спеціальністю «хімія».

Табл. 4, библиогр. 35.

Рецензенты:

© Миронюк І. Ф., Микитин І. М., 2015  
Прикарпатський національний університет  
ім. Василя Стефаника, 2015

## ЗМІСТ

Вступ.....	7
Розділ 1. Розчини електролітів.....	10
1.1. Електролітична дисоціація молекул електроліту.....	10
1.2. Сильні та слабкі електроліти.....	12
1.3. Кількісні характеристики електролітичної дисоціації.....	12
1.4. Розчини сильних електролітів.....	15
1.5. Електропровідність розчинів електролітів.....	19
1.5.1. Електрична рухливість йонів.....	19
1.5.2. Числа перенесення.....	20
1.5.3. Питома електрична провідність розчинів електролітів.....	22
1.5.4. Молярна електрична провідність розчинів електролітів.....	23
1.5.5. Закон Кольрауша.....	26
1.5.6. Протолітична теорія кислот і основ.....	29
1.6. Рівновага йонних реакцій у розчинах електролітів.....	32
1.6.1. Йонний добуток води.....	32
1.6.2. Кислотність і лужність розчинів. Водневий показник.....	34
1.6.3. Буферні розчини.....	36
1.6.4. Добуток розчинності.....	38
1.6.5. Стан йонів у розчині солей при гідролізі.....	39
Контрольні питання.....	40
Рекомендована література.....	42
Розділ 2. Електродний потенціал та електрорушійна сила.....	43
2.1. Електродний потенціал.....	43
2.2. Електрохімічні потенціали окисно-відновних реакцій.....	46
2.3. Електрохімічний ряд стандартних потенціалів металів у водних розчинах.....	49
2.4. Класифікація електродів.....	51
2.4.1. Електроди першого роду.....	51

2.4.2. Електроди другого роду.....	55
2.4.3. Окисно-відновні електроди.....	58
2.4.4. Йоноселективні електроди.....	60
Контрольні питання.....	64
Рекомендована література.....	65
Розділ 3. Хімічні джерела електричної енергії.....	66
3.1. Оборотний гальванічний елемент Якобі–Даніеля і необоротний елемент Вольта.....	66
3.2. Електрохімічні процеси в цинк-марганцевооксидному та повітряно-цинковому гальванічних елементах.....	68
3.3. Нормальний елемент Вестона.....	70
3.4. Гальванічний елемент на основі концентраційного кола.....	71
3.5. Електрохімічні процеси в свинцево-кислотному та цинк-срібному акумуляторах.....	72
3.6. Літєві та літіййонні джерела електричної енергії.....	75
3.6.1 Електрохімічні процеси в літєвих джерелах електричної енергії.....	75
3.6.2. Струмоутворення в літіййонних джерелах електричної енергії.....	79
3.7. Електрохімічні конденсатори надвисокої електричної ємності.....	86
3.7.1. Подвійний електричний шар як основа створення суперконденсаторів.....	86
3.7.2. Вимоги до матеріалу електродів та електроліту конденсаторів подвійного електричного шару.....	88
3.7.3. Електричні характеристики конденсаторів подвійного шару. Перспективи їх практичного використання.....	90
3.8. Паливні елементи.....	94
3.8.1. Класифікація паливних елементів.....	94
3.8.2. Воднево-кисневі паливні елементи із лужним або кислотним електролітами.....	95

3.8.3. Воднево-кисневий паливний елемент з твердим полімерним електролітом.....	98
3.9. Вимірювання електрорушійної сили.....	100
Контрольні питання.....	103
Рекомендована література.....	105
Розділ 4. Нерівноважні електродні процеси.....	108
4.1. Загальна характеристика електрохімічних процесів.....	108
4.2. Закони Фарадея.....	108
4.3. Електродна поляризація.....	110
4.4. Електроліз. Напруга розкладу.....	111
4.5. Катодні та анодні процеси при електролізі.....	114
4.5.1. Катодні реакції без виділення речовини.....	115
4.5.2. Катодні процеси з виділенням твердої фази.....	115
4.5.3. Типи анодних реакцій.....	117
4.5.4. Анодні процеси з виділенням твердої фази.....	118
4.5.5. Анодні процеси без виділення самостійної фази.....	118
4.5.6. Анодні процеси з газовиділенням.....	119
4.5.7. Анодне розчинення металів.....	120
4.6. Одержання водню та кисню електролізом води.....	121
4.6.1. Електроліз води в лужних і кислотних електролітах.....	121
4.6.2. Перенапруга. Рівняння Тафеля.....	124
4.7. Одержання важкої води.....	128
4.8. Виробництво натрію гідроксиду, хлору і водню електролізом розчину натрію хлориду.....	132
4.8.1. Електроліз розчину натрію хлориду.....	132
4.8.2. Йонообмінний метод одержання натрію гідроксиду та хлору.....	135
4.9. Одержання металів методами гідроелектрометалургії.....	137
4.9.1. Технологічні аспекти гідроелектрометалургії.....	137
4.9.2. Електролізний метод виробництва алюмінію.....	138

4.9.3. Виробництво магнію електролізом розплаву магнієвмісних солей...	141
4.9.4. Електролітичний метод рафінування міді.....	142
4.9.5. Електролітичне рафінування срібла і золота.....	143
Контрольні питання.....	145
Рекомендована література.....	147
Розділ 5. Корозія і захист від корозії.....	148
5.1. Види корозії.....	148
5.2. Теоретичні основи електрохімічної корозії.....	149
5.3. Електрохімічна корозія металів неоднорідних за складом.....	152
5.4. Способи захисту металів від корозії.....	154
5.5. Катодний метод.....	156
5.6. Анодний захист.....	158
5.7. Електродренажний захист.....	159
5.8. Антикоровійний захист із використанням інгібіторів.....	160
5.9. Коефіцієнт гальмування корозії та ступінь захисту від корозії.....	162
Контрольні питання.....	163
Рекомендована література.....	164
Література.....	165
Додатки.....	168
Іменний покажчик.....	172
Предметний покажчик.....	172

## ВСТУП

Зародження нової науки в результаті поєднання хімії та електрики було здійснене в експериментах італійських вчених Луїджі Гальвані та Олександром Вольта. Відповідно, нова наука отримала назву – електрохімія. Поєднання хімії та електрики є природнім, так як електричну енергію можна отримати в результаті проведення хімічних реакцій і, навпаки, використовуючи електричний струм, можна перетворювати одні речовини в інші. Це й не дивно, оскільки і в хімії, і в електриці головну дію виконують заряджені частинки – електрони та йони.

Відкриття Гальвані контактної різниці потенціалів і хімічних джерел струму лягло в основу подальшого вивчення електрохімічних явищ. Вже в 1801 р. російський фізик В. В. Петров виготовив батарею, що дозволила шляхом електролізу виділити ряд металів (ртуть, свинець, олово).

Ще важливішу роль в розвитку електрохімії зіграли два видатних англійських учених Хемфі Деві (1778-1829 рр.) та Майкл Фарадей (1791-1867 рр.). Деві сконструював потужну батарею, яка дозволила йому в 1806-1807 роках провести електроліз води, отримавши кисень та водень, а також одержати шляхом електролізу з розплавів солей натрій, калій, кальцій, стронцій, барій, магній, вільний хлор. Найбільша заслуга М. Фарадея для хімії – відкриття кількісних законів електролізу.

Визначна роль у розвитку теорії електрохімії, зокрема, уявлень про природу виникнення електродних потенціалів, належить відомому німецькому фізико-хіміку Вольтеру Нернсту (1864-1941 рр.). Великий вклад у створення сучасної електрохімії вніс професор Одеського університету, в послідуєчому засновник і директор Інституту електрохімії АН СРСР академік О. Н. Фрумкін (1895-1976 рр.).

Важливість електрохімічних процесів наглядно можна проілюструвати на прикладі отримання і очистки металів. Починаючи з літію, калію, натрію та інших металів першої групи періодичної системи елементів, їх відкриття,

наукове дослідження аж до налагодження масового виробництва було би неможливим без відкриття електрики. Це певною мірою стосується також металів інших груп. Найбільшим за тоннажем серед кольорових металів є виробництво міді та алюмінію, яке здійснюється електрохімічними методами. У першому випадку електролітами служать розчини солей міді, а в другому – розплав системи на основі глинозему.

Не менш цікавими є виробництва металів з використанням електролізерів з рідкими катодами. Виділення можливе як у чистому вигляді, так і у вигляді сплавів, що мають самостійне значення. Так, наприклад, кальцій видаляють з мідно-кальцієвого розплаву, що утворюється при електролізі розплаву  $\text{CaCl}_2 - \text{KCl}$ . Берилій, гадоліній, ітрій, торій та деякі інші отримують при електролізі розплавлених солей на рідкому цинковому катоді. Рідкий цинк потім видаляють, після чого виділяють потрібні лантаноїди, використовуючи різницю температур плавлення.

Виробництва галогенів (F, Cl, Br, I, At) електрохімічними методами супроводжуються паралельним утворенням дуже важливих речовин – NaOH,  $\text{H}_2$ , а з урахуванням їх агресивності та хімічної активності, технологічні процеси їх отримання по своїй складності та досконалості можуть служити зразком науково-технічних досягнень.

Особливо слід відзначити важливість сучасних електрохімічних процесів одержання таких класів сполук як пероксиди та гідропероксиди, починаючи з  $\text{H}_2\text{O}_2$ , надсірчаної кислоти, персульфатів металів і т. п. Набирають ваги методи електрохімічного виробництва органічних та металоорганічних сполук.

Окремим розділом електрохімії є гальванопластика. На багатьох машинобудівних підприємствах діють великі гальванічні цехи, що забезпечують захисні та декоративні покриття нікелюванням, хромуванням і т. п. Без цих процесів неможливе виробництво багатьох елементів електронних пристроїв.

Дуже важливими для людства є хімічні джерела електричного струму у вигляді різноманітних первинних гальванічних елементів та систем на їх основі,

аккумуляторів різного типу і паливних елементів. Без цього не можуть функціонувати стільниковий телефонний зв'язок, комп'ютери, фотоапарати, годинники, радіоприймачі, ліхтарі, іграшки, автомобілі тощо.

Також такі електрохімічні методи аналізу як кулонометрія, полярографія, кондуктометрія, потенціометрія є невід'ємною частиною сучасної аналітичної хімії, тому що володіють високою чутливістю, точністю, можливостями одночасного визначення окремих складників в сумішах без попереднього розділення та застосування сучасних вимірювальних й обчислювальних приладів. Область застосування цих методів досить широка та включає дослідження твердих речовин, розчинів, емульсій та суспензій, полімерів, мембран, біологічних систем на основі ферментів та бактерій.

Електрохімія внесла значний вклад у теорію важливих для практики процесів, на яких базується гальванотехніка, використання хімічних джерел струму, гідрометалургія, електросинтез органічних і неорганічних речовин, захист металів від корозії тощо.

*Отже електрохімія – це наука, яка вивчає закони взаємного перетворення хімічної й електричної форм енергії та системи де ці перетворення здійснюються.* В електрохімії вивчають також властивості йонних провідників, процеси і явища на границі фаз за участю заряджених частинок – йонів і електронів.

## Розділ 1. Розчини електролітів

### 1.1. Електролітична дисоціація молекул електроліту

Перші пояснення особливостей розчинів електролітів дав Арреніус у 1887 році. Основна ідея запропонованої ним теорії електрохімічної дисоціації полягала в тому, що в будь-яких розчинах з достатньо високою діелектричною проникністю ( $\epsilon$ ) молекули розчиненої речовини самочинно дисоціюють з утворенням протилежно заряджених йонів. Розпад речовин на йони відбувається незалежно від того, пропускається через розчин електричний струм чи ні. Число йонів кожного знаку визначається стехіометричними коефіцієнтами у формулі молекул електроліту при збереженні електронейтральності, у відповідності з яким сума позитивних зарядів рівна сумі негативних. Таким чином, не дивлячись на присутність у розчині двояких йонів, він залишається електронейтральним. Електролітичній дисоціації піддається тільки певна частина молекул електроліту і цей процес є оборотним. За розробку теорії електролітичної дисоціації С. Арреніус отримав Нобелівську премію (1903 р.). Треба відзначити, що висновку про виникнення йонів у водних розчинах багатьох сполук раніше Арреніуса дійшли литовський хімік К. І. Гротгус (1819 р.) і професор Київського університету М. М. Каяндер (1881 р.).

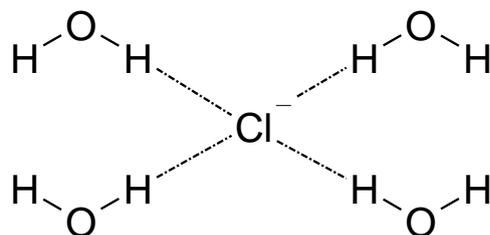
У кристалах із йонним зв'язком йони розміщені у вузлах кристалічної ґратки. При внесенні кристалу у воду йони переходять у розчин, тобто розчиняються, внаслідок взаємодії кристалу з полярними молекулами води. Водночас йони *гідратуються*.

За сучасними уявленнями йони в розчині сольватовані, тобто оточені певним чином орієнтованих диполів розчинника, які міцно утримуються поблизу йонів і беруть участь в тепловому русі разом з йонами. Такі угруповання називаються *сольватами*. При взаємодії електроліту з водою йони утворюють з молекулами води сполуки, які називають *гідратами*. Число молекул води, що зв'язані в гідрат-йон, називають *числом гідратації*, за іншою термінологією

гідрат і число гідратації відповідно називають *аквакомплексом* і *координаційним (лігандним) числом*.

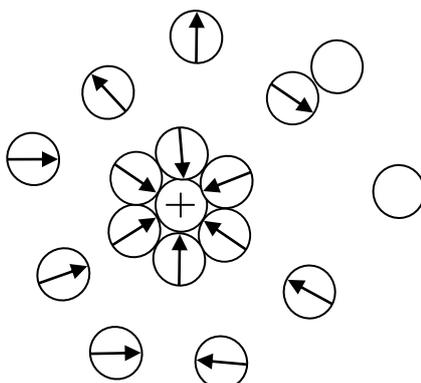
Катіони лужних ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Fr}^+$ ) і лужноземельних ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ra}^{2+}$ ) елементів координують (зв'язують) молекули води в гідрати внаслідок йон-дипольної взаємодії. Координування залежить від заряду і радіуса катіона, його маси, дипольного моменту води, поляризації йону і молекули  $\text{H}_2\text{O}$ , кінетичних параметрів тощо. Між катіонами перехідних металів ( $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) і молекулами води виникає, внаслідок вакантних атомних орбіталей у катіонів і неподілених пар електронів молекул води, донорно-акцепторний зв'язок. Часто електростатичний і донорно-акцепторний види зв'язку в гідратах катіонів проявляються разом:  $\text{Al}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ ;  $\text{Ti}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ ;  $\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ .

Цьому сприяють акцепторні властивості молекул води, в яких атом водню має надлишковий позитивний заряд. Так аніон  $\text{Cl}^-$  має 4 електронні пари, тому чотири донорно-акцепторні зв'язки дають гідрат:



Молекули води в гідраті є мобільними. Вони обмінюються з молекулами води середовища.

Сукупність взаємодії, що приводить до утворення гідрату, складає первинну гідратацію. Молекули води, що зв'язані з йонами у гідрат, утворюють першу гідратну сферу.



Електростатичне поле йона діє і за межі першої гідратної сфери. Йон-

дипольна взаємодія здатна лише орієнтувати молекули води. Ця орієнтація може порушуватись дією полів інших йонів. Область часткової орієнтації в полі йона складає його другу гідратну сферу, а саме взаємодія з полярними молекулами води в другій гідратній сфері відноситься до вторинної гідратації.

## 1.2. Сильні та слабкі електроліти

Електроліти, молекули яких розпадаються на два йони, називаються *бінарними*, або *симетричними*. Якщо при цьому утворюються *однозарядні* йони, то електроліт відносять до типу 1,1-зарядних електролітів (NaCl, HCl і інші). Якщо *двохзарядні* – до типу 2,2-зарядних (MgSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> і інші). Для несиметричних електролітів (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> і інші) тип електроліту встановлюється також за зарядністю йонів: K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – відноситься до типу 1,2-зарядних, MgCl<sub>2</sub> – до 2,1-зарядних тощо.

Електроліти діляться на *сильні і слабкі*, інколи виділяють електроліти середньої сили. До *сильних електролітів* відносять речовини, які в розчинах повністю дисоціюють на йони. У водних розчинах сильними електролітами є більшість мінеральних кислот, лугів, солей. До *слабких електролітів* відносять речовини, які в розчинах розкладаються на йони лише частково (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>4</sub>OH, HgCl<sub>2</sub> та інші). Сила електроліту залежить від природи розчинника. Одна і та ж речовина в одному розчиннику може бути сильним електролітом, а в іншому – слабким.

## 1.3. Кількісні характеристики електролітичної дисоціації

Розчин слабого електроліту є сумішшю молекул розчинника, молекул речовини і йонів електроліту. Таким чином дисоціації піддається лише певна частина молекул електроліту. Ця частина ( $\alpha$ ) відповідає *ступеню електролітичної дисоціації електроліту* і рівна відношенню числа молекул, що

розпались на йони ( $n$ ) до загального числа ( $N$ ) розчинених молекул:

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad (1.3.1).$$

Між недисоційованими молекулами і йонами встановлюється динамічна рівновага. Ступінь електролітичної дисоціації електроліту (при  $p, T = \text{const}$ ) залежить від *природи розчиненої речовини і концентрації розчину*. Він залежить і від природи розчинника. Чим вища діелектрична проникність розчинника, тим більша ступінь дисоціації електроліту. Розчинники поділяють на *нівелюючі і диференціюючі*. У *нівелюючих* розчинниках розчинені речовини дисоціюють приблизно однаково, у *диференціюючих* – ступінь дисоціації електролітів різко відрізняється. Типовим нівелюючим розчинником є вода, диференціюючим – ацетон.

Важливою кількісною характеристикою стану електроліту в розчині є *константа дисоціації* ( $K_D$ ). Так для електроліту АВ, що дисоціює в розчині за схемою:



вираз для константи дисоціації  $K_D$  має вигляд:

$$K_D = \frac{C_{A^+} \cdot C_{B^-}}{C_{AB}} \quad (1.3.3).$$

Якщо  $C$  – концентрація електроліту, а  $\alpha$  – ступінь дисоціації, то рівноважні концентрації йонів будуть відповідно рівні:

$$C_{A^+} = C\alpha; \quad C_{B^-} = C\alpha; \quad C_{AB} = C(1-\alpha) \quad (1.3.4).$$

Підставивши ці співвідношення в рівняння (1.3.3) отримаємо:

$$K_D = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \quad (1.3.5).$$

Рівняння (1.3.5) називається *законом розведення Оствальда*. При невеликих значеннях  $\alpha$  вираз:  $1 - \alpha \approx 1$ , тоді рівняння (1.3.5) набуває виду:

$$K_D = \alpha^2 C \quad \text{або} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}} \quad (1.3.6).$$

Як видно, ступінь дисоціації  $\alpha$  обернено пропорційний кореню квадратному з концентрації електроліту. При зменшенні концентрації електроліту, наприклад в 100 разів, ступінь дисоціації зростає в 10 разів.

Константа дисоціації залежить від природи розчинника і температури, але не залежить від концентрації електроліту в розчині.

Теорія Арреніуса пояснила багато властивостей розчинів слабких електролітів при невеликій концентрації (реакції гідролізу, зниження концентрації водневих йонів, тощо). Проте поведінку концентрованих розчинів слабких електролітів і розчинів сильних електролітів кількісно описати з позиції цієї теорії виявилось неможливим.

Користуючись теорією Арреніуса неможливо було пояснити, наприклад, чому різні методи визначення  $K_D$  електроліту дають різні значення, чому для ряду електролітів  $K_D$  залежить від концентрації розчину, а також для деяких електролітів при високих концентраціях  $\alpha > 1$ . Теорія ж вказувала причини, що викликають дисоціацію молекул на йони, і не пояснювала за рахунок яких сил вона відбувається.

Подальші дослідження показали, що властивості розчинів електролітів відрізняються від властивостей ідеальних розчинів і відхилення від ідеальності в розчинах електролітів більш значні ніж в розчинах неелектролітів тієї ж концентрації. Це пояснюється збільшенням числа частинок у розчині електроліту за рахунок дисоціації. Було виявлено, що підвищення температури кипіння, зниження температури замерзання і осмотичний тиск в розчинах електроліту значно більші, ніж в розчинах неелектролітів тієї ж концентрації. Вант-Гофф з'ясував, що осмотичний тиск розчинів електролітів ( $\Pi$ ) описується рівнянням:

$$\Pi = iCRT \quad (1.3.7),$$

де  $i$  – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа ( $i > 1$ ). У водних розчинах NaCl  $i \approx 2$ ,

у розчинах  $\text{BaCl}_2$  - близький до трьох, тобто ізотонічний коефіцієнт наближено показує число йонів, на які розкладається молекула сильного електроліту.

У слабких електролітів ізотонічний коефіцієнт пов'язаний зі ступенем дисоціації  $\alpha$ . Якщо електроліт із концентрацією  $C$  (моль/л) має ступінь дисоціації  $\alpha$  і з його молекули при дисоціації утворюється  $\nu$  типів йонів то:

$$i = \frac{P_{\text{дос.}}}{P_{\text{теор.}}} = \frac{c(1-\alpha) + \nu\alpha c}{c} = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (1.3.8).$$

Рівняння (1.3.8) показує, що при  $\alpha=0$  (розчин неелектроліту)  $i=1$ , а при  $\alpha=1$  (розчин повністю дисоційованого електроліту)  $i= \nu$ .

Цілочисельних значень « $i$ » практично не спостерігається, оскільки рівняння (1.3.8) не враховує сили міжйонної взаємодії. Проте при  $\alpha=0$  коефіцієнт « $i$ » буде близький до 1, а при  $\alpha=1$ , близький до числа йонів на які розкладається електроліт.

#### 1.4. Розчини сильних електролітів

У теорії сильних електролітів важливим є питання про розподіл йонів у розчині. Уявлення про хаотичний розподіл йонів у розчині теж не відповідає дійсності, оскільки слід враховувати електростатичну взаємодію між йонами. Електростатичні сили проявляються на відносно великих відстанях, і в сильних електролітах, електростатична взаємодія між йонами настільки значна, що вона обмежує їх рух. Виникає тенденція до впорядкованого розташування, аналогічно як у йонних кристалах, де кожен йон оточений йонами протилежного знаку. Однак розподіл йонів в розчині буде визначатися співвідношенням електростатичної енергії та енергії хаотичного руху йонів. Ці енергії співрозмірні за величиною, тому реальний розподіл йонів у електроліті є проміжним між хаотичним і упорядкованим. У цьому полягає своєрідність, специфічність електролітів і труднощі, що виникають при створенні теорії електролітів.

### *Який же насправді характер розподілу йонів?*

Електростатичні сили прагнуть створити такий розподіл, при якому кожний йон оточений лише йонами протилежного знаку, але цьому протидіє хаотичний рух йонів, що веде до неупорядкованого розподілу. Ці протилежні тенденції приводять до того, що біля кожного йону *утворюється йонна атмосфера*, у якій переважають йони протилежного знаку в порівнянні із центральним йоном.

Густини йонної атмосфери, її радіус, швидкість виникнення й руйнування складним чином впливають на електропровідні та інші фізико-хімічні властивості розчину електроліту. Вплив цих факторів піддається врахуванню лише для найпростіших електролітів і при умові значного розведення.

Термодинамічні розрахунки властивостей розчинів сильних електролітів будуються в даний час на використанні величини активності електроліту або активності його йонів. Активність електроліту розглядається як величина, яка має розмірність концентрації і в термодинамічних рівняннях добре узгоджує його властивості.

Ця величина виражає, так би мовити, активну концентрацію електроліту в розчині, враховуючи сумарно вплив неповної дисоціації молекул (якщо вона має місце), взаємного притягання різнойменних йонів, гідратації йонів та інші ефекти.

Активність електроліту для безмежно розведених розчинів наближається до значення його концентрації, а для решти - має меншу величину.

Для розчинів електролітів прийнято користуватись молярною концентрацією (моль·літр<sup>-1</sup>). Зв'язок між активністю  $a_c$  і молярною концентрацією  $b$  забезпечується рівнянням:

$$a_c = \gamma \cdot b \quad (1.4.1),$$

де  $\gamma$  – коефіцієнт активності;  $b$  – молярна концентрація.

Оскільки в розчині електроліту містяться аніони та катіони то вводиться поняття середньої йонної активності і середнього йонного коефіцієнта активності.

Якщо молекула електроліту в розчині дисоціює на  $\nu_+$  катіонів і  $\nu_-$  аніонів то середня йонна активність електроліту  $a_{\pm}$  рівна:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (1.4.2),$$

де  $a_+$ ,  $a_-$  – активність катіонів та аніонів відповідно,  $\nu$  – загальне число різновидних йонів, що утворюється при дисоціації молекул електроліту ( $\nu = \nu_+ + \nu_-$ ).

Наприклад, для розчину  $\text{CaCl}_2$

$$a_{\pm} = [a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a^2(\text{Cl}^-)]^{1/3} \quad (1.4.3).$$

Середній йонний коефіцієнт активності електроліту  $\gamma_{\pm}$  рівний:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (1.4.4),$$

де  $\gamma_+$ ,  $\gamma_-$  – коефіцієнт активності катіонів і аніонів відповідно.

Якщо концентрацію розчину виражена через молярність то середня йонна активність електроліту

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot b_{\pm} \quad (1.4.5),$$

де  $b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} \cdot b_-^{\nu_-})^{1/\nu}$  – середня йонна молярність електроліту;  $\nu_+$ ,  $\nu_-$  – число катіонів і аніонів.

Середню йонну активність і середній йонний коефіцієнт активності електроліту визначають декількома методами: за підвищенням температури кипіння розчину, за зниженням температури замерзання розчину, за тиском пари розчинника над розчином, за ЕРС гальванічних елементів, за розчинністю малорозчинних сполук та ін.

Середня йонна активність і середній йонний коефіцієнт активності залежать не лише від концентрації розчину, але й від заряду йона. В області низьких концентрацій середній йонний коефіцієнт активності визначається зарядом йонів, що утворюються і не залежить від інших властивостей електролітів.

Наприклад, в області низьких концентрацій коефіцієнт  $\gamma_{\pm}$  для розчинів  $\text{KCl}$ ,

NaNO<sub>3</sub> однаковий. У розведених розчинах  $\gamma_{\pm}$  залежить від загальної концентрації всіх, що присутні в електроліті зарядів йонів, тобто залежить від йонної сили розчину  $I$ , яка розраховується за формулою:

$$I = \frac{1}{2} \sum b_i z_i^2 \quad (1.4.6),$$

де  $b_i$  – молярна концентрація  $i$ -того йона;  $z_i$  – заряд йона.

При розрахунку  $I$  необхідно враховувати всі йони, що знаходяться в розчині.

Наприклад при молярності  $b$  йонна сила розчинів NaClO<sub>4</sub>, CaBr<sub>2</sub>, LaCl<sub>3</sub> рівні:

$$I_{NaClO_4} = \frac{1}{2} \left[ (b_{Na^+} \cdot 1) + (b_{ClO_4^-} \cdot 1) \right] = b_{NaClO_4} \quad (1.4.7),$$

$$I_{CaBr_2} = \frac{1}{2} \left[ (b_{Ca^{2+}} \cdot 4) + (2b_{Br^-} \cdot 1) \right] = 3b_{CaBr_2} \quad (1.4.8),$$

$$I_{LaCl_3} = \frac{1}{2} \left[ (b_{La^{3+}} \cdot 9) + (3b_{Cl^-} \cdot 1) \right] = 6b_{LaCl_3} \quad (1.4.9).$$

Льюїс і Рендал сформулювали правило сталості йонної сили в розведених розчинах: коефіцієнт активності сильного електроліту однаковий для всіх розчинів з однією і тією ж самою йонною силою незалежно від природи електролітів.

Це правило справедливе для електролітів з концентрацією не більше 0,02 моль/літр.

Сучасна аналітична теорія розчинів сильних електролітів, що отримала назву електростатичної, була запропонована в 1923 році П. Дебаєм і Е. Гюкелем. В основу цієї теорії покладені такі положення:

1. Йони електроліту взаємодіють один з одним. Сили взаємодії мають електростатичну природу і можуть бути розраховані за законами електростатики.

2. Розчинник впливає на взаємодію йонів. Цей вплив враховується за діелектричною проникністю розчинника як неперервного однорідного середовища.

3. Взаємодія йона (в теорії він називається центральним) з йонами, що його

оточують в середньому рівноцінна його взаємодії з уявною йонною атмосферою, що володіє неперервним розподілом електричного заряду.

4. Розмірами центрального йона можна знехтувати і вважати його точковим.

Для водних розчинів при 298 К

$$\ln \gamma_{\pm} = -0.51 z^2 \sqrt{I} \quad (1.4.10).$$

Недоліки теорії Дебая-Хюккеля пов'язані з недосконалістю і обмеженістю її теоретичних припущень, в якій розглядаються лише електростатичні взаємодії йонів і опосередкований вплив навколишнього середовища.

## 1.5. Електропровідність розчинів електролітів

### 1.5.1. Електрична рухливість йонів

У розчині електроліту сольватовані йони знаходяться в хаотичному тепловому русі. При накладенні електричного поля виникає впорядкований їх рух (міграція) до протилежно заряджених електродів. Йони рухаються під дією сили, що надає їм прискорення, однак із зростанням швидкості їх рух уповільнюється внаслідок опору середовища. Через малий проміжок часу швидкість руху йонів стає постійною.

Для йонів  $i$ -того виду швидкість руху в електричному полі забезпечується силою, що діє на йон, яка рівна добутку заряду йону на градієнт потенціалу поля поділеного на величину електричного опору середовища  $R$ :

$$V_i = \frac{ez_i E}{Rl} \quad (1.5.1),$$

де  $e$  – елементарний електричний заряд;  $z_i$  – заряд йона;  $E$  – різниця потенціалів між електродами;  $l$  – відстань між електродами.

Порівняння швидкостей різних видів йонів здійснюється при градієнті потенціалу електричного поля рівному 1 В/м. За таких умов швидкість руху йонів називають абсолютною швидкістю або електричною рухливістю йонів (розмірність  $\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ):

$$v_i = \frac{ez_i}{R} \quad (1.5.2).$$

### 1.5.2. Числа перенесення

Кожний вид йонів переносить певну кількість електрики, яка залежить від заряду, концентрації йонів і швидкості їх руху в електричному полі. Для оцінки частки електрики, що переноситься даним видом йонів введено поняття про *числа перенесення*.

Число перенесення йонів  $i$ -того виду  $t_i$  – це відношення кількості електрики  $q_i$ , що переноситься даним видом йонів, до загальної кількості електрики  $q$ , що переносяться всіма йонами, які знаходяться в розчині:

$$t_i = \frac{q_i}{q} \quad (1.5.3).$$

У відповідності до цього визначення сума чисел перенесення всіх видів йонів у розчині рівна одиниці.

Для бінарного електроліту КА, що дисоціює на два види йонів  $K^{z+}$  і  $A^{z-}$ , кількість електрики, що переноситься катіонами і аніонами (за секунду) визначається за рівняннями:

$$q_+ = ez_+c_+u_+; \quad q_- = ez_-c_-u_- \quad (1.5.4),$$

де  $z_+$  і  $z_-$  - заряд катіона і аніона;  $c_+$ ,  $c_-$  - їх концентрація;  $u_+$ ,  $u_-$  - електрична рухливість йонів. Згідно рівняння (1.5.3) число перенесення катіонів

$$t_k = \frac{q_+}{q} = \frac{ez_+c_+u_+}{ez_+c_+u_+ + ez_-c_-u_-} \quad (1.5.5).$$

Так як розчини електронейтральні, то  $ez_+c_+ = ez_-c_-$  і рівняння (1.5.5) набуває вигляду:

$$t_k = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad (1.5.6).$$

Число перенесення аніонів:

$$t_a = \frac{u_-}{u_- + u_+} \quad (1.5.7).$$

У водному розчині електроліту відбувається гідратація йонів (в загальному випадку сольватація), що приводить до утворення стійких сполук між йонами і молекулами розчинника. Розміри гідратованих утворень (частинок) залежать від розміру йонів і ступеня їх гідратації. У електричному полі йони мігрують разом із гідратними оболонками. Рух гідратованого йона у середовищі можна описати формулою Стокса:

$$U_i = \frac{F}{6\pi r_i \eta} \quad (1.5.8),$$

де  $F$  – сила, що діє на йон,  $\eta$  – коефіцієнт в'язкості середовища,  $r_i$  – ефективний радіус частинки. Можна зробити висновок, що йони з високою ступінню гідратації володіють меншою електричною рухливістю, ніж слабогідратовані йони.

Для більшості електролітів із зростанням концентрацій приблизно до 0,1 моль/л числа перенесення йонів змінюються незначно. Підвищення температури супроводжується дегідратацією йонів, причому розміри високогідратованих йонів скоріше зменшуються, ніж розміри слабогідратованих. Величини рухливості катіонів і аніонів зближується тому  $t_+$  і  $t_-$  прямують до 0,5.

Розрізняють дві основні групи провідників електричного струму: *провідники першого роду*, електрична провідність яких пов'язана з електронами, і *провідники другого роду*, що володіють йонною провідністю. В електрохімії головну роль відіграють провідники другого роду – розчини і розплави електролітів.

### 1.5.3. Питома електрична провідність розчинів електролітів

Мірою активності речовин проводити електричний струм є електрична провідність  $L$ , яка є оберненою величиною до електричного опору  $R$ . Оскільки

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (1.5.9),$$

$$\text{то } L = \frac{S}{\rho l} = \chi \frac{S}{l} \quad (1.5.10).$$

тут  $\rho$  – питомий опір [Ом·м],  $S$  – поперечний переріз [м<sup>2</sup>],  $l$  – довжина провідника [м],  $\chi$  – питома електропровідність [Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>].

Питома електропровідність розчину електроліту – це електрична провідність об'єму розчину, що знаходиться між двома електродами, що мають площу 1м<sup>2</sup> і розташовані на відстані 1 м один від одного. На підставі рівнянь (1.5.9) і (1.5.10) напишемо рівняння для визначення питомої електропровідності:

$$\chi = \frac{l}{RS} \quad [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \text{ або } \text{См} \cdot \text{м}^{-1}] \quad (1.5.11).$$

Обернена величина до одиниці опору є Сіменс (См).

Питома електрична провідність визначається кількістю йонів і швидкістю їх руху. Чим вища концентрація йонів і більша їх швидкість, тим вища їх електрична провідність. Із збільшенням температури  $\chi$  зростає, тому що зменшується в'язкість розчину, збільшується швидкість руху йонів. Графічні залежності питомої електричної провідності від концентрації розчину для сильних і слабких електролітів показані на рисунку 1.5.1.

У розведених розчинах сильні електроліти повністю дисоційовані, електростатичні взаємодії невеликі і не впливають на швидкість руху йонів. У результаті електрична провідність збільшується прямо пропорційно числу йонів (концентрації). У концентрованих розчинах швидкість руху зменшується внаслідок міжйонної взаємодії.

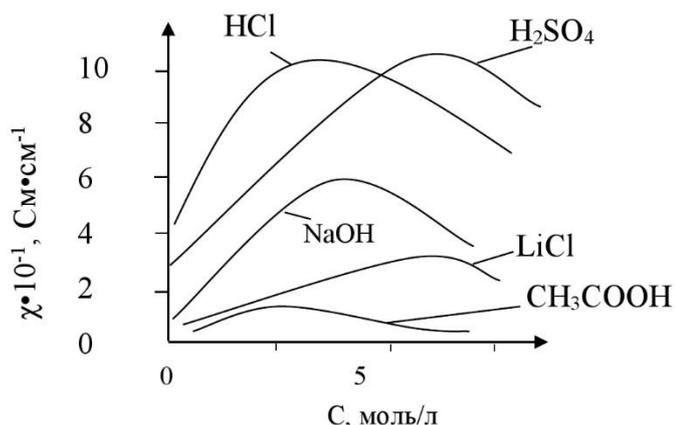


Рис. 1.5.1. Залежність питомої електричної провідності від концентрації розчину для сильних і слабких електролітів

У розведених розчинах слабких електролітів електрична провідність дещо підвищується із збільшенням концентрації. У концентрованих розчинах, за рахунок зменшення коефіцієнта дисоціації зростання  $\chi$  уповільнюється. Однозначною характеристикою електричних властивостей розчинів є молярна електрична провідність.

Залежність питомої електричної провідності від зазначених чинників виражається рівнянням:

$$\chi = \alpha CF(u_+ + u_-) \quad (1.5.12),$$

де  $u_+$  і  $u_-$  – рухливість катіонів і аніонів (швидкості при одиничному градієнті потенціалу  $1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ );  $C$  – молярна концентрація;  $\alpha$  – ступінь дисоціації;  $F$  – число Фарадея рівне  $96485 \text{ кул/моль} \cdot \text{екв}$ .

#### 1.5.4. Молярна електрична провідність розчинів електролітів

Молярна електрична провідність  $\lambda$  – це провідність об'єму розчину  $V$  в якому є 1 моль речовини і який міститься між електродами, які розташовані на відстані 1 м. Молярна електрична провідність дорівнює провідності  $1 \text{ м}^3$  розчину  $\chi$  помноженій на об'єм  $V$ , що називається розведенням:

$$\lambda = \chi V \quad (1.5.13).$$

Розведення – це величина обернена молярній концентрації:

$$V = \frac{1}{C} \quad (1.5.14).$$

Тому:

$$\lambda = \frac{\chi}{C} \quad (1.5.15).$$

Розмірність  $\lambda$ :  $\lambda = \frac{Cm \cdot m^{-1} \cdot m^3}{\text{моль}} = \frac{Cm \cdot m^2}{\text{моль}}$ .

Підставляємо (1.5.13) в (1.5.12) і одержуємо:

$$\lambda = \alpha F(u_+ + u_-) \quad (1.5.16).$$

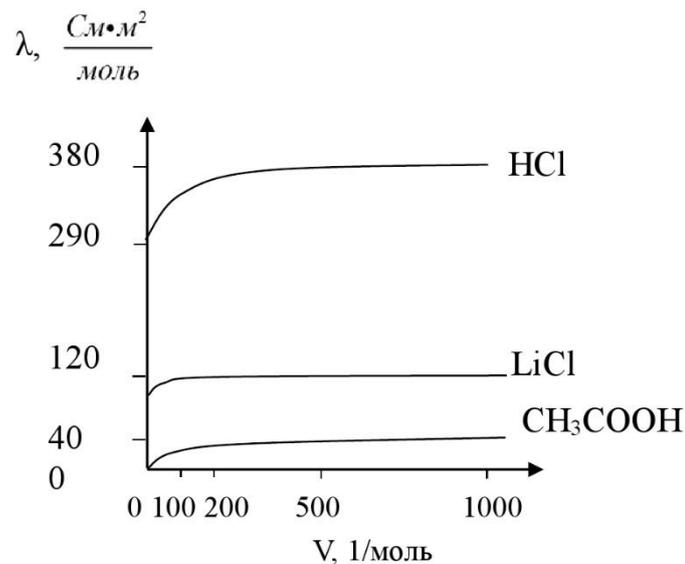


Рис. 1.5.2. Залежності молярної електричної провідності від розведення для сильного і слабого електролітів

Як видно з рисунка 1.5.2 молярна електрична провідність сильного електроліту збільшується з розведенням і при деякому розведенні досягає граничного значення, яке називається молярною електричною провідністю при нескінченному розведенні  $\lambda^\infty$ .

Зміна  $\lambda$  з розведенням зумовлена збільшенням швидкості руху йонів

внаслідок зменшення міжйонної взаємодії. У нескінченно розведеному розчині ця взаємодія відсутня і  $\lambda$  досягає максимального значення.

**Приклад 1.** Питома електропровідність насиченого розчину карбонату барію у воді за температури 18 °С дорівнює  $25,475 \cdot 10^{-4}$  См·м<sup>-1</sup>. Питома електропровідність води при цій температурі становить  $5 \cdot 10^{-5}$  См·м<sup>-1</sup>. Рухливості йонів барію і карбонат-йону при 18 °С рівні відповідно 55,0 і 66,0 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>. Розрахувати розчинність карбонату барію у воді при даній температурі, вважаючи сіль повністю дисоційованою, а рухливості йонів рівними рухливостям при нескінченному розведенні.

Рішення. Питома електропровідність ВаСО<sub>3</sub> дорівнює електропровідності насиченого розчину за вирахуванням електропровідності води:  $\chi(\text{BaCO}_3) = \chi(\text{BaCO}_3 \text{ нас. р-ну}) - \chi(\text{H}_2\text{O}) = 25,475 \cdot 10^{-4} - 4,5 \cdot 10^{-5} = 25,025 \cdot 10^{-4}$  См·м<sup>-1</sup>.  
 $\lambda_0(\text{BaCO}_3) = \lambda_0(\text{Ba}^{2+}) + \lambda_0(\text{CO}_3^{2-}) = 55,0 + 66,0 = 121,0$  См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>.

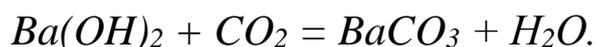
З виразу (1.5.15) знайдемо концентрацію, тобто розчинність:  $c = \chi / \lambda_0 = 25,025 \cdot 10^{-4} / 121,0 = 0,2068$  моль·м<sup>-3</sup> =  $2,07 \cdot 10^{-4}$  моль/л. При перерахунку на нормальну концентрацію ця величина має вигляд:  
 $2,07 \cdot 10^{-4} / 2 = 1,035 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

**Приклад 2.** Об'єм кондуктометричної комірки 25,0 мл. Опір комірки, заповненої 0,10 моль-екв·л<sup>-1</sup> розчином КСІ за температури 25 °С, складає 24,2 Ом. Опір цієї ж комірки, заповненої розведеним розчином Ва(ОН)<sub>2</sub>, становить 3,32 Ом. Після пропускання крізь комірку 0,5 л повітря опір комірки збільшився до 4,36 Ом. Розрахуйте вміст СО<sub>2</sub> в повітрі у відсотках, якщо молярна електропровідність Ва(ОН)<sub>2</sub> в досліджуваному інтервалі концентрацій дорівнює 410 Ом<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>.

Рішення: Користуючись результатами вимірювання опору та даними додатку 1 розрахуємо сталу комірки:

$$A = \chi \cdot R = 1,29 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot 24,2 \text{ Ом} = 0,312 \text{ м}^{-1}.$$

Опір розчину Ва(ОН)<sub>2</sub> збільшується після пропускання крізь нього повітря внаслідок зв'язування молекул СО<sub>2</sub> за реакцією:



Видно, що кількість молів вуглекислого газу, що містилася в 0,5 л повітря еквівалентна кількості зв'язаного  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  і може бути розрахована за зменшенням концентрації  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в кондуктометричній комірці.

Початкову ( $C^{\text{поч}}$ ) та кінцеву ( $C^{\text{кін}}$ ) концентрації  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  розрахуємо за рівняннями:

$$C = \frac{\chi}{\lambda} = \frac{A}{R * \lambda};$$

$$C^{\text{поч}} = \frac{0,312 \text{ м}^{-1} * 10^{-1} \text{ л} * \text{ м}^{-1}}{3,320 \text{ Ом} * 410 \text{ Ом}^{-1} \text{ моль}^{-1} * \text{ см}^2 * 100^{-1} \text{ л}^2 * \text{ см}^{-2}} = 2,29 * 10^{-3} \text{ моль} * \text{ л}^{-1};$$

$$C^{\text{кін}} = \frac{0,312 \text{ м}^{-1} * 10^{-1} \text{ л} * \text{ м}^{-1}}{4,360 \text{ Ом} * 410 \text{ Ом}^{-1} \text{ моль}^{-1} * \text{ см}^2 * 100^{-1} \text{ л}^2 * \text{ см}^{-2}} = 1,75 * 10^{-3} \text{ моль} * \text{ л}^{-1}.$$

$$\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{витраченого Ba}(\text{OH})_2) = (2,29 - 1,75) * 10^{-3} \text{ моль} * \text{ л}^{-1} \cdot$$

$$\frac{25,0 \text{ мл}}{1000 \text{ мл} * \text{ л}^{-1}} = 1,36 * 10^{-5} \text{ моль}.$$

Об'єм ( $V_{\text{CO}_2}$ ) та об'ємну частку ( $w, \%$ )  $\text{CO}_2$  в повітрі розрахуємо за відомими формулами:

$$V_{\text{CO}_2} = \nu(\text{CO}_2) * V_m = 1,36 * 10^{-5} \text{ моль} * 22,4 \text{ л} * \text{ моль}^{-1} = 3,04 * 10^{-4} \text{ л};$$

$$w, \% = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{повітря}}} * 100\% = \frac{3,04 * 10^{-4} \text{ л}}{0,5} * 100\% = 6,08 * 10^{-2}\%.$$

### 1.5.5. Закон Кольрауша

Рівняння (1.5.16) для нескінченного розведення, коли  $\alpha=1$ , приймає вигляд:

$$\lambda^\infty = (u_+^\infty + u_-^\infty)F = u_+^\infty F + u_-^\infty F = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty \quad (1.5.17).$$

Добуток рухливості йона на число Фарадея  $u_i F = \lambda_i$  називається йонною електричною провідністю. Отож молярна електрична провідність електроліту при нескінченному розведенні дорівнює сумі йонних електричних

провідностей при нескінченному розведенні. Це положення називається *законом Кольрауша* або законом адитивності електричної провідності при нескінченному розведенні.

За допомогою закону Кольрауша можна розрахувати  $\lambda^\infty$  слабких електролітів, визначивши експериментально  $\lambda^\infty$  для сильних електролітів. Наприклад:

$$\lambda_{\text{HCl}}^\infty = \lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^\infty = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty + \lambda_{\text{Na}^+}^\infty$$

$$\lambda_{\text{NaCl}}^\infty = \lambda_{\text{Na}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty$$

Склавши перше і друге рівняння і віднявши третє одержуємо:

$$\lambda_{\text{HCl}}^\infty + \lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^\infty - \lambda_{\text{NaCl}}^\infty = \lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty = \lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\infty .$$

Таким чином, щоб розрахувати граничну молярну провідність слабого електроліту – оцтової кислоти, необхідно експериментально визначити граничні молярні провідності сильних електролітів: HCl, NaCl і CH<sub>3</sub>COONa.

Дебай, Хюккель і Онзагер пояснили зменшення молярної електричної провідності сильних електролітів із збільшенням їх концентрації існуванням йонної атмосфери. Наявність йонної атмосфери породжує два ефекти електростатичного гальмування йонів: *релаксаційний і електрофоретичний*.

При русі в електричному колі йон скидає свою йонну оболонку і на його шляху виникає нова атмосфера. Ці процеси відбуваються не миттєво, а з деякою, хоча і великою, але скінченною швидкістю. Позаду йона атмосфера не встигає повністю зруйнуватися, а попереду – повністю сформуватися, симетричність йонної атмосфери порушується. Йон гальмується, і цей ефект гальмування називається *релаксаційним*.

Сутність електрофоретичного ефекту полягає в тому, що в електричному полі йон і його атмосфера переміщуються в протилежних напрямках. Центральний йон рухається в зустрічному потоці рідини, в зв'язку з чим

швидкість його руху зменшується.

Якщо зміну молярної електричної провідності, пов'язану з релаксаційним ефектом позначено через  $\Delta\lambda_1$ , а з електрофоретичним –  $\Delta\lambda_2$ , то можна записати:

$$\lambda = \lambda^\infty - \Delta\lambda_1 - \Delta\lambda_2 \quad (1.5.18).$$

Отже істинна величина провідності розчину електроліту є меншою за її граничне значення при безмежному розведенні розчину.

Кольрауш виявив, що в області малих концентрацій молярна електропровідність сильного електроліту змінюється в залежності від його концентрації, згідно рівняння:

$$\lambda = \lambda^\infty - A\sqrt{C} \quad (1.5.19),$$

де  $C$  – йонна концентрація,  $A$  – емпірична константа.

Цю залежність називають законом квадратного кореня.

При більш високих концентраціях сильних електролітів краще узгодження з експериментальними даними дає рівняння:

$$\lambda = \lambda^\infty - A\sqrt[3]{C} \quad (1.5.20),$$

Яке називають законом кубічного кореня.

Онзагер розрахував величини  $\Delta\lambda_1$  і  $\Delta\lambda_2$  і одержав нове рівняння для бінарного електроліту з однозарядними йонами:

$$\lambda = \lambda^\infty - (A + B\lambda^\infty)\sqrt{C} \quad (1.5.21),$$

Де  $A$  і  $B$  – константи, що залежать від природи розчинника і температури.

Цей вираз дозволяє аналітично розрахувати чисельне значення константи  $A$  в рівнянні Кольрауша.

Він виявив, що електрична провідність сильного електроліту зростає в сильних електричних полях. Даний ефект обумовлений тим, що у сильному електричному полі швидкість руху йонів електроліту може бути настільки велика, що йонна атмосфера не встигає сформуватися, тому електрофоретичне і релаксаційне гальмування зникає.

Після відкриття Віна, Дебай і Фалькенхаген теоретично передбачили ще один ефект. Суть його полягає у зростанні електропровідності розчину електроліту в електричному полі високої частоти. При високих частотах прикладеного електричного поля йони в розчині здійснюють коливальні рухи настільки малої амплітуди, що центральний атом не встигає вийти за межі йонної атмосфери і релаксаційне гальмування не виникає.

Приклад 1. Розрахувати молярну електропровідність при нескінченному розведенні розчину оцтової кислоти, знаючи молярну електропровідність при нескінченному розведенні розчинів соляної кислоти, ацетату натрію і хлориду натрію.

Рішення. Виходячи з положення про незалежний рух йонів при нескінченному розведенні (закон Кольрауша), можна стверджувати, що  $\lambda_0(\text{CH}_3\text{COOH})$ , є сумою  $\lambda_0(\text{H}^+)$  і  $\lambda_0(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ , тобто його можна визначити на підставі значень  $\lambda_0(\text{HCl})$ ,  $\lambda_0(\text{CH}_3\text{COONa})$  і  $\lambda_0(\text{NaCl})$ :

$$\lambda_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_0(\text{HCl}) + \lambda_0(\text{CH}_3\text{COONa}) - \lambda_0(\text{NaCl}).$$

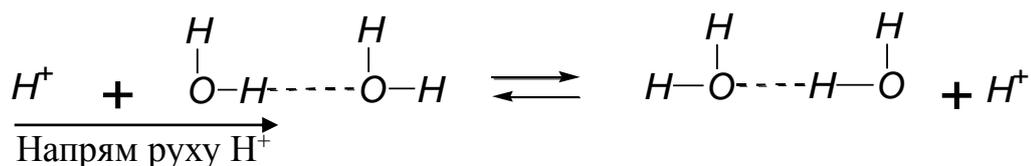
Значення граничних електричних провідностей візьмемо з додатку 2:

$$\lambda_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-) + \lambda_0(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda_0(\text{Na}^+) - \lambda_0(\text{Na}^+) - \lambda_0(\text{Cl}^-) = 362,0 + 41,0 = 390,7 \text{ (Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}\text{)}.$$

### 1.5.6. Протолітична теорія кислот і основ

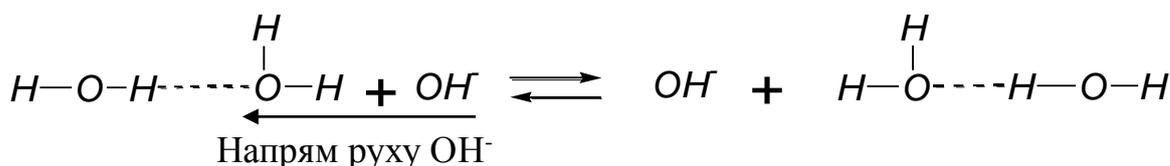
Рухливість йонів у водних розведених розчинах становить  $4\cdot 10^{-8}$ - $8\cdot 10^{-8}\text{ м}^2\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . Однак рухливість йонів гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  і  $\text{OH}^-$  є значно вищою і складає  $36,3 \text{ м}^2\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$  і  $20,5 \text{ м}^2\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . Аномально висока швидкість йонів  $\text{H}_3\text{O}^+$  і  $\text{OH}^-$  пояснюється особливим естафетним механізмом провідності. В електричному полі протони рухаються в напрямку поля по ланцюгу:

Схема 1



Аномальну високу швидкість йона  $OH^-$  можна представити аналогічно:

Схема 2



У цьому випадку спостерігається перехід протона від молекули води до йона гідроксилу, що призводить до уявного переміщення його в напрямку проти поля.

Теорія електролітичної дисоціації вперше дозволила дати строге визначення, що таке кислота і основа. Арреніус вважав, що кислота характеризується надлишком йонів  $H^+$ , а основа надлишком  $OH^-$ -йонів у розчині. Однак кислотно-основні властивості можуть проявлятися речовинами, коли існування йонів не передбачається. Наприклад, коли в органічних середовищах кислота взаємодіє з металом. У цих середовищах дисоціація кислоти не відбувається. На даний час з'ясовано, що в розчині неможливе існування вільного несольватованого йону водню. У воді завжди має місце рівновага:



з утворенням йону гідроксонію  $H_3O^+$ . Його існування не знаходить пояснення в теорії Арреніуса.

На підставі вивчення каталітичної дії кислот і основ Бренстед і Лоурі запропонували кислотою назвати речовину, здатну віддавати протон (йон  $H^+$ ), а основою – речовину здатну їх приєднувати. Ця теорія отримала назву *протолітичної теорії кислот і основ*. Так речовина А буде називатися кислотою, якщо вона бере участь у реакції:

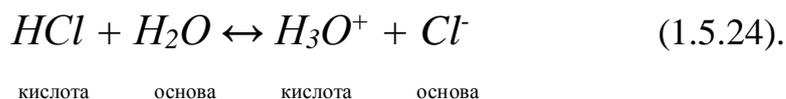


кислота    основа    протон

Із схеми видно, що основа  $B^-$  не обов'язково пов'язана з гідроксильною групою.

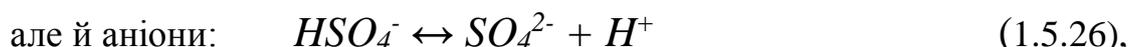
Окисно-відновна реакція вимагає одночасного існування окисненої і відновної форми. Аналогічно передача протона кислотою передбачає існування основи – речовини здатної прийняти протон. Речовина, що приєднала протон, у свою чергу може виступити в ролі кислоти.

У розчині соляної кислоти можна розглянути такі форми:



Як бачимо в протолітичній рівновазі з кожною кислотою спряжена відповідна основа.

Отже теорія Бренстеда-Лоурі має більш загальний характер, ніж класична теорія Арреніуса. У число кислот вона включає не лише нейтральні молекули:



а також катіони комплексних гідратів металів  $Al(OH_2)_6^{3+}$ ;  $Ti(OH_2)_6^{4+}$ ;  $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ .

Таким же чином можна виділити нейтральні основи  $H_2O$ ,  $NH_3$ , аніонні основи  $OH^-$ ,  $HPO_4^-$ ,  $CH_3COO^-$ , катіонні основи  $H_2N - NH_3^+$  і інші.

Якщо молекули розчинника не можуть ні приєднати ні віддати протони, то в такому розчиннику речовина не може проявити ні основних, ні кислотних властивостей.

Розчинники, що приєднують протони, а значить володіють властивостями основи називаються *протофільними* (вода, спирти, рідкий аміак, аміни і інші). Розчинники, що віддають протони і відповідно володіють кислотними властивостями, називаються *протогенними* (вода, спирти, оцтова, сульфатна кислота та інші). Розчинники, що не здатні ні віддавати, ні приєднувати протони,

називаються *апротонними* (бензол).

Виходячи з таких уявлень, можна сказати, що розчин кислоти або основи у воді є системою, в якій реалізується рівновага між двома парами спряжених кислот і основ:



кислота      основа      основа      кислота



основа      кислота      кислота      основа

Таким чином у залежності від властивостей розчинника і речовини вони можуть виступити в ролі кислоти або в ролі основи. Реакції, які відбуваються за участю протонів, називаються *протолітичними*.

## 1.6. Рівновага йонних реакцій у розчинах електролітів

### 1.6.1. Йонний добуток води

Чиста вода володіє незначною електропровідністю, пов'язаною з дисоціацією молекул  $H_2O$  на йони:



Для реакції дисоціації води можна записати вираз константи дисоціації:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad (1.6.2),$$

де  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$  і  $[H_2O]$  – відповідно концентрації йонів водню, гідроксилу і недисоційованих молекул води.

Молярну концентрацію молекул  $[H_2O]$  у воді можна розрахувати поділивши питому масу води на її молярну масу. Молярна маса води рівна  $18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а її питома маса становить  $1000 \text{ г} \cdot \text{літр}^{-1}$ , тому  $[H_2O] = \frac{1000 \text{ г/літр}}{18 \text{ г/моль}} = 55,5 \text{ моль} \cdot \text{літр}^{-1}$ .

Із врахуванням концентрації  $H_2O$  у воді вираз (1.6.2) набуває вигляду:

$$K_d \cdot 55,5 = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (1.6.3).$$

Оскільки  $K_d$  залежить тільки від температури і не залежить від концентрації йонів  $[H^+]$  і  $[OH^-]$ , тому добуток  $K_d \cdot 55,5$ , за постійної температури, є величиною сталою. Цю величину позначають  $K_w$  і називають йонним добутком води:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (1.6.4).$$

Йонний добуток води можна розрахувати за значенням електропровідності води. Враховуючи, що степінь дисоціації води  $\alpha \ll 1$  і те, що

$$[H^+] = [OH^-] = \alpha[H_2O] = 55,5\alpha, \text{ отримуємо:}$$

$$K_w = (55,5 \cdot \alpha)^2 \quad (1.6.5).$$

Згідно рівняння  $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}$  степінь дисоціації води рівна:

$$\alpha = \frac{\lambda_{H_2O}}{\lambda_{H_2O}^\infty} \quad (1.6.6),$$

де  $\lambda_{H_2O}$  – молярна електропровідність води;  $\lambda_{H_2O}^\infty = U_{H^+}^\infty + U_{OH^-}^\infty$  – електропровідність води, яку вона б мала в стані повної дисоціації;  $U_{H^+}^\infty$  і  $U_{OH^-}^\infty$  – рухливості йонів водню і гідроксилу при безмежному розведенні розчину.

Для визначення молярної електропровідності води скористаємося рівнянням:

$$\lambda_{H_2O} = \frac{\chi_{H_2O}}{[H_2O]} \quad (1.6.7),$$

де  $\chi_{H_2O}$  – питома електропровідність води. За різних температур питома електропровідність чистої води має такі значення:

Температура, °C	0	18	26	34	50
$\chi \cdot 10^6, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$	1,58	4,41	6,70	9,62	18,9

За даними довідника рухливість йонів водню і гідроксилу становить відповідно 36,6 і 20,5 м<sup>2</sup>·в<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Розрахуємо значення  $\lambda_{H_2O}$  за температури 18 °С:

$$\lambda_{H_2O} = \frac{\chi_{H_2O}}{[H_2O]} = \frac{4,41 \cdot 10^{-6}}{55,5 \cdot 10^3} = 7,95 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

Визначимо степінь дисоціації води для вказаної температури:

$$\alpha = \frac{\lambda_{H_2O}}{\lambda_{H_2O}^{\infty}} = \frac{7,95 \cdot 10^{-6}}{(36,6 + 20,5)} = 0,14 \cdot 10^{-6}$$

Отже за рівнянням (1.6.5)  $K_{\omega} = (55,5 \cdot 0,14 \cdot 10^{-6})^2 = 0,60 \cdot 10^{-14}$ .

Для різних температур  $K_{\omega}$  буде мати такі значення:

T, °С	0	10	18	20	40	60	80	100
$K_{\omega} \cdot 10^{14}$	0,13	0,36	0,60	0,86	3,80	12,6	34	74

Приведені дані вказують, що при підвищенні температури  $K_{\omega}$  збільшується.

Оскільки для чистої води  $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{\omega}}$ , то з зростанням температури також буде збільшуватися степінь дисоціації H<sub>2</sub>O.

### 1.6.2. Кислотність і лужність розчинів. Водневий показник

При дисоціації чистої води кількість йонів водню рівна кількості йонів гідроксилу і таке середовище називається нейтральним. У випадку розчинення в воді якої-небудь кислоти, наприклад сульфатної, то внаслідок дисоціації кислоти концентрація йонів водню в розчині буде значно більшою, ніж у чистій воді, а концентрація йонів OH<sup>-</sup> зменшиться.

Так, при вмісті в літрі розчину 0,5 моля повністю дисоційованої кислоти, концентрація йонів водню буде практично рівна концентрації кислоти, тобто  $[H^+] = 0,5 \text{ моль} \cdot \text{літр}^{-1}$ , а зниження концентрації OH<sup>-</sup>-йонів за температури 18 °С складатиме:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{K_w}{0,5} = \frac{0,6 \cdot 10^{-14}}{0,5} = 1,2 \cdot 10^{-14} \text{ моль} \cdot \text{літр}^{-1},$$

тобто в  $10^7$  разів менше, ніж в чистій воді, оскільки

$$[OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{0,6 \cdot 10^{-14}} = 0,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{літр}^{-1}.$$

Розчини, в яких концентрація йонів  $H^+$  більша, ніж йонів  $OH^-$ , називаються кислотами.

У випадку, коли у воді розчинений луг, концентрація йонів гідроксилу буде більшою, ніж концентрація йонів водню, і такі розчини називаються лужними. Ступінь лужності або кислотності розчинів у тих випадках, коли концентрація кислоти або лугу не перевищує  $1 \text{ моль} \cdot \text{літр}^{-1}$ , характеризується водневим показником розчину, який позначається рН:

$$pH = -\lg [H^+] \quad (1.6.8).$$

Якщо розчин нейтральний, то  $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$ . За температури  $20^\circ C$

$$pH = -\lg \sqrt{0,86 \cdot 10^{-14}} = -\lg 0,92 \cdot 10^{-7} \approx 7.$$

Якщо розчин кислотний, то

$$[H^+] > [OH^-], \text{ тоді } pH = -\lg [H^+] < 7,$$

а якщо лужний, то

$$[H^+] < [OH^-] \text{ і } pH = -\lg [H^+] > 7.$$

У розчині 1 н кислоти значення  $pH = -\lg 1 = 0$ , а в розчині 1н лугу

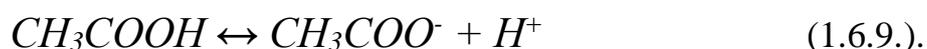
$$pH = -\lg \left( \frac{K_w}{[OH^-]} \right) = -\lg K_w + \lg [OH^-] = -\lg (10^{-14}) + \lg (1) = 14.$$

Таким чином при переході від 1н розчину кислоти до 1н розчину лугу рН середовища зростає від 0 до 14. При більш кислотних або більш лужних розчинах значення рН, як правило, не використовують і характеризують розчини за вмістом кислоти або лугу.

### 1.6.3. Буферні розчини

Буферними розчинами називають розчини з стійкою концентрацією йонів водню, тобто з певним значенням рН, яке практично не залежить від розведення розчину і мало змінюється при введенні в розчин сильної кислоти і сильного лугу.

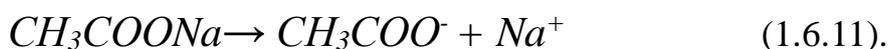
Зазвичай буферні розчини є розчинами, що містять слабку кислоту або сильну основу разом з їх сіллю. Прикладом буферного розчину може служити розчин суміші оцтової кислоти і ацетату натрію. Оцтова кислота у воді дисоціює за схемою:



Запишемо константу дисоціації кислоти:

$$K_{д.к.} = \frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} \quad (1.6.10).$$

Ацетат натрію в розчині дисоціює практично повністю:



У зв'язку з чим концентрація йонів  $CH_3COO^-$ , що утворюється при дисоціації ацетату натрію, практично рівна концентрації ацетату натрію в розчині.

Концентрація йонів водню, що утворюються при дисоціації оцтової кислоти, рівна:

$$C_{H^+} = K_{д.к.} \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}} \quad (1.6.12).$$

Степінь дисоціації оцтової кислоти досить мала, тому концентрація недисоційованої оцтової кислоти  $C_{CH_3COOH}$  практично рівна загальній концентрації кислоти  $C_k$  у розчині суміші оцтової кислоти і ацетату натрію, а концентрація ацетат йонів у розчині цілком зумовлена дисоціацією ацетату натрію і рівна загальній концентрації цієї солі  $C_{солі}$ . Отож, концентрація йонів водню в буферному розчині, що містить сіль слабкої кислоти і слабку кислоту, рівна:

$$C_{H^+} = K_{\text{д.к.}} \cdot \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{солі}}} \quad (1.6.13).$$

Прикладом буферного розчину, що містить сіль слабкої основи і сильної кислоти, є розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Дисоціація  $\text{NH}_4\text{OH}$  здійснюється за схемою:



Константа дисоціації основи рівна:

$$K_{\text{д.о.}} = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}} \quad (1.6.15).$$

Сіль  $\text{NH}_4\text{Cl}$  дисоціює повністю, а степінь дисоціації  $\text{NH}_4\text{OH}$  досить мала, тому концентрацію йонів  $\text{NH}_4$  пов'язану з дисоціацією солі, позначимо  $C_{\text{солі}}$ .

Концентрація недисоційованої основи в розчині  $C_{\text{осн}}$ . Підставляючи значення  $C_{\text{солі}} = C_{\text{NH}_4^+}$  і  $C_{\text{осн}} = C_{\text{NH}_4\text{OH}}$  у вираз (1.6.15), отримуємо:

$$K_{\text{д.о.}} = C_{\text{OH}^-} \frac{C_{\text{солі}}}{C_{\text{осн}}} \quad (1.6.16),$$

Оскільки  $C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\omega}}{C_{\text{H}^+}}$ , тоді:

$$K_{\text{д.о.}} = \frac{K_{\omega}}{C_{\text{H}^+}} \cdot \frac{C_{\text{солі}}}{C_{\text{осн}}} \quad (1.6.17).$$

Із виразу (1.6.17) отримуємо:

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\omega}}{K_{\text{д.о.}}} \cdot \frac{C_{\text{солі}}}{C_{\text{осн}}} \quad (1.6.18).$$

Аналіз рівнянь (1.6.12) і (1.6.18) дозволяє дійти висновку, що розведення буферних розчинів практично не змінює концентрацію йонів водню (рН) у розчині, оскільки відношення концентрації солі до концентрації кислоти або концентрації солі до концентрації основи, що входять у склад розчинів, при розведенні не змінюється.

У випадку введення в буферний розчин невеликої кількості сильної кислоти або сильної основи, рН цих розчинів змінюється слабо, оскільки при змішуванні кислоти з ацетатним буферним розчином її йони  $H^+$  зв'язуються з ацетатними йонами солі, утворюють відповідну кислоту або у випадку основи – ацетат.

Кількісною характеристикою ефективності буферних розчинів є буферна ємність, яка визначається як кількість кислоти або лугу (в молях), при введенні яких в розчин, рН розчину змінюється на одиницю.

#### 1.6.4. Добуток розчинності

При розчиненні твердих речовин у воді може бути досягнутий стан насичення розчину, при якому за даної температури розчинення речовин припиняється. При цьому тверда фаза буде знаходитися в рівновазі з розчиненою речовиною. Якщо сіль  $MA$  є електролітом, то в розчині встановлюється рівновага:



Константа дисоціації солі:

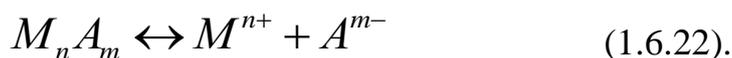
$$K_{д.МА} = \frac{C_{M^+} \cdot C_{A^-}}{C_{МА}} \quad (1.6.20).$$

Оскільки розчин насичений і концентрація  $C_{МА}$  в розчині буде величиною постійною, тому й добуток  $C_{M^+} \cdot C_{A^-} = K_{д.МА} \cdot C_{МА}$  для насиченого розчину є величиною постійною і називається добутком розчинності ( $ДР$ ):

$$ДР = C_{M^+} \cdot C_{A^-} \quad (1.6.21).$$

Таким чином в насиченому розчині солі добуток концентрацій йонів є величиною постійною.

У загальному випадку сіль дисоціює на йони різної валентності за рівнянням:



При цьому добуток розчинності слід записати у вигляді:

$$DP = C_{M^{n+}}^n \cdot C_{A^{m-}}^m \quad (1.6.23).$$

Рівняння (1.6.21) і (1.6.23) вказують на те, що при додаванні до розчину малорозчинної солі добре розчинної сполуки, що має спільний йон із малорозчинною сіллю, розчинність останньої буде зменшуватися.

Уведемо в розчин малорозчинної солі  $\text{AgCl}$   $0,1$  моль·літр<sup>-1</sup> добре розчинної кухонної солі  $\text{NaCl}$ . Добуток розчинності  $\text{AgCl}$  за температури  $25$  °C рівний  $1,6 \cdot 10^{-10}$ . За відсутності кухонної солі  $C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Cl}^-}$ , тому розчинність солі  $P$  становитиме:

$$P = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{літр}^{-1}.$$

У присутності  $\text{NaCl}$  концентрація йонів  $\text{Cl}^-$  буде рівною концентрації кухонної солі, тобто  $0,1$  моль·літр<sup>-1</sup>. За даних обставин розчинність  $\text{AgCl}$  зміниться і буде становити:

$$P = C_{\text{Ag}^+} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{C_{\text{Cl}^-}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{літр}^{-1}.$$

Таким чином розчинність  $\text{AgCl}$  у присутності  $0,1$  моль·літр<sup>-1</sup>  $\text{NaCl}$  в  $10^4$  разів є меншою ніж при відсутності вказаної кількості кухонної солі.

### 1.6.5. Стан йонів у розчині солей при гідролізі

Якщо в розчині солей уводити луг, то при досягненні певної величини рН відбувається осадження малорозчинних гідроксидів металів. Значення рН, при якому починається випадання в осад гідроксиду металу, називається рН гідратоутворення.

рН гідратоутворення пов'язаний із добутком розчинності утвореного гідроксиду металу. З'ясуємо залежність між рН гідратоутворення і добутком розчинності гідроксиду металу.

Якщо концентрація солі МА в розчині рівна  $C_{MA}$ , то підлугування розчину буде приводити до утворення малорозчинного гідроксиду металу МОН. Добуток розчинності МОН становитиме:  $DP_{МОН} = C_{M^+} \cdot C_{OH^-}$ , а його розчинність буде рівною:

$$C_{OH^-} = \frac{DP_{МОН}}{C_{M^+}} \quad (1.6.24),$$

де  $C_{M^+}$  – концентрація катіону, рівна концентрації солі  $C_{соли}$ .

Враховуючи, що  $K_{\omega} = C_{H^+} \cdot C_{OH^-}$ , запишемо:

$$C_{OH^-} = \frac{K_{\omega}}{C_{H^+}} = \frac{DP_{МОН}}{C_{M^+}} \quad (1.6.25).$$

З даного рівняння отримуємо:

$$C_{H^+} = \frac{K_{\omega} \cdot C_{M^+}}{DP_{МОН}} = \frac{K_{\omega} \cdot C_{соли}}{DP_{МОН}} \quad (1.6.26).$$

Рівняння (1.6.26) пов'язує концентрацію йонів водню, яка обумовлює початок осадження гідроксиду металу, з концентрацією солі і добутком розчинності МОН:

$$pH = -\lg C_{H^+} = \lg DP_{МОН} - \lg K_{\omega} - \lg C_{соли} \quad (1.6.27).$$

Вираз (1.6.27) вказує, що зростання концентрації солі МА зміщує рН до більш кислих значень.

### Контрольні питання

1. Сформулюйте основні положення теорії електролітичної дисоціації Арреніуса.
2. Викладіть недоліки теорії електролітичної дисоціації.
3. Опишіть розвиток теорії електролітичної дисоціації від часу її виникнення і до сучасності.

4. Поясніть фізичний зміст ізотонічного коефіцієнта  $i$ . Як його визначають? Наведіть рівняння, яке пов'язує величину  $i$  зі ступенем дисоціації електроліту.
5. Викладіть властивості розчинів слабких електролітів. Що таке ступінь  $i$  константа електролітичної дисоціації? Як їх визначають?
6. Наведіть вираз для ступеня дисоціації кислот:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  і основ:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgOH}$ .
7. Виведіть рівняння закону розведення Оствальда.
8. Викладіть основні положення теорії сильних електролітів.
9. Що таке електропровідність?
10. Що ми розуміємо під поняттям – питома електропровідність? В яких одиницях вона вимірюється?
11. Накресліть графік залежності питомої електропровідності слабких і сильних електролітів від концентрації і поясніть його.
12. Як впливають властивості йонів на їх рухливість у розчині?
13. Які особливості переміщення йонів водню та гідроксилу у водному середовищі?
14. Як впливає температура на питому електропровідність рідин?
15. Що таке молярна електропровідність? Як вона зв'язана з питомою?
16. Як залежить молярна електропровідність розчинів сильних і слабких електролітів від розведення розчинів?
17. Що таке молярна електропровідність при безкінечному розведенні?
18. Як залежить молярна електропровідність від температури?
19. Поясніть суть закону незалежності руху йонів (закон Кольрауша).
20. Як впливає температура на рухливість йонів?
21. Виведіть рівняння, яке пов'язує молярну електропровідність зі ступенем дисоціації електроліту.
22. Яка формула йонного добутку води?
23. Константа дисоціації залежить від температури? Чому?

24. Що являє собою показник рН?
25. Що являють собою буферні розчини?
26. Що являє собою добуток розчинності?
27. Константа дисоціації гідроксиду амонію дорівнює  $1,79 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Розрахувати концентрацію  $\text{NH}_4\text{OH}$ , при якій ступінь дисоціації дорівнює 0,01 і молярну електропровідність розчину при цій концентрації.
28. Питома електропровідність 4 %-го водного розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $18^\circ\text{C}$  дорівнює  $0,168 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ , густина розчину -  $1,026 \text{ г/см}^3$ . Розрахувати молярну електропровідність розчину.
29. Молярна електропровідність нескінченно розведених розчинів  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  і  $\text{AgNO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$  дорівнює відповідно 149,9; 145,0 і  $133,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Яка молярна електропровідність нескінченно розведеного розчину  $\text{AgCl}$  при  $25^\circ\text{C}$ ?

### Рекомендована література

1. С. Г. Шейко, М. П. Міхєєва. Електрохімія для студентів технічних університетів. – Донецьк: Видавництво «Ноулідж», 2011. – 226 с.
2. К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. Для вузов. / Под ред. К.С. Краснова – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
3. Н. І. Смик. Збірник задач з електрохімічних методів аналізу. – К.: ВПЦ “Київський університет”, 2006. – 82 с.
4. Колпакова Н. А., Онисимова Л. С., Пикула Н. А. и др. Сборник задач по электрохимии: Учеб. для вузов. / Под ред. Колпаковой Н.А. - М., 2003.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К. П., Равделя А. А. - Л., 1974.
6. Кубасов В. Л., Зарецкий С. А. Основы электрохимии. – М. Химия, 1976, – 184 с.

## Розділ 2. Електродний потенціал та електрорушійна сила

### 2.1. Електродний потенціал

Електрохімічна система, у якій за рахунок хімічних реакцій здійснюється електрична робота, називається гальванічним (електрохімічним) елементом. Загальну схему гальванічного елемента можна представити таким чином:



Межі поділу фаз у схемі позначаються вертикальними лініями. М – провід під'єднання.

Якщо струмопідводи не замкнені на споживання електричної енергії то елемент називається правильно розімкнутим.

Різниця потенціалів на кінцях правильно розімкнутого елемента є його електрорушійною силою (ЕРС). ЕРС гальванічного елемента дорівнює сумі перепадів (стрибків) електричних потенціалів на межах поділу фаз:

$$E = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_d + \varphi_k \quad (2.1.1),$$

де  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  – електродні потенціали;  $\varphi_d$  – дифузійний потенціал;  $\varphi_k$  – контактний потенціал.

Розглянемо механізм виникнення електродного потенціалу на прикладі мідного електроду зануреного в розчин його солі, а саме  $\text{CuSO}_4$ . Хімічні потенціали йонів міді в мідному електроді і в розчині неоднакові. Хімічний потенціал йонів міді в металі при даній температурі – величина стала. Хімічний потенціал йонів в розчині залежить від концентрації розчину. Припустимо, що концентрація розчину така, що хімічний потенціал йонів міді в розчині більший ніж хімічний потенціал йонів міді у металі. Тоді при зануренні металу в розчин частина йонів  $\text{Cu}^{2+}$  дегідратуються і осідають на металі і його заряджають. Аніони  $\text{SO}_4^{2-}$  притягуються до зарядженої поверхні металу утворюючи подвійний електричний шар:

Пов'язана з подвійним електричним шаром різниця потенціалів змінюється до того часу поки не наступить рівновага. Якщо концентрація йонів

міді у розчині мала і їх хімічний потенціал у розчині менший, ніж у металі – буде спостерігатися зворотній процес. Утворені позитивно заряджені вакансії атомів у металі притягують аніони  $\text{SO}_4^{2-}$  і поверхня електроліту заряджається від'ємно.

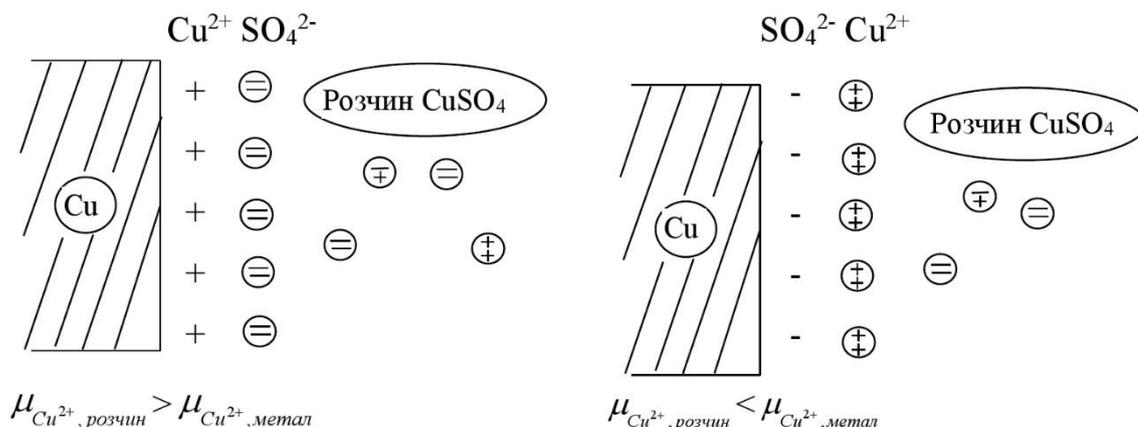
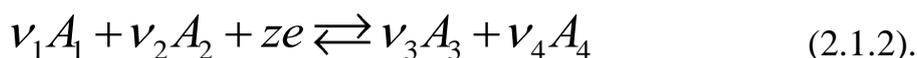


Рис. 2.1.1. Схеми утворення подвійного електричного шару

У свою чергу катіони  $\text{Cu}^{2+}$  концентруються біля від'ємно зарядженої поверхні електроліту і формують подвійний електричний шар. Значення електродного потенціалу безпосередньо виміряти неможливо. Тому його вимірювання здійснюють методом порівняння із потенціалом стандартного електроду.

Припустимо, що на електроді оборотно та ізотермічно проходить реакція:



Електрична робота реакції рівна добутку величини електродного потенціалу на заряд, що переноситься:

$$W_{el} = z F \varphi \quad (2.1.3).$$

Електрична робота здійснюється за рахунок зменшення енергії Гіббса, яка визначається за рівнянням ізотерми хімічної реакції:

$$z F \varphi = -\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}} \quad (2.1.4),$$

де  $K$  – константа рівноваги реакції,  $a_1, a_2, a_3, a_4$  - початкові (нерівноважні) активності реагентів.

Із рівняння (2.1.4) випливає, що величина електродного потенціалу

$$\varphi = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}} \quad (2.1.5).$$

Якщо початкові активності рівні 1, то

$$\varphi = \frac{RT}{zF} \ln K = \varphi_0 \quad (2.1.6),$$

де  $\varphi_0$  – стандартний потенціал.

Стандартний електродний потенціал – це потенціал електрода при умові, що активності компонентів, які беруть участь в електродній реакції, дорівнюють одиниці.

Отож

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}} \quad (2.1.7).$$

Якщо перейти до десяткових логарифмів, отримуємо:

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}} \quad (2.1.8),$$

або

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{\theta}{z} \lg \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}} \quad (2.1.9),$$

де

$$\theta = \frac{2,303RT}{F} \quad \text{– крутість електродної функції.}$$

При  $T=298$  К рівняння (2.1.9) набуває вигляду:

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}} \quad (2.1.10).$$

## 2.2. Електрохімічні потенціали окисно-відновних реакцій

Окисно-відновним називають потенціал, що виникає на межі платиного електроду з розчином, який містить окиснену і відновлену форму речовини.

Для прикладу розглянемо платинову пластину, занурену у водний розчин солей  $\text{FeCl}_2$  і  $\text{FeCl}_3$ . Металічна платина є інертним матеріалом і в розчин катіони не поставляє.

У розчині катіони  $\text{Fe}^{3+}$  являються окисненою формою, відносно катіонів  $\text{Fe}^{2+}$ , і можуть відновлюватися, забираючи електрони у платиного електроду і заряджаючи його позитивно. У свою чергу катіони  $\text{Fe}^{2+}$  є відновленою формою і віддають електрони платині, окиснюючись до  $\text{Fe}^{3+}$ . При досягненні рівності швидкостей процесів окиснення і відновлення встановлюється хімічна рівновага.

Результатуючий окисно-відновний потенціал залежить від концентрації двох форм катіонів заліза в розчині і визначається рівнянням Нернста (виведення рівняння Нернста приводиться у параграфі 3.4.1.):

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (2.2.1).$$

Стандартним окиснювально-відновним потенціалом  $\varphi_{\text{Ox/Red}}^0$  вважають потенціал, що виникає на платиновому електроді, зануреному в розчин із концентрацією окисненої і відновленої форми рівною 1 моль/л при температурі 298 К.

Вимірюють величину стандартних окиснювально-відновних потенціалів відносно стандартного водневого електроду. Значення  $\varphi_{\text{Ox/Red}}^0$  деяких півреакцій приведені в таблиці 2.2.1.

В умовах, що відрізняються від стандартних електродний потенціал системи  $\varphi_{\text{Ox/Red}}^0$  розраховують за рівнянням:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (2.2.2),$$

де  $\varphi_{Ox/Red}^0$  - стандартний електродний потенціал;  $R$  – універсальна газова постійна (8,31 Дж/моль·К);  $T$  – температура, К;  $n$  – число електронів, що приймають участь у реакції;  $F$  – стала Фарадея (96487 Кл/моль);  $[Ox]$ ,  $[Red]$  – концентрація окисненої і відновленої форм речовини, моль/л.

Таблиця 2.2.1.

Стандартні електродні потенціали деяких реакцій у водних розчинах при температурі 298 К.

Електродна реакція	Потенціал, В
$2H_2O + 2e = H_2 + OH^-$	-2,93
$Al(OH)_3 + 3e = Al + 3OH^-$	-2,31
$MnCO_3 + 2e = Mn + CO_3^{2-}$	-1,35
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,90
$Cu_2O + H_2O + 2e = 2Cu + 2OH^-$	-0,361
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,140
$2H^+ + 2e = H_2$	0,0000
$2NO + 2e = N_2O_2^{2-}$	0,1
$O_2^- + H_2O + e = OH^- + HO_2^-$	0,4
$ClO_2^- + H_2O + 2e = ClO^- + 2OH^-$	0,59
$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	0,682
$HO_2^- + H_2O + 2e = 3OH^-$	0,88
$AuCl_4^- + 3e = Au + 4Cl^-$	1,00
$ClO_2^- + 6H^+ + 6e = Cl^- + 3H_2O$	1,45
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1,77
$OH + e = OH^-$	2,0
$OH + 2H^+ + e = H_2O$	2,8
$F_2 + 2H^+ + 2e = 2HF$ (водн)	3,06

У реакції:



окисненою формою є  $Mg^{2+}$ , а відновленою –  $Mg$ . Метали у відновленій формі мають концентрацію 1, тому

$$\varphi_{Mg^{2+}/Mg} = \varphi_{Mg^{2+}/Mg}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Mg^{2+}] \quad (2.2.4).$$

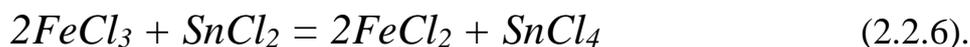
За величиною електродного потенціалу реакції можна судити про термодинамічну її ймовірність, оскільки ізобарно-ізотермічний потенціал  $\Delta G$  пов'язаний з електродним потенціалом реакції рівнянням:

$$\Delta G = -nF\varphi_{M^{n+}/M} \quad (2.2.5).$$

Реакція проходить самочинно в прямому напрямку, якщо  $\Delta G < 0$ , а  $\varphi_{M^{n+}/M} > 0$ .

Реакція у зворотньому напрямку здійснюватиметься коли  $\Delta G > 0$ , а  $\varphi_{M^{n+}/M} < 0$ .

Розглянемо взаємодію хлориду заліза (III) з хлоридом олова (II) за реакцією:



Для з'ясування можливості перебігу даної реакції необхідно розрахувати величину ізобарно-ізотермічного потенціалу  $\Delta G$ . Реакція проходить в сторону зменшення вільної енергії Гіббса ( $\Delta G < 0$ ). Однак для окиснювально-відновних реакцій критерієм направленості процесу можуть служити величини окисно-відновних потенціалів.

Реакцію (2.2.6) можна записати у вигляді:



Кожна з наведених реакцій характеризується своїм потенціалом ( $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,771B, \varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = 0,153B$ ). Оскільки переміщення електрону

відбувається від електроду з меншим потенціалом до електроду з більшим потенціалом, тому й окиснювально-відновна реакція буде проходити за цією схемою. Отож у стандартних умовах катіони  $Fe^{3+}$  будуть окиснювати катіони  $Sn^{2+}$ , так як значення  $\varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 < \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$ .

В міру зростання концентрації катіонів  $Sn^{4+}$  величина потенціалу  $\varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0$  збільшується, а величина потенціалу  $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$  зменшується.

Процеси за участю окиснювально-відновних реакцій (2.2.7) і (2.2.8) будуть тривати до встановлення у системі рівності їх потенціалів.

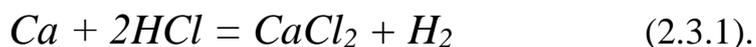
### 2.3. Електрохімічний ряд стандартних потенціалів металів у водних розчинах

Розмістивши всі метали за зростанням величини їх стандартного електрохімічного потенціалу, отримаємо ряд, який дозволяє характеризувати метали щодо їх хімічної активності (таблиця 2.2.2).

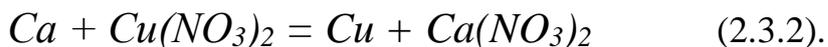
У цьому ряду, чим менше алгебраїчне значення електродного потенціалу металу, тим легше він віддає електрони (окиснюється) і водночас виявляє більшу відновлюючу дію щодо катіонів металу, що стоять у ряду з правої сторони. Для прикладу,  $Na$  ( $\varphi_{Na^+/Na}^0 = -2,714B$ ) є кращим відновником у порівнянні з  $Zn$  ( $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763B$ ), однак поступається в цьому  $K$  ( $\varphi_{K^+/K}^0 = -2,924B$ ).

Отож чим лівіше знаходиться метал в ряду напруг, тим він хімічно активніший – легше окиснюється, виявляє більшу відновлюючу активність, однак важче відновлюється з йонного стану.

Всі метали з від'ємною величиною електродного потенціалу, розміщені лівіше водню, окиснюються йонами  $H^+$  і спричиняють виділення  $H_2$  з розведених розчинів кислот ( $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $H_2SO_4$ ):



Метали, які розміщені в ряду напруг лівіше, витісняють метали, що стоять правіше з розчинів їх солей:



У ряду напруг метали від Li до Al вважаються активними, від Ti до Cd – середньоактивними, а метали після Ni рахуються слабоактивними.

Таблиця 2.2.2.

Стандартні електродні потенціали металів (ряд напруг металів).

Електрод	Потенціал, В	Електрод	Потенціал, В
Li <sup>+</sup> /Li	-3,045	Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0,403
Rb <sup>+</sup> /Rb	-2,925	Co <sup>2+</sup> /Co	-0,277
K <sup>+</sup> /K	-2,924	Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,25
Cs <sup>+</sup> /Cs	-2,923	Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,136
Ba <sup>2+</sup> /Ba	-2,90	Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,127
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,87	Fe <sup>3+</sup> /Fe	-0,037
Na <sup>+</sup> /Na	-2,714	2H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	-0,000
Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2,37	Sb <sup>3+</sup> /Sb	+0,20
Al <sup>3+</sup> /Al	-1,70	Bi <sup>3+</sup> /Bi	+0,215
Ti <sup>2+</sup> /Ti	-1,607	Cu <sup>2+</sup> /Cu	+0,34
Zr <sup>4+</sup> /Zr	-1,58	Cu <sup>+</sup> /Cu	+0,52
Mn <sup>2+</sup> /Mn	-1,18	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /Hg	+0,79
V <sup>2+</sup> /V	-1,18	Ag <sup>+</sup> /Ag	+0,80
Cr <sup>2+</sup> /Cr	-0,913	Hg <sup>+</sup> /Hg	+0,85
Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,763	Pt <sup>2+</sup> /Pt	+1,19
Cr <sup>3+</sup> /Cr	-0,74	Au <sup>3+</sup> /Au	+1,50
Fe <sup>2+</sup> /Fe	0,44	Au <sup>+</sup> /Au	+1,70

Для встановлення залежності електродного потенціалу водневого електроду від рН в стандартних умовах використаємо рівняння Нернста:

$$\varphi_{H^+/H} = \varphi_{H^+/H}^0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \quad (2.3.3).$$

Оскільки  $\varphi_{H^+/H}^0 = 0,000\text{В}$ , а  $\ln [H^+] = -pH$ , тому за нормальних умов

$$\varphi_{H^+/H} = \frac{RT}{F} \ln [H^+] = -0,059 pH \quad (2.3.4).$$

Отже у воді з  $pH = 7,0$  потенціал  $\varphi_{H^+/H}$  буде становити  $-0,413\text{ В}$ , це значить, що метали які мають більший від'ємний потенціал будуть відновлювати катіони  $H^+$  у водному середовищі.

Однак на практиці не всі метали, що розміщені в ряду напруг лівіше  $Cd$ , витісняють водень із води, а метали від  $Cd$  до водню – водень з розчинів кислот. Це пов'язано з тим, що при окисненні деяких металів на їх поверхні утворюються нерозчинна плівка, яка обмежує подальшу його реакційну активність. Прикладом може служити пасивація свинцю в сульфатній кислоті, внаслідок утворення плівки  $PbSO_4$ .

Метали в ряду напруг до магнію взаємодіють з водою. Сам магній витісняє водень із гарячої води, а наступні метали, включаючи кадмій, утворюють на поверхні нерозчинні гідроксиди і не взаємодіють з водою.

Таким чином електрохімічний ряд стандартних потенціалів металів дає важливу інформацію щодо їх хімічної активності, однак в окремих хімічних процесах слід враховувати індивідуальні особливості металів.

## 2.4. Класифікація електродів

### 2.4.1. Електроди першого роду

У залежності від природи електродної реакції розрізняють декілька типів електродів: електроди першого роду, другого роду, окисно-відновні, йоноселективні.

Електродом першого роду називають метал або неметал занурений у

розчин, який містить його йони. Електрод першого роду показують у вигляді схеми:  $M^{2+} | M$ . Рівняння електродної реакції:



Для ідеальних розчинів

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad (2.4.2),$$

де  $\mu_i^0$  – стандартний хімічний потенціал;  $C_i$  – концентрація компонента в розчині.

Для реальних розчинів концентрацію замінюють активністю:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.4.3).$$

Поняття активності було введено Льюїсом. Активність – це величина, підстановка якої замість концентрації в термодинамічні рівняння, робить їх справедливими для реальних систем.

Активність дорівнює добутку концентрації на коефіцієнт активності:

$$a_i = c_i y_i \quad (2.4.4).$$

Загальне рівняння електродного потенціалу для електроду першого роду має вигляд:

$$\varphi_{M|M^{2+}} = \varphi_0 + \frac{\theta}{z} \lg \frac{a_M}{a_{M^{2+}}} \quad (2.4.5).$$

Якщо врахувати, що  $a_M = \text{const}$  і прийmemo уявно, що воно рівно одиниці, вираз (2.4.5) спрощується:

$$\varphi_{M|M^{2+}} = \varphi_0 - \frac{\theta}{z} \lg a_{M^{2+}} \quad (2.4.6).$$

Рівняння (2.4.6) отримане вперше Нернстом і носить назву рівняння Нернста.

Потенціал електроду першого роду залежить від активності одного певного виду йонів. Такі йони називаються потенціалвизначаючими.

Прикладом металічного електроду першого роду може бути мідний електрод у розчині солі міді  $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ . До неметалічних електродів першого роду належить, наприклад, селеновий електрод  $\text{Se}^{2-} | \text{Se}$ . Металічний електрод першого роду оборотний до катіона, а неметалічний – до аніона.

Різновидом електродів першого роду є газові електроди. Газовий електрод містить метал (Pt, Pd), насичений газом і занурений у розчин, який містить йони цієї газоподібної речовини. Найбільш важливим представником газових електродів є водневий електрод. Конструкція його показана на рисунку:

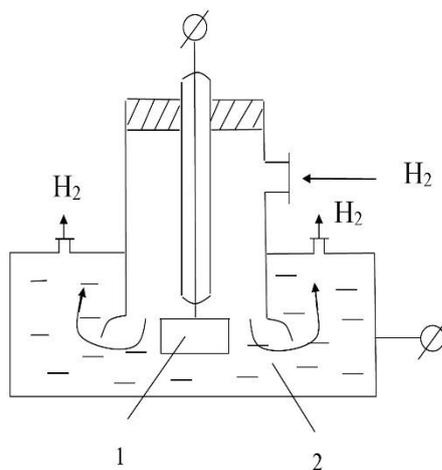


Рис.2.4.1. Конструкція водневого електроду: 1 – платинова пластинка покрита високодисперсною платиною (платинова чорнота); 2 – водний розчин через який пропускають очищений водень

Схема електроду:  $\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}$ . Молекули водню адсорбуються на частинках платини, адсорбційні сили сприяють дисоціації молекул на атоми, атоми відновлюються – віддають електрон платині і переходять у розчин:



Водневому електроду відповідає реакція:



Використовуючи рівняння (2.4.6) одержимо:

$$\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+} = \varphi_0 - \frac{\theta}{z} \lg \frac{P_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \quad (2.4.9),$$

де  $P_{H_2}$  - парціальний тиск водню (прийmemo рівним 1), тоді рівняння (2.4.9) спрощується. Оскільки:

$$\lg \frac{1}{a^2} = \lg a^{-2} = -2 \lg a \quad (2.4.10),$$

$$\text{то } \varphi_{H_2|H^+} = \varphi_0 + \theta \lg a_{H^+}^2 \quad (2.4.11).$$

Коли водневий електрод працює в умовах  $a_H=1$  ( $P_{H_2} = 101,3$  кПа) він називається стандартним [ $1_{\text{атм}} = 1,01 \cdot 10^5$  Па].

Потенціал стандартного водневого електрода прийнятий рівним нулю при всіх температурах.

Враховуючи, що стандартний потенціал водневого електроду рівний нулю, отримуємо кінцеве рівняння для потенціалу водневого електроду:

$$\varphi_{H_2|H^+} = \theta \lg a_H = -\theta pH \quad (2.4.12).$$

Перевага водневого електроду – надійність та відтворюваність значень його потенціалу в різних розчинниках і при різних температурах. Недоліки – тривале встановлення рівноважного значення потенціалу, особливо в органічних розчинниках.

Уведення водневої шкали дозволило визначити потенціали різних електродів у вигляді числових значень і порівнювати їх між собою. Для уніфікації системи знаків електродних потенціалів Міжнародний союз чистої і прикладної хімії (IUPAC) (Стокгольм, 1953 р.) прийняв конвенцію, згідно якої спочатку вказується матеріал одного з двох утворюючих електродів, потім примикаючий до нього розчин, потім розчин, що контактує із другим електродом і, на кінець, матеріал другого електроду. Якщо дифузійний потенціал відсутній між електролітами ставиться ||, якщо ні – то ⋮.

Щоб одержати для цинкового електроду знак потенціалу, який відповідає конвенції, електрохімічну схему записують:



Реакція записується так.



Оскільки в ланцюгу електричної схеми позитивна електрика тече справа наліво, то значення електродного потенціалу цинку буде від'ємним.

Приклад 1. Розрахувати рівноважний потенціал водневого електроду при 298 К, заповненого розчином, який містить 0,1 моль HCl на 1 кг води, середній коефіцієнт активності йонів рівний 0,796. Парціальний тиск газу на електроді рівний  $0,95 \cdot 10^5$  Па, нормальний атмосферний тиск  $1,013 \cdot 10^5$  Па,  $\varphi_{H^+, H_2}^0 = 0$ .

Рішення. Використаємо рівняння для визначення рівноважного потенціалу водневого електроду:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_{H^+, H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{\tilde{p}_{H_2}} = \\ &= \frac{b_0 (m\gamma_{\pm})^2}{2 \tilde{p}_{H_2}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{(0,1 \cdot 0,796)^2}{0,95 \cdot 10^5 / (1,013 \cdot 10^5)} = -0,06 \text{ В} \end{aligned}$$

#### 2.4.2. Електроди другого роду

Електрод другого роду складається з металу, покритого шаром його важкорозчинної солі і зануреного в розчин, який містить аніони цієї солі. Електрод другого роду записують у вигляді схеми:  $A \mid MA, M$ . Рівняння електродної реакції:



Потенціал електроду другого роду можна записати у вигляді рівняння:

$$\varphi_{M, MA \mid A^{z-}} = \varphi_0 - \frac{\theta}{z} \lg \frac{a_M a_{A^{z-}}}{a_{MA}} \quad (2.4.16).$$

Враховуючи сталість  $a_M$  і  $a_{MA}$  отримуємо:

$$\varphi_{M,MA|A^{z-}} = \varphi_0 - \frac{\theta}{z} \lg a_{A^{z-}} \quad (2.4.17).$$

З цього рівняння стає зрозуміло, що електрод другого роду оборотний до аніона. Потенціал цього електроду можна виразити також через активність йонів важкорозчинної солі, використовуючи добуток розчинності цієї солі:

$$DP_{MA} = a_{M^{z+}} a_{A^{z-}} \quad (2.4.18),$$

звідси

$$a_{A^{z-}} = \frac{DP_{MA}}{a_{M^{z+}}} \quad (2.4.19).$$

Отже

$$\varphi_{M,MA|A^{z-}} = \varphi_0 - \frac{\theta}{z} \lg DP_{MA} + \frac{\theta}{z} \lg a_{M^{z+}} \quad (2.4.20).$$

Вводимо позначення:

$$\varphi_0 - \frac{\theta}{z} \lg DP_{MA} = \varphi_{0I} \quad (2.4.21).$$

Тоді рівняння (2.4.20.) матиме вигляд:

$$\varphi_{M,MA|A^{z-}} = \varphi_{0I} + \frac{\theta}{z} \lg a_{M^{z+}} \quad (2.4.22),$$

де  $\varphi_{0I}$  - стандартний потенціал електроду другого роду. Отож порівнюючи стандартні потенціали відповідних електродів першого і другого роду можна визначити добутки розчинності важкорозчинних солей.

Електроди другого роду широко використовується в електрохімічних вимірюваннях як електроди порівняння. На практиці широке розповсюдження знайшли хлорсрібний та каломельний електроди.

Хлорсрібний електрод представляють у вигляді схеми:  $Cl^- | AgCl, Ag$ . Конструкція хлорсрібного електроду показана на рис. 2.4.2. Срібний електрод 2 покритий шаром  $AgCl$  і занурений у розчин  $KCl$ . Електролітичний контакт із

досліджуваним розчином здійснюється через азбестову нитку впаяну в скло. На хлорсрібному електроді проходить реакція:



Конструкція хлорсрібного електрода показана на рисунку:

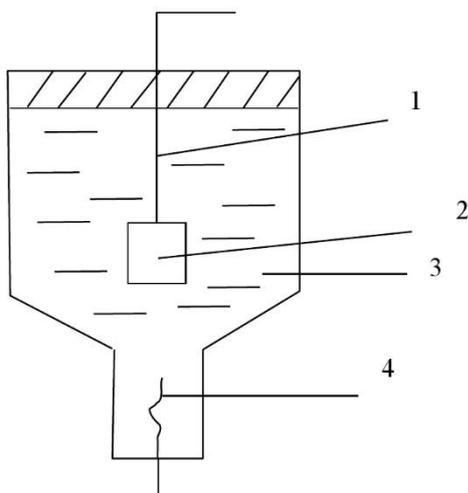
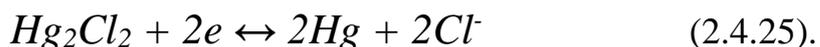


Рис. 2.4.2. Хлорсрібний електрод: 1 – срібний дріт, 2 – срібний електрод, покритий хлоридом срібла, 3 – розчин KCl, 4 – азбестова нитка

При температурі 298 К потенціал хлорсрібного електроду визначається за рівнянням:

$$\varphi_{Ag,AgCl|Cl^-} = 0,2224 - 0,0591 \lg a_{Cl^-} \quad (2.4.24).$$

У каломельному електроді паста із ртуті і каломелі ( $Hg_2Cl_2$ ) вміщується у розчин хлориду калію. Електродний контакт здійснюється з допомогою азбестової нитки. Схема каломельного електроду:  $Cl^- | Hg_2Cl_2, Hg$ . На ньому проходить реакція:



Рівняння для електродного потенціалу:

$$\varphi_{Hg,Hg_2Cl_2|Cl^-} = \varphi_0 - \theta \lg a_{Cl^-} \quad (2.4.26).$$

Використовують каломельні електроди які містять 0,1 м, 1 м і насичений розчин KCl. При температурі 298 К їх потенціали відповідно дорівнюють 0,337 В;

0,2801 В; 0,2412 В.

Приклад 1. Розрахувати при 298 К рівноважні електродні потенціали електрохімічного ланцюга  $Zn|ZnCl_2|KCl|AgCl,Ag$ , якщо молярні концентрації  $KCl$  і  $ZnCl_2$  однакові і рівні 0,01 моль/кг, а середні коефіцієнти активності йонів в цих розчинах відповідно рівні 0,902 і 0,710. Стандартні потенціали систем  $\varphi_{Cl^-,AgCl,Ag}^0$  і  $\varphi_{Zn^{2+},Zn}^0$  відповідно рівні 0,222 В і -0,763 В. Написати рівняння електродних реакцій і сумарної реакції в електрохімічному ланцюзі.

Рішення. Електрохімічний ланцюг складається з електродів першого і другого роду, яким відповідають реакції  $Zn^{2+}+2e^- \leftrightarrow Zn$  і  $AgCl + e^- \leftrightarrow Ag + Cl^-$ . Для складання рівнянь загальної реакції в ланцюгу необхідно урівняти електродні реакції за числом електронів і реагуючих речовин. Тому сумарна реакція в ланцюгу буде:  $2AgCl + Zn \leftrightarrow 2Ag + 2 ZnCl_2$ . Використаємо такі рівняння для визначення електродних потенціалів:

$$\begin{aligned}\varphi_{Cl^-,AgCl,Ag} &= \varphi_{Cl^-,AgCl,Ag}^0 - b_0 \lg a_{Cl^-} = \\ &= 0,222 - 0,059 \lg(0,01 * 0,902) = 0,324 \text{ В} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varphi_{Zn^{2+},Zn} &= \varphi_{Zn^{2+},Zn}^0 + \frac{b_0}{z} \lg a_{Zn^{2+}} = \\ &= -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg(0,01 * 0,71) = -0,829 \text{ В} \end{aligned}$$

### 2.4.3. Окисно-відновні електроди

На будь-якому електроді проходять окисно-відновні реакції і з цієї позиції будь-який електрод можна назвати окисно-відновним. Однак, *окисно-відновними* або *редокс-електродами* називають тільки ті електроди, метал яких не бере участі в електродній реакції, а тільки переносить електрони від відновника до окиснювача.

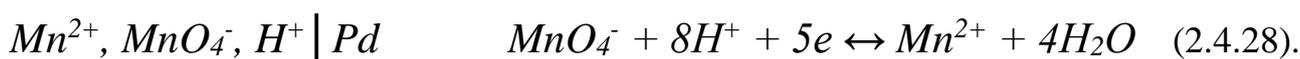
Функцію металу в редокс-електродах виконують благородні метали.

Окилювальню-вiдновний електрод записують: Red, Ox | Pt, а електродну реакцiю виражають рiвнянням: Ox + Ze = Red. Red вiд слова „restored” (вiдновлений), а Ox – вiд слова „oxidize” (окиснювати). Електродний потенцiал редокс-електроду рiвний:

$$\varphi_{Pt|Ox,Red} = \varphi_0 - \frac{\theta}{z} \lg \frac{Red}{a_{Ox}} \quad (2.4.27).$$

Редокс електроди бувають двох видiв: простi та складнi. У простих електродах реакцiя полягає у змiнi зарядiв йонiв без змiни iх складу. Електроднiй системi: Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> | Pd вiдповiдає окисно-вiдновна реакцiя Fe<sup>3+</sup> + e ↔ Fe<sup>2+</sup>, а системi MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> | Pt - реакцiя MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> + e ↔ MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Вiдповiдно у складних електродах змiнюється не тiльки заряд йонiв, але й хiмiчний стан:



У даному випадку в електроднiй реакцiї беруть участь йони водню та молекули води. Оскiльки активнiсть води стала – складний редокс-електрод записують так: Red, Ox, H<sup>+</sup> | Pt.

Отож потенцiал складного редокс-електрода залежить вiд рН. До складних окисно-вiдновних електродiв належить хiнгiдронний електрод. Хiнгiдрон є кристалiчним продуктом – сполукою хiнону C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> iз гiдрохiноном C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>. Вiн малорозчинний, i в розчинi розпадається на хiнон i гiдрохiнон. Схема редокс-електроду: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, H<sup>+</sup> | Pd. На електродi проходить реакцiя:



Оскiльки активностi хiнону i гiдрохiнону в насиченому розчинi рiвнi, тому рiвняння потенцiалу хiнгiдронного електроду можна записати у виглядi:

$$\varphi_{C_6H_4(OH)_2, C_6H_4O_2, H^+ | Pd} = \varphi_0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{a_{C_6H_4(OH)_2}}{a_{C_6H_4O_2} a_{H^+}^2} = \varphi_0 + \theta \lg a_{H^+} \quad (2.4.30).$$

Хiнгiдронний електрод використовують для вимiрювання рН, але його не використовують в лужних середовищах i в присутностi сильних окисникiв та

відновників.

Приклад 1. Виведіть залежність від рН формального потенціалу електрохімічної системи  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  та оцініть придатність біхромат-йону як окисника.

Рішення. Потенціал наведеної системи виникає внаслідок протікання електрохімічної реакції:



За інших умов потенціал системи можна розрахувати за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, 14\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] * [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]}.$$

За сталих концентрацій  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  та  $\text{Cr}^{3+}$ :

$$\varphi = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, 14\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}}^{0'} + \frac{14 * 0,059}{6} \lg [\text{H}^+] = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, 14\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}}^{0'} - 0,138 \text{pH},$$

$$\text{де } \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, 14\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}}^{0'} = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, 14\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]} \quad - \text{ формальний}$$

потенціал системи за сталих концентрацій  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  та  $\text{Cr}^{3+}$ .

Видно, що із зростанням рН розчину потенціал електрохімічної системи  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  швидко зміщується у від'ємну область. Тому біхромат-йон найбільш придатний як окисник в сильно кислих розчинах.

#### 2.4.4. Йоноселективні електроди

Потенціали розглянутих нами електродів визначаються редокс-процесами, що відбуваються за участю електронів. В останні роки широкого використання набув принципово інший тип електродів, де в електродній реакції електроди не беруть участі, а їх потенціали визначаються процесами розподілу йонів між мембраною і розчином. Такі електроди дають змогу селективно визначити який-небудь йон у присутності інших йонів. Їх називають йонселективними

електродами (ІСЕ). Нині створені ІСЕ на основі рідких та твердих йонітів (йоніти – тверді, нерозчинні у воді та органічних розчинниках речовини, які можуть обмінювати свої йони на йони розчину), моно- і полісахаридів, елементорганічних речовин мембраноактивних комплексонів.

Рівняння для потенціалу йонообмінної мембрани, яка контактує з розчином, що містить два мембраноактивні йони  $A^+$  і  $B^+$ , які здатні проникати в мембрану і впливати на її потенціал було вперше виведене Нікольським. В основі теорії Нікольського лежить припущення, що між йонітовою мембраною і контактуючим розчином проходить реакція обміну йонів:



Риска над символом означає, що йон належить мембрані.

Цій реакції відповідає константа рівноваги:

$$K_{A-B} = \frac{a_{A^+} \bar{a}_{B^+}}{\bar{a}_{A^+} a_{B^+}} \quad (2.4.32).$$

Ця константа визначає здатність йонів  $B^+$  витискувати із мембрани йони  $A^+$ .

Її ще називають константою обміну.

Схему  $A^+$ - селективного електрода можна записати у вигляді:

Досліджуваний розчин	Мембрана	Стандартний розчин	
$A^+, B^+$	$A^+, B^+$	$A^+, Cl^-$	$AgCl, Ag$

Мембрана розділяє два розчини (досліджуваний та стандартний), які містять йони, здатні проникати у мембрану і рухатись у ній. Стандартний розчин містить тільки один вид мембраноактивних йонів  $A^+$ . Склад стандартного розчину залишається незмінним. Досліджуваний розчин містить йони  $A^+$  і  $B^+$  і склад його змінюється. Для потенціалу  $A^+$  - селективного електрода Нікольський отримав рівняння:

$$\varphi_{ICE} = const + \theta \lg(a_{A^+} + K_{A-B} a_{B^+}) \quad (2.4.33).$$

Із врахуванням дифузійного потенціалу, який виникає в мембрані внаслідок різної рухливості йонів  $A^+$  і  $B^+$  формула набуває вигляду:

$$\varphi_{ICE} = const + \theta \lg(a_{A^+} + K_{A/B} a_{B^+}) \quad (2.4.34).$$

Константа  $K_{A/B}$  – враховує відносну рухливість йонів. Величина  $K_{A/B}$  – основна характеристика, яка визначає функціональні властивості ICE. Величина  $K_{A/B}$  називається коефіцієнтом селективності ICE, або коефіцієнтом впливу йонів  $B^+$  на  $A^+$  - функцію електрода.

Найбільш розповсюдженими є скляні електроди. Спочатку були створені скляні електроди з водневою функцією, а пізніше скляні електроди з металічними функціями.

Скло, яке містить оксиди кремнію, натрію і кальцію має різко виражену спорідненість до йонів  $H^+$ . При контакті з кислими розчинами йони  $Na^+$  у склі в поверхневому шарі повністю заміщаються на йони  $H^+$ . Потенціал скляного електрода підпорядковується наступному рівнянню:

$$\varphi_{скла} = const + \theta \lg(a_{H^+} + K_{H/Na} \cdot a_{Na^+}) \quad (2.4.35).$$

У даному рівнянні коефіцієнт впливу йонів  $Na^+$  дуже малий ( $10^{-14} \div 10^{-12}$ ) тому до рН=12  $K_{H/Na} \cdot a_{Na^+} < a_{H^+}$  і рівняння спрощується

$$\varphi_{скла} = const + \theta \lg a_{H^+} = const - \theta pH \quad (2.4.36).$$

Отже у кислих, нейтральних і слаболужних розчинах скляні електроди використовуються для вимірювання рН.

Схема скляного електрода з водневою функцією має вигляд:  $H^+ |$  скляна мембрана  $| HCl | AgCl, Ag$ .

Переваги скляного електрода: велика швидкість встановлення рівноважного потенціалу; простота конструкції, можливість використання в присутності окисників і відновників, в органічних розчинниках, в лужних і забарвлених середовищах. Конструкція скляного електрода показана на рис. 2.4.3.

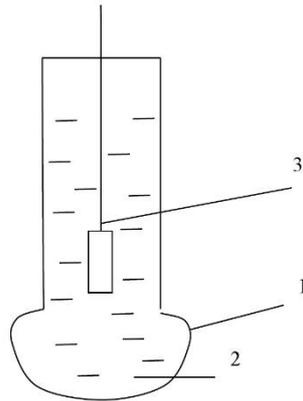


Рис. 2.4.3. Конструкція скляного електроду.

1 – скляна тонкостінна кулька; 2 – розчин HCl; 3 – хлорсрібний електрод

Приклад 1. Коефіцієнт вибірковості скляного  $H^+$ -чутливого електроду відносно  $Na^+$  дорівнює  $1,0 \cdot 10^{-11}$ . Яку помилку у визначенні рН буде внесено при аналізі  $0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  розчину NaOH.

Рішення:

В  $0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  розчині NaOH концентрація гідроксид-іонів дорівнює:

$$[OH^-] = C_{NaOH} = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, pOH = -\lg 0,05 = 1,30.$$

$$\text{Отже } pH = 14 - pOH = 14 - 1,30 = 12,70 \quad \text{і} \quad [H^+] = 10^{-pH} = 10^{-12,70} = 2 \cdot 10^{-13}.$$

Потенціал скляного електроду в цих умовах за рівнянням Нікольського дорівнюватиме:

$$\varphi = Const + \theta * \lg \left( [H^+] + k_{H^+/Na^+} [Na^+] \right).$$

Якщо вважатимемо, що на потенціал електроду не впливають йони натрію, то виміряний потенціал обчислюємо за рівнянням:

$$\varphi = Const + \theta * \lg [H^+].$$

Тому помилково визначена концентрація йонів водню буде більшою за їх реальний вміст:

$$[H^+] = [H^+] + k_{H^+/Na^+} [Na^+] = 7 \cdot 10^{-13}, pH = 12,20,$$

і помилка становить  $pH - pH' = 12,70 - 12,20 = 0,50$  одиниць рН, або

$$\frac{pH - pH'}{pH} = \frac{0,50}{12,70} * 100\% = 4\%$$

### Контрольні питання

1. Поясніть, як на поверхні електрода виникає подвійний електричний шар?
2. Що таке електродний потенціал?
3. Від чого залежить величина електродного потенціалу?
4. Що являє собою стандартний окиснювально-відновний потенціал?
5. Виведіть рівняння Нернста для розрахунку електродного потенціалу і проаналізуйте його.
6. Що таке стандартний електродний потенціал?
7. Як класифікують електроди?
8. Як влаштований водневий електрод і для чого його застосовують?
9. Як влаштований хлорсрібний електрод і для чого його застосовують?
10. Як влаштований каломельний електрод і для чого його застосовують?
11. Як побудовані редокс-електроди і для чого їх використовують?
12. Які характерні властивості електродів порівняння?
13. Що таке провідники першого та другого роду? Що таке електронна та йонна електропровідність? Як вони залежать від температури?
14. Як побудований хінгідронний електрод? Чому він може бути використаний для знаходження активності йонів водню у розчині?
15. В чому особливості принципу дії скляних електродів? Які можливості застосування скляних електродів?
16. Виведіть залежність від рН формального потенціалу електрохімічної системи  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  та оцініть придатність перманганат-йону як окисника.
17. Який з вказаних напівелементів буде катодом, а який анодом гальванічного елементу в поєднанні один з одним? Наведіть схему елементу та розрахуйте його ЕРС.

а)  $\text{Ag}|\text{AgNO}_3$  ( $0,01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ),  $\text{KBr}$  ( $0,4 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ )

б)  $\text{Hg}|\text{HgY}^{2-}$  ( $7,24\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ),  $\text{Y}^{4-}$  ( $2,0\cdot 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ )

18. Схематично зобразіть комірку для визначення  $[\text{S}^{2-}]$  із срібним індикаторним електродом (катод) та  $1 \text{ моль-екв}\cdot\text{л}^{-1}$  каломельним електродом (НКЕ) порівняння. Знайдіть потенціали катоду і аноду.

19. Розрахуйте потенціал кадмієвого електроду, зануреного в  $1,0\cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  розчин  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  в буферній суміші  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  (загальна концентрація  $0,1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ) та рН 9,0. Вважайте, що коефіцієнти активності дорівнюють одиниці.

### Рекомендована література

1. С. Г. Шейко, М. П. Міхєєва. Електрохімія для студентів технічних університетів. – Донецьк: Видавництво «Ноулідж», 2011. – 226 с.
2. К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. Для вузов. / Под ред. К. С. Краснова – 3-е изд., испр. – М.: Высш. Шк., 2001. – 319 с.
3. Н. І. Смик. Збірник задач з електрохімічних методів аналізу. – К.: ВПЦ “Київський університет”, 2006. – 82 с.

### Розділ 3. Хімічні джерела електричної енергії

Хімічні джерела електричного струму набули широкого застосування в сучасній техніці як автономні джерела електричної енергії. Щорічно в світі виробляють десятки мільярдів одиниць гальванічних елементів та акумуляторів. Ведеться активний пошук нових електродних матеріалів та створюються джерела струму з покращеними енергетичними характеристиками.

Гальванічні елементи класифікують: за ознакою оборотності – розрізняють оборотні і необоротні джерела струму; за наявністю або відсутністю рідинної межі – виділяють кола з перенесенням і без перенесення зарядів; за характером процесу – розрізняють хімічні та концентраційні електрохімічні системи. Енергетична спроможність оборотного джерела може бути відновлена з допомогою сторонніх джерел, пропусканням постійного струму в зворотному напрямку. Хімічні джерела струму побудовані на основі оборотних систем називаються акумуляторами.

#### 3.1. Оборотний гальванічний елемент Якобі-Даніеля і необоротний елемент Вольта

Для оборотного гальванічного елемента повинні виконуватись дві умови: оборотність хімічних реакцій, що проходять в елементі та рівноважні умови роботи елемента.

Розглянемо ці умови на прикладі найпростішого гальванічного елемента Якобі-Даніеля. Він складається із цинкового та мідного електродів, занурених у розчини своїх солей, і містить між ними мембрану-сепаратор (рис.3. 1.1). Схема елемента: (-) Cu | CuSO<sub>4</sub> | ZnSO<sub>4</sub> | Zn (+). ЕРС такого джерела 1,106 В. Стандартний електродний потенціал цинку у водному розчині  $\varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,763$  В, а міді –  $\varphi_{Cu/Cu^{2+}}^0 = +0,337$  В. Електродний потенціал цинкового

електроду є від'ємним і це дозволяє атомам металу окиснюватися на його поверхні за реакцією:

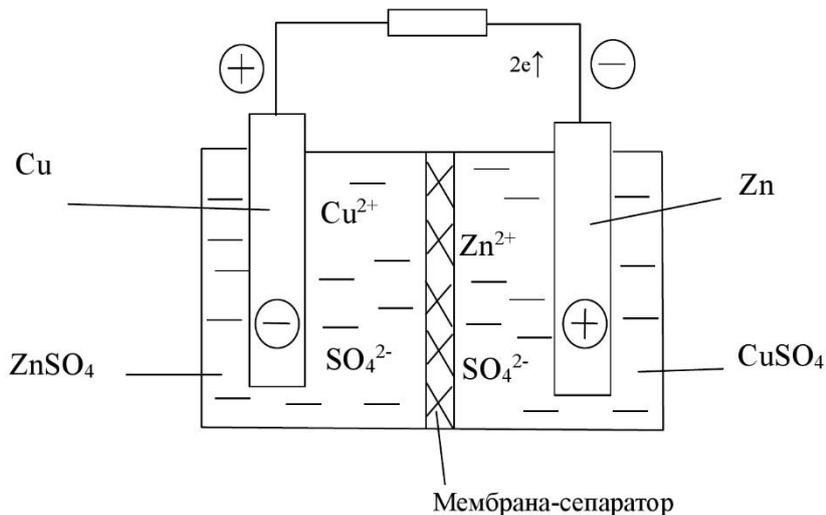


Рис. 3.1.1. Гальванічний елемент Якобі-Данієля

При підключенні зовнішнього споживача електричної енергії ( $R_n$ ) електрони від цинкового електроду, через внутрішній опір споживача, будуть перебігати до мідного електроду. Для йонів в електроліті цинковий електрод є анодом, а мідний електрод – катодом, однак для електронів, що рухаються в зовнішньому колі, найменування електродів буде протилежним.

Електрони, що надійшли через зовнішнє коло до мідного катоду, будуть відновлювати йони  $\text{Cu}^{2+}$ :



Утворені атоми міді осаджуються на мідному катоді. В міру розрядження джерела справа від сепаратора в електроліті будуть накопичуватись йони  $\text{Zn}^{2+}$ , а в електроліті зліва від сепаратора вміст йонів  $\text{Cu}^{2+}$  буде зменшуватися. Сумарна реакція електрохімічного процесу:



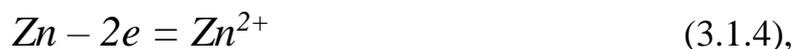
Розрядження джерела здійснюється внаслідок зменшення біля катоду йонів  $\text{Cu}^{2+}$  і концентрування йонів  $\text{SO}_4^-$  та зростання біля аноду йонів  $\text{Zn}^{2+}$ .

Якщо до розрядженого елемента підключити зовнішнє джерело із дещо

більшою ЕРС, то електрони від нього будуть спрямовані в протилежному напрямку, а саме до цинкового електроду. Це спричинить перебіг зворотних реакцій: на аноді йони  $Zn^{2+}$  відновлюються до атомів цинку і осаджуються на цинковому електроді; на катоді атоми міді окиснюються до йонів  $Cu^{2+}$ .

У такий спосіб гальванічний елемент відновлює енергетичну спроможність і може повторно використовуватися як джерело електричної енергії.

Прикладом необоротного гальванічного джерела електричної енергії може служити елемент Вольта, в якому цинковий та мідний електроди занурені у розчин сульфату міді:  $(-) Cu | CuSO_4 | Zn (+)$ . На цинковому аноді, при розрядженні джерела, здійснюється окиснення його атомів за реакцією:



а на мідному катоді – відновлення йонів міді:



Сумарну хімічну реакцію гальванічного процесу можна записати рівнянням:



ЕРС елемента Вольта становить 1 В. Підключення до розрядженого елемента зовнішнього джерела з більшою електрорушійною силою, приводить до осадження на цинковому аноді відновлених атомів міді. Це вказує, що реакція струмоутворення в електрохімічному джерелі є незворотною.

### **3.2. Електрохімічні процеси в цинк-марганцевооксидному та повітряно-цинковому гальванічних елементах**

Із необоротних гальванічних джерел електричної енергії на початку минулому столітті набув широкого використання сухий елемент Лекланше:

$(-)C | MnO_2, \text{гель}(NH_4Cl + ZnCl_2) | Zn(+)$ . Катод цинк-марганцевооксидного гальванічного джерела виготовляють пресуванням суміші частинок  $MnO_2$  (90 %)

і порошкового графіту.

На позитивному аноді, внаслідок реакції окиснення цинку вивільняються два електрони:  $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$ . Ці електрони поступають через зовнішнє коло до катоду і відновлюють оксид марганцю (IV) до нижчого оксиду марганцю (III):



Сумарну хімічну реакцію струмоутворюючого процесу записують рівнянням:

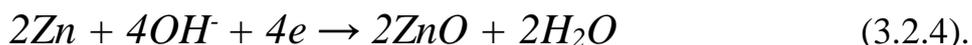


Під час розрядження джерела витрачаються як електроліт  $NH_4Cl$ , так і матеріали аноду і катоду. ЕРС гальванічного елемента Лекланше 1,5 В.

Оригінальним джерелом електричної енергії є так званий повітряний гальванічний елемент. У струмоутворюючій реакції джерела бере участь кисень повітряної атмосфери. Електродна схема елемента:  $(-)Zn | KOH | O_2, C(+)$ . Анодом у повітряному елементі є пористий вуглецевий матеріал, об'єм якого заповнений повітрям. При замиканні зовнішнього електричного кола на аноді джерела проходить реакція:



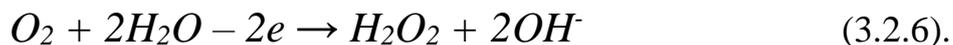
На катоді цинк окиснюється до  $ZnO$  за реакцією:



Сумарна реакція струмоутворення:



На аноді можливий перебіг побічних реакцій, а саме:



Накопичення  $H_2O_2$  в електроліті руйнує цинковий електрод:



Для запобігання побічних реакцій використовують композиційний електрод до складу якого входять добавки (срібло, кобальт або інші), які запобігають утворення  $H_2O_2$  або руйнують його молекули. Прикладом є електрод,

який містить 35 % Mn, 45 % графіту і 20 % активованого вугілля.

ЕРС повітряно-цинкового елемента рівна 1,4 В, робоча напруга – 1,1 В, а питома енергетична потужність становить 100 мВт·год·г<sup>-1</sup>. Тривалість безперервної роботи джерела – 1000 годин.

### 3.3. Нормальний елемент Вестона

ЕРС майже всіх типів гальванічних елементів змінюється при розрядженні, а в зарядженому стані їх електрорушійна сила теж не є сталою величиною, оскільки потенціал електродів залежить від їх хімічного стану та температури навколишнього середовища.

Особливість гальванічного елемента Вестона якраз в тому, що його ЕРС є сталою величиною і не змінюється в часі.

При температурі 20 °С електрорушійна сила елемента рівна 1,018300 В. Відхилення ЕРС джерела не перевищує 10 мкВ. Нормальний або насичений елемент Вестона являється міжнародним стандартом величини електричної напруги і використовується як елемент порівняння в прецезійних вимірюваннях параметрів електричних систем.

Незмінність у часі електричних потенціалів електродів елемента забезпечується їх особливим хімічним складом. Анод джерела (1) виготовляють з амальгами кадмію (розчин кадмію в ртуті). Над ним розміщений кристалогідрат CdSO<sub>4</sub>·8/3H<sub>2</sub>O (2), який просочений насиченим розчином CdSO<sub>4</sub> (3) (рис. 3.3.1).

Катодом в елементі служить металічна ртуть (4). Над ртуттю знаходяться кристали, HgSO<sub>4</sub> (5), а над ними - кристали CdSO<sub>4</sub>·8/3H<sub>2</sub>O (2).

Схема ртутно-кадмієвого елемента: (–)Hg|Hg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2–</sup>, Cd<sup>2+</sup>|Cd, Hg(+)

На аноді кадмій окиснюється за реакцією:



а на катоді йони Hg<sup>2+</sup> відновлюються:



Сумарна реакція струмоутворюючого процесу записують у вигляді рівняння:

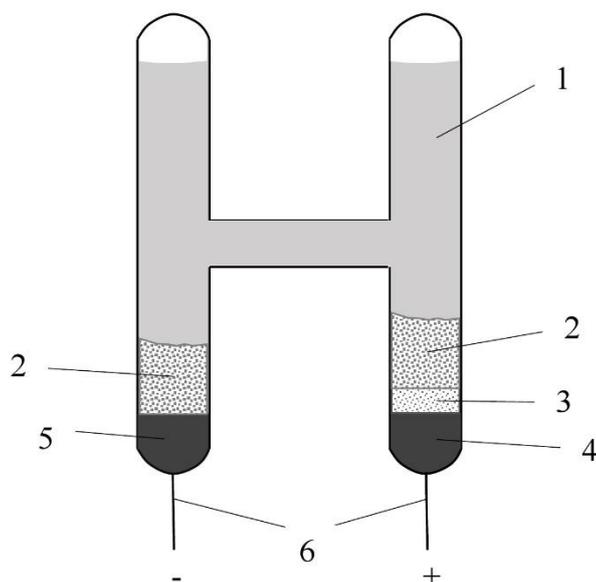
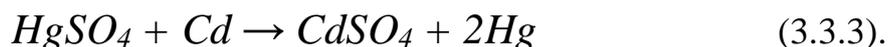


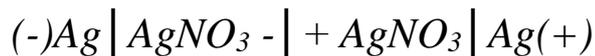
Рис. 3.3.1. Будова нормального елемента Вестона: 1 – амальгама кадмію, 2 – кристали  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ , 3 – насичений розчин  $\text{CdSO}_4$ , 4 – ртуть, 5 – кристали  $\text{HgSO}_4$ , 6 – струмовідводи

Оскільки ртуть знаходиться в контактi зі своєю важкорозчинною сіллю  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  ( $DP = [\text{Hg}^{2+}]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-7}$ ), як і кадмій відповідно з сіллю  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ , тому потенціали електродів під час роботи елемента не змінюються. Електрорушійна сила елемента залишається стабільною впродовж років.

### 3.4. Гальванічний елемент на основі концентраційного кола

Ми розглянули гальванічні елементи, принцип функціонування яких базується на перебігу хімічних реакцій у відповідній послідовності. Ці реакції в гальванічному елементі називають хімічним колом. Існують також гальванічні елементи в яких струмоутворення забезпечується перенесенням йонів з розчину з більшою активністю в розчин з меншою активністю. Прикладом джерела з

концентраційним колом служить елемент складений із двох срібних електродів:



$$\varphi_1 \quad \alpha_1 \quad \varphi_d \quad \alpha_2 \quad \varphi_2$$

$$\alpha_2 > \alpha_1$$

Електрод, занурений у розведений розчин з активністю  $\alpha_1$ , поставляє в нього йони срібла і заряджається негативно. У більш концентрованому розчині з активністю  $\alpha_2$  йони срібла осаджуються на срібному електроді і заряджають його позитивно. Зазначені процеси спонтанні і супроводжуються зменшенням енергії Гіббса. У концентраційному елементі виникають три скачки потенціалів: два на межі метал | розчин  $\varphi_1$  та  $\varphi_2$ , а третій на межі між розчинами ( $\varphi_d$ ). Потенціал  $\varphi_d$  називається дифузійним і виникає внаслідок різної швидкості руху катіонів та аніонів.

Йони  $NO_3^-$  є більш рухливими і проникають крізь мембрану в розведений розчин скоріше ніж йони  $Ag^+$ , тому межа поділу розчинів заряджається негативно зі сторони розведеного розчину і позитивно зі сторони концентрованого розчину. Виникає подвійний електричний шар і скачок потенціалу. У даному випадку ЕРС концентраційного кола з перенесенням електричного заряду розраховується за формулою:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_d \quad (3.4.1).$$

На практиці дифузійний потенціал джерела зменшують вміщуючи між розчинами сольовий місток (концентрований розчин  $KCl$ ,  $NH_4NO_3$  або  $NH_4Cl$ ) який вирівнює швидкість аніонів та катіонів на межі електролітів.

### **3.5. Електрохімічні процеси в свинцево-кислотному та цинк-срібному акумуляторах**

Серед оборотних хімічних джерел струму широке застосування знайшов свинцево-кислотний акумулятор. Анодом в акумуляторі служить свинцева пластина, а катодом – свинцева пластина покрита оксидом свинцю. Анод і катод

джерела занурені у 30 % розчин сульфатної кислоти. Електродна схема свинцево-кислотного акумулятора:  $(-)\text{Pb}, \text{PbO}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbSO}_4, \text{Pb} (+)$ .

При розрядженні джерела на його аноді відбувається окиснення атомів свинцю та утворення сульфату свинцю:



а на катоді діоксид свинцю відновлюється до сульфату свинцю:



Сумарна реакція струмоутворення:

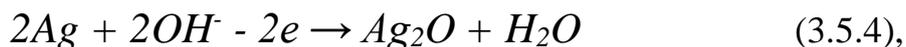


При розрядженні акумулятора сульфатна кислота як електроліт витрачається на утворення  $\text{PbSO}_4$ .

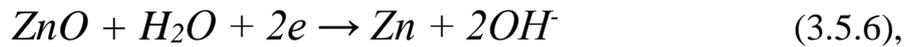
Підключення акумулятора до стороннього джерела струму, для його зарядження, приводить до зворотніх процесів: на аноді  $\text{PbSO}_4$  відновлюється до свинцю, який осаджується на ньому, а на катоді  $\text{PbSO}_4$  окиснюється до  $\text{PbO}_2$ . ЕРС джерела рівна 2 В, а вихід за енергією складає 70-75 %.

Перевага срібно-цинкового акумулятора в порівнянні з свинцево-кислотним або іншими оборотними хімічними джерелами, полягає у його більшому виході за енергією (85 %). Катод акумулятора виготовляють із срібної сітки, в яку запресовують порошкове срібло. Анод джерела отримують шляхом пресування суміші порошкових матеріалів – цинку та оксиду цинку. Струмівідводи акумулятора теж виготовляють із срібла.

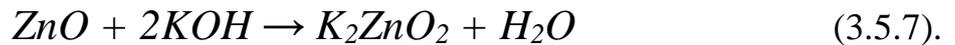
Перед використанням акумулятора в нього заливають електроліт КОН і заряджають, підключивши його до стороннього джерела. При зарядженні акумулятора срібло на катоді спочатку переходить в  $\text{Ag}_2\text{O}$ , а потім в  $\text{AgO}$ :



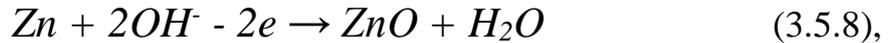
На стадії перебігу реакції (3.5.4) напруга на струмівідводах акумуляторах стає рівною 1,6-1,64 В, а на стадії (3.5.5) – 1,9-2,0 В. На аноді оксид цинку відновлюється до цинку:



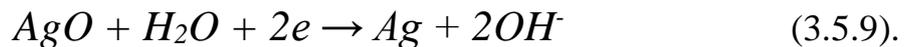
а також ZnO взаємодіє з KOH:



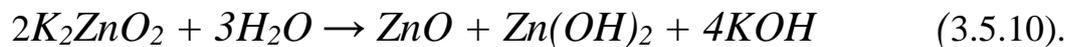
При розрядженні акумулятора на аноді проходить окиснення цинкового електроду:



а на катоді відновлення оксиду срібла до срібла:



У процесі роботи акумулятора цинкат калію деградує з утворенням ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub> та KOH:



Сумарна реакція струмоутворюючого процесу має вигляд:



ЕРС срібноцинкового акумулятора рівна 2,0 В, а його питома енергетична ємність – 140 Вт·год·кг<sup>-1</sup>.

Приклад 1. Батарея свинцевих акумуляторів має габарити 194×257×230 мм і масу 19,2 кг. При розряді струмом 7,0 А батарея працює не менше 10 год при середній розрядній напрузі 6,0 В. Визначити питому ємність і енергію батареї при цьому режимі.

Рішення. Сумарна реакція при розряді свинцевого акумулятора записується таким чином:



Для розрахунку питомої ємності необхідно розрахувати розрядну ємність батареї по формулі:

$$C_{\text{факт}} = I \cdot \tau = 7,0 \cdot 10 = 70,0 \text{ А} \cdot \text{год}.$$

Виходячи з габаритів батареї, її обсяг дорівнює 11,5 л. Звідси питома ємність дорівнює:

$$C_m = C_{\text{факт}} / m = 70,0 / 19,2 = 3,6 \text{ А} \cdot \text{год/кг};$$

$$Cv = C_{факт} / V = 70,0 / 11,5 = 6,1 \text{ А}\cdot\text{год/л.}$$

Питому енергію знайдемо по формулі:

$$Wm = Cm \cdot U_{сер} = 3,6 \cdot 6,0 = 21,6 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг};$$

$$W = Cv \cdot U_{сер} = 6,1 \cdot 6,0 = 36,6 \text{ Вт}\cdot\text{год/л.}$$

### **3.6. Літієві та літійонні джерела електричної енергії**

Функціонування сучасної відео-, радіо- та фотоапаратури, різної побутової техніки неможливе без використання гальванічних джерел електричної енергії. Гальванічні джерела знайшли широке використання в мобільних телефонах, калькуляторах, ноутбуках, портативних контрольно-вимірювальних і навігаційних приладах, медичному обладнанні, в тому числі імплантованих кардіостимуляторах, океанографічному і метрологічному устаткуванні, системах озброєння.

Під сучасну пору створюються електрохімічні джерела акумуляторного типу з високою питомою енергією для використання в електромобілях, а також з метою накопичення електричної енергії, одержаної від відновлювальних альтернативних джерел, а саме від систем, що перетворюють енергію електромагнітного сонячного випромінювання, вітрових потоків а також тепло, що утворюється при згорянні продуктів хімічного, біохімічного або рослинного походження.

#### **3.6.1. Електрохімічні процеси в літієвих джерелах електричної енергії**

Гальванічний елемент, як джерело електричної енергії, можна побудувати на основі будь-якої окиснювально-відновлювальної реакції. Електродні матеріали у даній електрохімічній системі повинні бути підібрані таким чином, щоб джерело струму (ДС) мало високе значення електрорушійної сили (ЕРС) і відповідно розрядної напруги. Анодний електрод, атоми якого окиснюються і

постачають електрони для реакції відновлення йонів на катоді, підбирають із більш від'ємним значенням електродного потенціалу по відношенню до потенціалу електроду-окиснювача. При цьому ЕРС гальванічного елемента не повинна перевищувати напругу розкладу електроліту.

Конструктивно в гальванічному елементі процеси окиснення та відновлення розділені у просторі мембраною. Електрони від відновника до окиснювача переходять через зовнішнє коло, здійснюючи при цьому корисну роботу.

Від часу винайдення гальванічного елемента було випробувано декілька тисяч перспективних електрохімічних систем для можливого їх застосування в ДС і тільки 40-50 з них доведені до стадії практичного використання.

Найкращими матеріалами для виготовлення аноду джерел струму є лужні метали, а серед них – літій, який при окисненні  $\text{Li} - \bar{e} \rightarrow \text{Li}^+$  має найбільш від'ємний стандартний електродний потенціал, рівний – 3,04 В. Питома енергетична ємність літієвого аноду становить  $3860 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Перші спроби щодо створення джерел струму з використанням літієвого аноду були проведені в 60-тих роках минулого століття, а промисловий випуск літієвих гальванічних елементів із апротонним електролітом був здійснений в 70-тих роках.

Літієві джерела струму можуть працювати в широкому інтервалі температур ( $-70 \div +70^\circ\text{C}$ ), добре зберігають електричний заряд (10 років і більше), мають у 5-10 разів більшу питому енергію у порівнянні із традиційними хімічними елементами.

На даний час з'ясовано, що стійкість металічного літію при контакті з різними газами ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ); органічними і неорганічними розчинниками і розчинами забезпечується самочинними утворенням на поверхні металу особливої пасивуючої плівки у вигляді нерозчинних продуктів. Ця суцільна плівка товщиною 1-100 нм володіє низькою електронною провідністю і уповільнює реакцію взаємодії літію з оточуючим середовищем. Однак ізолююча плівка не позбавляє літій електрохімічної активності. При контакті із

електролітом літій може функціонувати як електрод і здатний розчинятися з досить великою швидкістю, забезпечуючи густину струму до  $0,1-0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  без порушення суцільності пасивуючої плівки. Наявність ізолюючої плівки запобігає самочинній корозії літійового електроду і завдяки цьому вирішується проблема саморозряду літійових елементів.

Високий від'ємний потенціал літійового аноду дозволяє використовувати матеріал катоду навіть з невисоким від'ємним потенціалом.

При виборі матеріалу катоду звертають особливу увагу на його хімічну стійкість і нерозчинність в електроліті, електропровідність та величину хімічного еквіваленту.

Упродовж всього періоду дослідження і вдосконалення літійових джерел енергії запропоновано велику кількість як органічних так і неорганічних речовин для катоду. Серед неорганічних речовин можна виділити галогени й галогеніди –  $\text{I}_2$ ,  $(\text{CF}_x)_n$ , сульфідів, селенідів та телуридів –  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{InSe}$ ,  $\text{GaSe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; оксиди металів –  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$  та інші.

Незважаючи на можливість використання в якості катоду великої кількості матеріалів, якраз від'ємний електрод обмежує енергетичну спроможність літійового джерела в цілому. Це обумовлено значним хімічним еквівалентом катодної речовини, перебігом побічних реакцій на катоді.

Таким чином, матеріал катоду повинен володіти особливими фізико-хімічними властивостями, які б забезпечували:

- велику ємність щодо атомів літію;
- швидкий транспорт йонів літію структурними каналами матеріалу до місця їх локалізації;
- електронну провідність;
- незмінність координаційного оточення катіонів матеріалу при зміні їх ступеня окислення і структури матеріалу в цілому;
- донорно-акцепторну активність катіонів матеріалу;
- відсутність побічних хімічних реакцій матеріалу катоду з електролітом.

Ступінь інтеркаляції атомів літію (x) в матеріал катоду розраховують за

рівнянням:

$$x = (nF)^{-1} \frac{MIt}{m} \quad (3.6.1),$$

де  $n$  – кількість електронів, що задіяна в окиснювально-відновних реакціях за участю одного атому літію;  $F$  – стала Фарадея (96484,56 Кл/моль);  $M$  – молярна маса матеріалу катоду;  $m$  – маса катодного матеріалу;  $I$  – струм;  $t$  – час розрядження джерела. Параметр  $x$  фактично вказує на кількість хімічних еквівалентів літію, які абсорбуються одним молем катодного матеріалу і забезпечують струмоутворення.

Із рівняння (3.6.1) виводиться формула для розрахунку електричної ємності катодного матеріалу  $P$ :

$$P = nF \frac{x}{M} \quad (3.6.2).$$

Це рівняння дозволяє дійти важливого висновку, що серед катодних матеріалів з однаковим ступенем інтеркаляції літію більшою електричною ємністю володіє матеріал, що має меншу молекулярну масу.

Серед рідких окиснювачів-катодів літієвих ДС практичне використання знайшли діоксид сірки  $\text{SO}_2$  та тіонілхлорид  $\text{SOCl}_2$ .

Гальванічні елементи системи  $\text{Li} | \text{SOCl}_2$  мають високу розрядну напругу 3,5 В і широкий інтервал робочих температур від -70 до +70 °С. Питома енергія літієвого джерела рівна  $185 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ . Катодне відновлення тіонілхлориду здійснюється на поверхні інертного вугільного електроду-струмознімача.

Хімічні джерела зазначеної системи мають суттєвий недолік. При порушенні режиму експлуатації і зберігання елементів, наприклад короткому замиканні, перегріві, глибокому розрядженні та перезарядженні, механічних пошкодженнях можуть вибухати, вражаючи людей і руйнуючи апаратуру.

### 3.6.2. Струмоутворення в літійонних джерелах електричної енергії

Дослідження щодо створення літійонних акумуляторів багаторазового використання розпочалися в середині 70-х років минулого століття. Для позитивного електроду (аноду) дослідники продовжували використовувати металічний літій, а для матеріалу катоду – застосовували халькогеніди або оксиди металів змінної валентності.

Найбільш дослідженими матеріалами щодо їх використання в ДС є сульфід титану  $TiS_2$ ,  $TiS_3$ ; ванадію  $VS_2$ ; ніобію  $NbS_2$ ,  $NbS_3$ ; молібдену  $MoS_2$ ; селеніди ванадію  $VSe_2$ ; ніобію  $NbSe_2$ ;  $NbSe_3$ .

Серед зазначених речовин найбільшу теоретичну питому енергію мають катоди на основі  $TiS_3$  та  $NbS_3$ . За участю даних сполук у реакції струмоутворення можуть приймають участь три молі літію на один моль катодного матеріалу:



Однак практично тільки один моль катіонів  $Li^+$  впроваджується з можливістю зворотної деінтеркаляції та осадження на аноді, а два інші впроваджуються не зворотно.

Інтеркаляція йонів літію в халькогеніди перехідних металів супроводжується відновленням катіонів  $Me^{4+}$  до  $Me^{3+}$ . Катоди на основі вказаних матеріалів мають велику електронну провідність. Потенційна питома енергетична ємність катодного матеріалу  $LiTiS_2$  становить  $240 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$  при розрядній напрузі  $\sim 2 \text{ В}$ . Однак, на 400 циклі зарядження / розрядження джерела втрачається 20 % ємності катоду.

Більш високі енергетичні показники демонструють катоди на основі фторидів хрому, вісмуту та заліза. Діелектрична природа даних матеріалів обумовлює їх використання в композиції з струмопровідними добавками.

При розрядженні джерела з композиційним катодом  $FeF_3(H_2O)_{0.33} / MoS_2$  в інтервалі 4,5-2,0 В струмом в режимі 0,1 С питома ємність катодного матеріалу становить  $169 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ . Після 30 циклів розрядження / зарядження джерела вона зменшується до 83 %.

Прийнято, що в режимі 1С розрядження (зарядження) джерела здійснюють впродовж 1 години номінальним струмом, який чисельно відповідає його питомій енергії.

Літієві акумулятори з катодом на основі  $MnO_2$  мають розрядну напругу  $\sim 3,0$  В. Їх енергетичні показники залежать від природи електроліту, структури матеріалу, величини струму розрядження. Питома енергетична ємність становить  $130-200$   $mA \cdot год \cdot g^{-1}$ .

Хімічні процеси струмоутворення в необоротному (первинному) гальванічному елементі базуються на розчиненні літієвого аноду, окисненні атомів літію з утворенням йонів літію та їх впровадженням в структурні порожнини матеріалу катоду. У літієвому акумуляторі при його зарядженні відбувається зворотній процес – деінтеркаляція йонів літію з матеріалу катоду, перенесення їх до аноду, на якому йони літію відновлюються і осаджуються на літієвому електроді.

Рівняння струмоутворення в літієвому джерелі з катодом на основі оксиду металу ( $MeO$ ) записують у вигляді:



За минулі роки для літієвих джерел було вибрано багато придатних катодних матеріалів, однак задовільно вирішити проблему, пов'язану з утворенням дендритів які осаджується на аноді при заряджанні акумулятора, так і не вдалося. Непровідна щодо електронів захисна плівка обмежує зрощення літієвих дендритів з електродом і не дозволяє їм приймати участь у повторному анодному розчиненні.

Вихід був знайдений у використанні для виготовлення аноду графіту з впровадженими атомами літію. Шарувата атомна будова графіту здатна до електрохімічної інтеркаляції і деінтеркаляції йонів літію в електроліті на основі апротонних розчинів літійвмісних солей. Причому електродний потенціал вуглецю легованого літієм близький до потенціалу металічного літію.

Оборотні джерела струму, в яких позитивний і від'ємний електрод виготовлені на основі сполук впровадження та не застосовується металічний

літій, називаються літіййонними. На рис. 3.6.1 показана схема роботи літіййонного акумулятора.

Інтеркаляцію/деінтеркаляцію йонів літію в структуру вуглецевого матеріалу записують у вигляді рівняння:



На графічній залежності потенціалу  $\text{Li}_x\text{C}_6$  від ступеня інтеркаляції  $x$  присутні горизонтальні ділянки, які відповідають утворенню фаз  $\text{LiC}_6$ ,  $\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$  та  $\text{Li}_{0,33}\text{C}_6$ .

У своїх роботах дослідники намагалися знайти взаємозв'язок між будовою вуглецевого матеріалу і його здатністю щодо зворотної інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію.

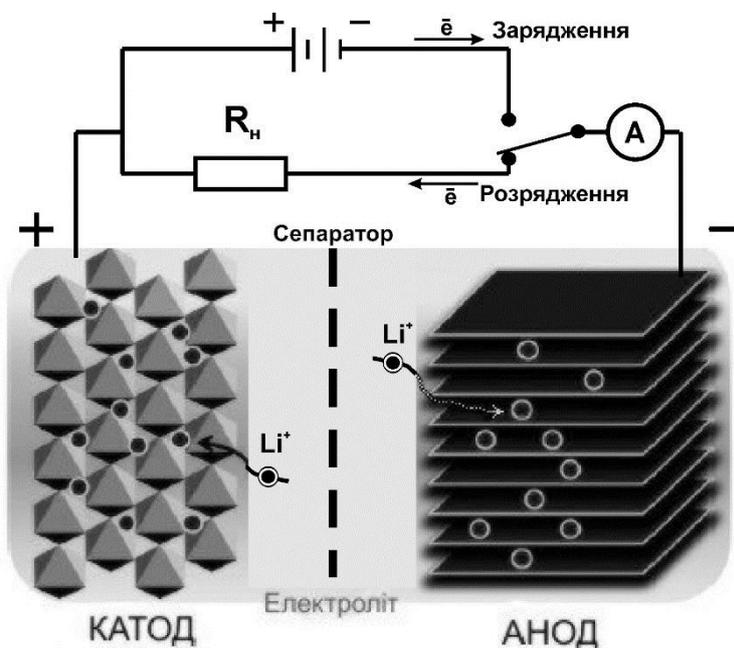


Рис. 3.6.1. Принципова схема функціонування літіййонного акумулятора

Було з'ясовано, що кращі енергетичні показники мають літіййонні джерела з вуглецевим анодом, який містить аморфну основу з включеннями мезофази – зародків кристалічного графіту. Таку будову мають кокс, пірографіт і продукти карбонізації полімерних матеріалів.

Енергетична спроможність зазначених матеріалів перевищує значення  $\text{LiC}_6$ -аноду ( $372 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ ). Їх реальна ємність може становити  $600\text{-}700 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ .

Зростання циклів зарядження/розрядження акумуляторного джерела приводить до незворотнього зменшення інтеркаляційної ємності вуглецевого матеріалу. Для запобігання втрати ємності частинки вихідного матеріалу окиснюються озonom, модифікують шляхом утворення хімічних сполук із азотом ( $C_xN_6$ ), легують B, P, Na, Al, металізують Sn, Cu, Pd.

Новий напрямок щодо вдосконалення літійонних акумуляторів було започатковано у 80-х роках минулого століття. Для акумулятора з  $Li_xC_6$ - анодом використовували як катод літійований оксид кобальту  $LiCoO_2$ . Робота від'ємного електроду в ньому зводилася до деінтеркаляції літію, при зарядженні акумулятора і інтеркаляції літію при розрядженні в інтервалі  $0,5 \leq x \leq 1,0$ :



На даний час широкий ряд літійвмісних шпінельних матеріалів із загальною формулою  $Li_xMe_nO_m$  ( $Me = Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ ) досліджувався на можливість використання в катодах ДС.

Із вказаних матеріалів тільки  $LiCoO_2$ ,  $LiMn_2O_4$  та  $LiNiO_2$  знайшли практичне застосування при виготовленні літійонних акумуляторів. Причому 80-90 % сучасних ДС оснащуються катодами на основі  $LiCoO_2$  і 5-7 % – катодами  $Li_xMn_2O_4$ . Енергетична ємність відомих електродних матеріалів приведено на рис. 3.6.2.

Недоліками катодних матеріалів  $LiCoO_2$ ,  $LiMn_2O_4$  та  $LiNiO_2$  є недостатньо висока їх питома енергетична ємність, яка із збільшенням кількості циклів зарядження/розрядження акумулятора зменшується. Так ємність  $LiCoO_2$  на перших циклах становить  $160-140 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ . Із збільшенням циклів вона зменшується і на 50-му циклі рівна  $100-80 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ .

Незворотня втрата ємності катодного матеріалу пов'язана в першу чергу із його структурною деградацією. Ефективність акумуляторів у рівній мірі залежить від досконалості як електродних матеріалів так і електролітів.

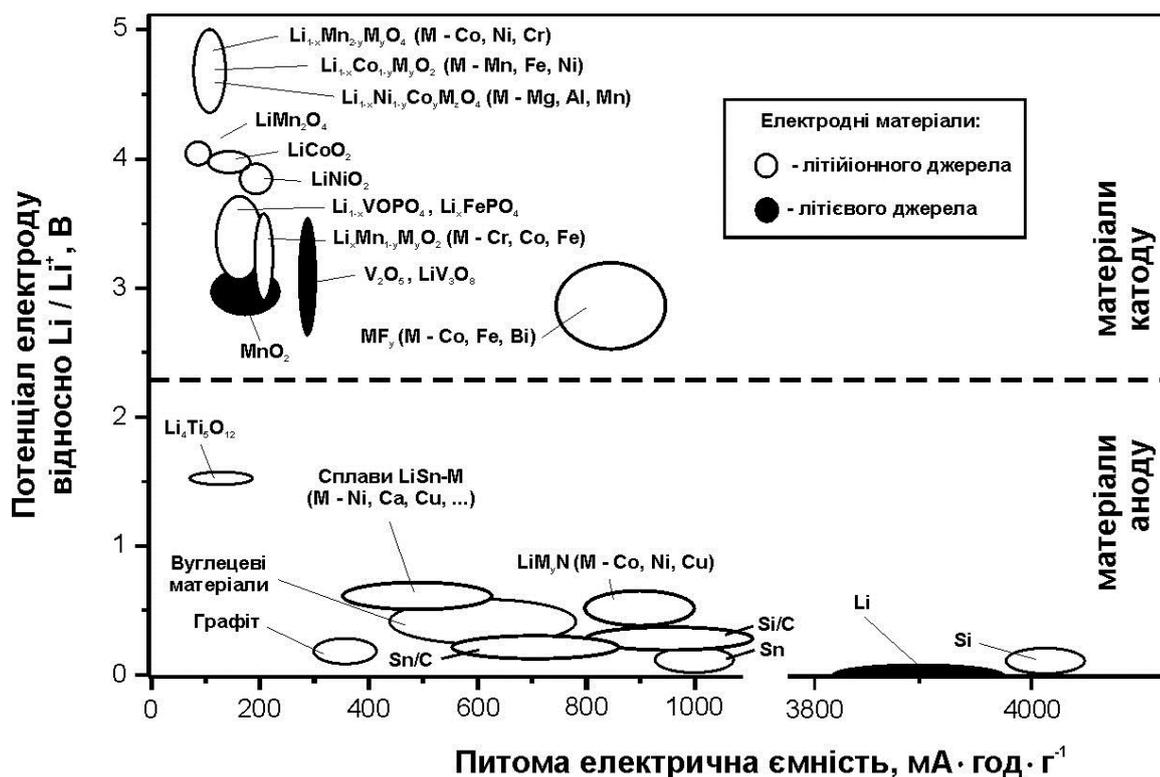


Рис. 3.6.2. Енергетичні характеристики відомих електродних матеріалів літійових та літійонних джерел струму

Літійонні джерела в даний час функціонують переважно на основі рідкофазних електролітів. Для їх одержання використовують солі літію і апротонні органічні розчинники. Широке практичне застосування знайшли електроліти на основі  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$  і деяких інших солей. В якості розчинників використовують неполярні органічні сполуки – пропіленкарбонат,  $\gamma$ -бутиролактон, тетрагідрофуран, диметилсульфоксид, тіонілхлорид та інші. В акумуляторах із металічним літійовим анодом використання рідких електролітів пов’язане з проблемою їх реакційної взаємодії, що приводить до пасивації літійового електроду. Передбачається, що дана проблема може бути вирішена при використанні відповідного полімерного електроліту. Однак, створені на даний час полімерні електроліти не володіють високою йонною провідністю.

Більш ефективне використання енергетичної спроможності літійового аноду частково вдається досягти за рахунок сплавів літію з металами Al, Si, Sn, Pd, In, Bi, Sb, Ag. У таблиці приведені показники питомої ємності анодних

матеріалів на основі літієвих інтерметалідів, а також відносної зміни їх об'єму в циклах розрядження та зарядження акумуляторного джерела.

Таблиця 3.6.1.

Питома ємність анодних матеріалів на основі інтерметалідів літію.

Характеристики матеріалу	Хімічна формула матеріалу			
	Li <sub>4,4</sub> Ge	Li <sub>4,4</sub> Si	Li <sub>4,4</sub> Sn	Li <sub>3</sub> Bi
Теоретична питома ємність матеріалу, мА·год·г <sup>-1</sup>	1600	4200	990	385
Зміна об'єму матеріалу в циклах розрядження / зарядження, %	376	~ 400	~ 300	115

Для запобігання втрати ємності аноди ДС виготовляють із пустотілих мікросферичних частинок кремнію, у яких товщина стінок становить ~ 40 нм (рис. 3.6.3). Після 100 циклів розрядження / зарядження джерела впродовж 1 години струмом 2000 мА питома ємність анодного матеріалу залишається незмінною на рівні 2800 мА·год·г<sup>-1</sup>.

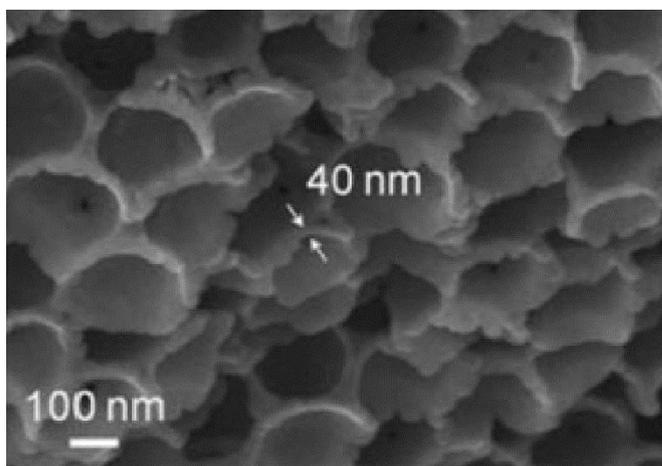


Рис. 3.6.3. Анодний матеріал на основі мезопористих частинок кремнію

Як матеріал аноду використовують також масив стержневидних кремнієвих частинок довжиною ~ 8 мкм і діаметром ~ 1 мкм, вирощених на мідній підкладці. Для збільшення площі контакту із електролітом частинкам надана гвинтоподібна форма (рис. 3.6.4). Питома ємність вказаного анодного матеріалу становить 3600 мА·год·г<sup>-1</sup>. Після 70 циклів зарядження / розрядження джерела

кулонівська ефективність анодного матеріалу знижується лише до 83 %.

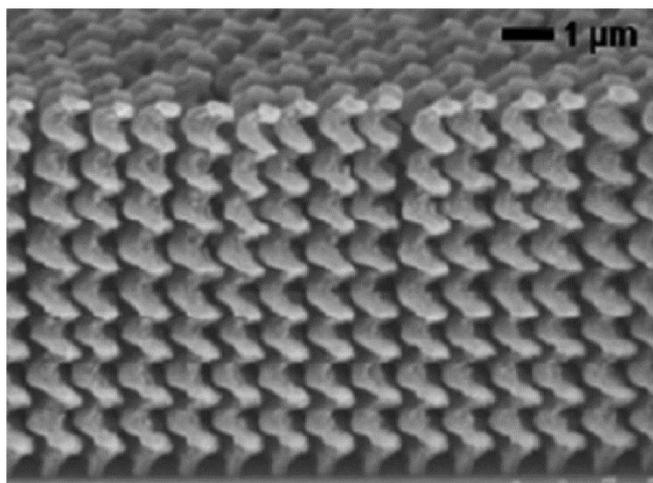


Рис. 3.6.4. Анодний матеріал у вигляді масиву кремнієвих гвинтоподібних стержнів, вирощених на мідній підкладці

У даний час для живлення електронних пристроїв використовують електрохімічні джерела струму третього покоління. Однак у наукових лабораторіях ведуться дослідження щодо створення джерел четвертого покоління. Науковці стверджують, що їм вдалося розробити літійонні акумулятори з питомою потужністю  $\sim 600 \text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{дм}^{-3}$  і ємністю до  $10000 \text{ А}\cdot\text{год}$ , які можуть експлуатуватись у широкому інтервалі температур від  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ . Окремі акумулятори здатні розряджуватися в режимі  $20 \text{ C}$ , а заряджуватися за декілька хвилин.

Однак розвиток електромобілебудування, відновлювальної енергетики вимагає створення акумуляторів із більшою питомою електричною енергією і питомою ємністю. У програмі переозброєння НАТО ставиться завдання до 2025 року створити електрохімічні джерела електричної енергії з питомою потужністю  $5,9 \text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ .

Можна сподіватися, що впродовж наступних років будуть розширені наукові дослідження щодо створення нових, більш ефективних матеріалів для електродів літійонних джерел струму. Нові матеріали будуть здатні абсорбувати більшу кількість йонів літію і володітимуть високою структурною стабільністю.

Інший напрямок досліджень стосуватиметься вдосконалення відомих

електродних матеріалів, а саме одержання нанодисперсних матеріалів із контрольованою морфологією частинок і композитних структур на їх основі.

### **3.7. Електрохімічні конденсатори надвисокої електричної ємності**

#### **3.7.1. Подвійний електричний шар як основа створення суперконденсаторів**

Явище накопичення електричного заряду на поверхні твердих тіл було відкрито ще в XVIII ст., однак його використання для зберігання електричної енергії стало можливим тільки після створення матеріалів із великою питомою поверхнею  $>1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , в яких реалізується принцип заряду/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ). Такими матеріалами є деякі оксиди металів ( $\text{RnO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ), спінені метали, окремі полімери та активоване вугілля.

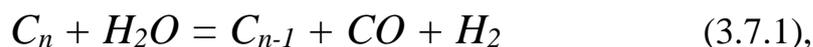
Перший електрохімічний конденсатор із пористими вугільними електродами був запатентований у 1957 році фірмою General Electric. Хоча принцип роботи створеного пристрою спочатку залишався не з'ясованим, однак дослідники зразу ж розпочали пошук нових підходів для розробки потужних конденсаторних систем.

Конденсаторні системи надвисокої ємності були розроблені в 1982 році фірмою Pinnacle Research Institute для військового застосування. Уже через десять років вони успішно використовувалися в гібридних електричних транспортних засобах з метою регенерації залишкової енергії.

Світовий досвід показує, що в електрохімічних конденсаторах для виготовлення електродів використовують різного виду вуглецеві матеріали. Це обумовлено в першу чергу їх великою питомою поверхнею, хімічною інертністю, низькою ціною, а також економічно вигідною технологією їх одержання та використання.

Для створення в матеріалі розвиненої мережі мікропор із радіусом  $< 1 \text{ нм}$  природні або синтетичні вуглецеві матеріали активують при температурі  $750\text{-}850 \text{ }^\circ\text{C}$ , шляхом їх реакційної взаємодії з молекулами Оксигену, водяної пари

або вуглекислого газу:



Вуглецевий матеріал, отриманий карбонізацією целюлози (бавовняної тканини), після активації за температури 800 °С в атмосфері CO<sub>2</sub> упродовж 6 годин, збільшує свою питому поверхню від 450 до 1450 м<sup>2</sup>г<sup>-1</sup>.

Розроблені нові способи підвищення пористої структури вугільних матеріалів дозволяють збільшити їх питому поверхню до 1800-3000 м<sup>2</sup>г<sup>-1</sup>.

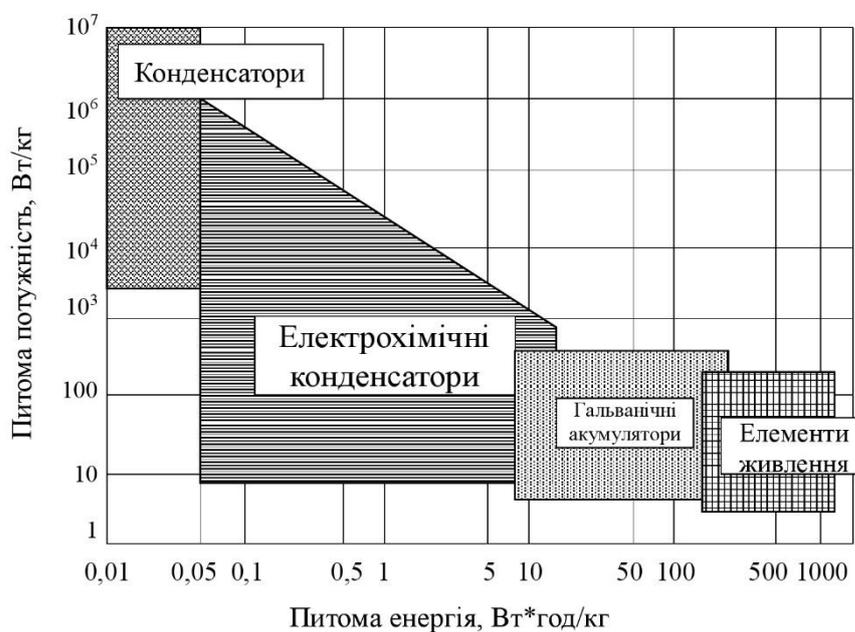


Рис. 3.7.1. Енергетичні параметри конденсаторів, електрохімічних конденсаторів та гальванічних акумуляторів і елементів живлення

У публікаціях закордонних авторів електрохімічні конденсатори ще називають йоністорами або суперконденсаторами. Електрохімічні конденсатори за електричними показниками – питомою енергією та питомою потужністю займають проміжне місце між гальванічними батареями та конденсаторами. З рис. 3.7.1 видно, що цей проміжок охоплює декілька порядків зазначених величин.

### 3.7.2. Вимоги до матеріалу електродів та електроліту конденсаторів подвійного електричного шару

Конструктивно електрохімічний конденсатор складається з двох високопористих електродів, розділених пористою перегородкою-сепаратором (рис. 3.7.2, а). У корпусі конденсатора електроди і сепаратор просочують електролітом. Електроліти в йоністорах повинні мати широку область потенціалів електрохімічної стабільності, бути хімічно стійкими в температурному інтервалі від -30 до +70 °С.

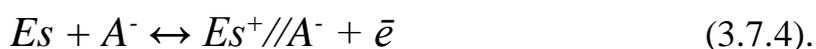
При виготовленні йоністорних конденсаторів використовують як водні так і апротонні (безводні) електроліти. Для одержання водних електролітів використовують гідроксиди лужних металів КОН, LiОН, солі LiCl, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> або неорганічну кислоту H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Апротонні електроліти готують шляхом розчинення, наприклад, солей LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, в γ-бутиролактоні, пропіленкарбонаті або ацетонітрилі.

При зарядженні йоністора стороннім джерелом електричної енергії в подвійному електричному шарі електродів відбувається перерозподіл носіїв електричного заряду (йонів), що приводить до виникнення на струмовідводах конденсатора різниці потенціалів (рис. 3.7.2, б).

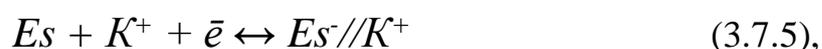
При зарядженні йоністора стороннім джерелом електричної енергії в подвійному електричному шарі електродів відбувається перерозподіл носіїв електричного заряду (йонів), що приводить до виникнення на струмовідводах пристрою різниці потенціалів (рис. 3.7.2, б).

Перерозподіл аніонів A<sup>-</sup> та катіонів K<sup>+</sup> на поверхні електродів Es здійснюється за схемою:

позитивний електрод



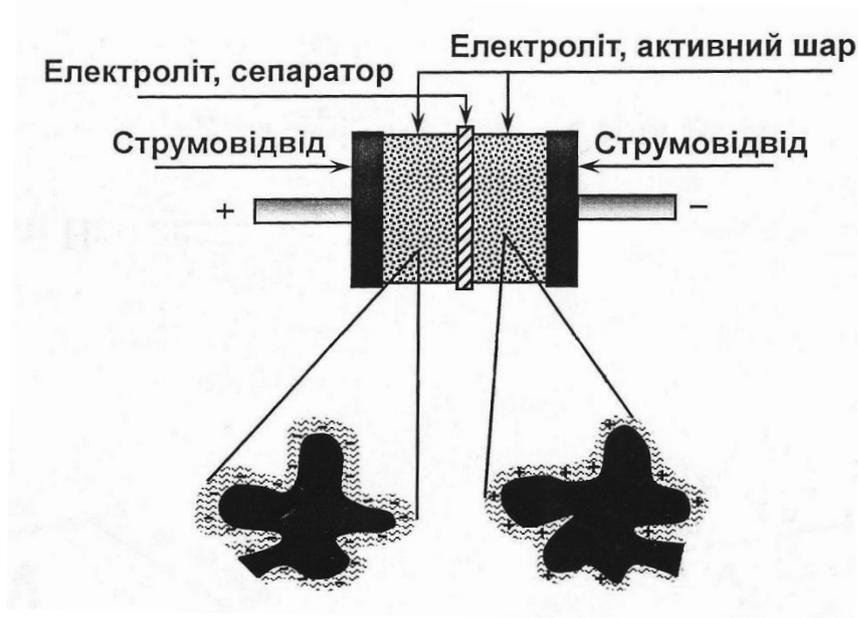
від'ємний електрод



сумарний результат

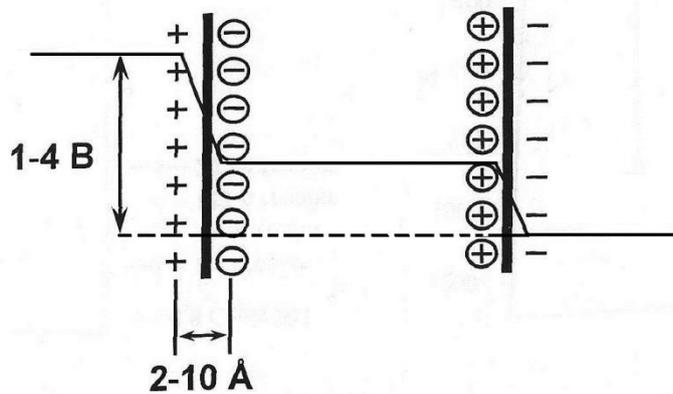


де // - позначення ПЕШ.



Частинки вуглецю в контактi з електролітом

а



б

Рис. 3.7.2. Будова електрохімічного конденсатора з електродами на основі високопористого вуглецевого матеріалу (а) та діаграма електричних потенціалів зарядженого конденсатора (б)

Під час зарядження електрони переносяться від позитивного електроду до від'ємного через зовнішнє джерело струму, а йони в об'ємі електроліту рухаються до електродів. При розрядженні йоністора електрони

переміщуються від від'ємного електроду до позитивного через зовнішній опір споживача електричної енергії, а йони повертаються з поверхні електродів в об'єм електроліту. У процесі зарядження та розрядження конденсатора змінюється як концентрація електроліту, так і густина електричного заряду на межі електрод – електроліт.

### 3.7.3. Електричні характеристики конденсаторів подвійного шару. Перспективи їх практичного використання

За означенням електрична ємність  $C$  відокремленого провідника рівна відношенню отриманого заряду  $q$  до зміни його електричного потенціалу  $\Delta U$ . Ємність електрохімічного конденсатора визначається за формулою:

$$C = \frac{q_{\max}}{U_{\max}} \quad (3.7.7),$$

де  $U_{\max}$  – максимальне значення напруги на струмовідводах конденсатора, В;  $q_{\max}$  – максимальний електричний заряд конденсатора, Кл.

При розрядженні конденсатора струмом  $I$  максимальний заряд і час його розрядження  $t_{\text{роз}}$  пов'язані залежністю:

$$q_{\max} = I \cdot t_{\text{роз}} \quad (3.7.8).$$

Оскільки

$$C = \frac{I \cdot t_{\text{роз}}}{U_{\max}} \quad (3.7.9),$$

то ємність конденсатора можна визначити за часом його розрядження при заданих значеннях струму і напруги. Акумуляована конденсатором електрична енергія  $A_{\max}$  пов'язана з ємністю конденсатора наступною залежністю:

$$A_{\max} = \int_0^{q_{\max}} U dq = \int_0^{q_{\max}} \frac{q_{\max}}{C} dq = \frac{q_{\max}^2}{2C} \quad (3.7.10).$$

Якщо прийняти до уваги, що  $q_{\max} = CU_{\max}$ , а  $U_{\max} = \frac{q_{\max}}{C}$ , тоді рівняння (3.7.10) можна записати у вигляді:

$$A_{\max} = \frac{CU_{\max}^2}{2} \quad (3.7.11).$$

Рівняння (3.7.11) вказує, що максимальна енергія конденсатора пропорційна його ємності та квадрату напруги. Значний вплив на питому потужність йоністорного конденсатора має його внутрішній опір  $R$ . Питома потужність  $P$  конденсатора пов'язана з його напругою та внутрішнім опором залежністю:

$$P = \frac{U^2}{4R} \quad (3.7.12),$$

де  $R$  – сумарний ефективний опір конденсатора, який включає опір струмовідводів, опір електроліту та опір носіїв заряду в мікропорах електродного матеріалу.

Недоліками водних електролітів є їх низька робоча напруга – 1,2 В та висока корозійна активність. Апротонні електроліти мають значно більшу робочу напругу – 3,5 В і не проявляють корозійної активності, однак володіють нижчою електропровідністю.

Електрохімічні конденсатори з водними електролітами демонструють більшу питому ємність в порівнянні з конденсаторами з апротонними електролітами. За даними дослідників Івана Будзуляка та Богдана Рачія, електроди на основі активованого вугілля, отриманого з сливових, абрикосових чи вишневих кісточок, у контакті з водним 30 % розчином КОН мають питому ємність 150-200  $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ , а в контакті з 1 М розчином тетраетиламонійтетраортоборату в пропіленкарбонаті їх питома ємність

становить 60-80 Ф·Г<sup>-1</sup>.

При ємності конденсатора в одну Фараду збільшення напруг до 1 В приводить до зростання його заряду на 1 Кл ( $2,78 \cdot 10^{-4}$  А·год). Чим менший внутрішній опір йоністорного конденсатора тим більше електричної енергії він спроможний віддати за одиницю часу. Максимальна віддача енергії досягається при рівності опору навантаження і внутрішнього опору джерела.

Внутрішній опір йоністора з електричною ємністю 1 Ф та напругою 5,5 В (фірма ELNA) рівний 0,03 Ом. Максимальна потужність, яку можна отримати від даного конденсатора становить 61 кВт/кг. Для порівняння автомобільний свинцево-кислотний акумулятор має питому потужність 300 Вт/кг.

Розробники суперконденсаторів, у більшості випадків, віддають перевагу неводним електролітам. Вища робоча напруга конденсатора з апротонним електролітом забезпечує йому, при малих струмах розрядження, більшу питому ємність. За таких умов низька електропровідність електроліту не приводить до значних втрат електричної енергії в конденсаторі.

Часто електричну добротність електрохімічного конденсатора характеризують показником  $RC$  – добутком внутрішнього опору конденсатора на його ємність (таблиця 3.7.1). Оскільки

$$C = \frac{It_{\text{роз}}}{U} = \frac{t_{\text{роз}}}{R} \quad (3.7.13),$$

тому

$$CR = t_{\text{роз}} \quad (3.7.14).$$

Отже показник  $RC$  вказує час повного розрядження конденсатора максимальним струмом. Йоністорні конденсатори мають дуже великий ресурс щодо кількості циклів їх зарядження / розрядження.

Експериментально перевірено, що після 1000000 таких циклів функціональні можливості конденсаторів не погіршується, оскільки не змінюється морфологічний стан вуглецевих матеріалів і не відбувається

деградація електроліту. Для порівняння гальванічні акумуляторні батареї витримують не більше 1000 циклів зарядження / розрядження.

Таблиця 3.7.1.

Порівняльні характеристики конденсаторів ПЕШ провідних виробників. Ємність конденсаторів 325-650 Ф, робоча напруга 2,7 В.

Назва компанії	RC, с	Питома енергоємність, Вт год/кг	Питома потужність, кВт/кг
Юнасско-Україна	0,12	4,6	94,6
Ioxxus (США)	0,94	5,4	10,0
Maxwell Technologies (США)	0,52	4,1	14,0
NessCap (Корея)	0,61	5,1	14,8

Електрохімічні конденсатори виготовляють у вигляді батарей, ємність яких складає 500-2000 Ф, а робоча напруга – 2,7÷12 В. Велика питома потужність батарей (10-100 кВт/кг) дає можливість використовувати їх як джерела електричної енергії. Їх застосовують в автомобілях як акумулятори. Вони за об'ємом і масою в 5-7 разів менші за свинцево-кислотний акумулятор. Науковці сподіваються, що в майбутньому їм вдасться збільшити питому ємність конденсаторів ПЕШ і за цим показником зрівнятися або й перевершити ємність гальванічних акумуляторів.

Зважаючи на невичерпний ресурс, суперконденсатори замінять гальванічні джерела струму в побутовій електроніці, електромобілях, безпілотних літальних апаратах, використовуватимуться для накопичення та зберігання електричної енергії одержаної від альтернативних джерел.

Приклад 1. Визначіть акумуляовану суперконденсатором електричну енергію, якщо відомо, що його ємність 100 Ф, робоча напруга 2,7 В.

Рішення. Акумуляована конденсатором електрична енергія  $A_{\max}$  пов'язана з ємністю конденсатора наступною залежністю:

$$A_{\max} = \frac{q_{\max}^2}{2C}$$

Максимальний електричний заряд суперконденсатора можна знайти за

формулою  $C = \frac{q_{\max}}{U_{\max}}$ , отож

$$q_{\max} = C \cdot U_{\max} = 100 \cdot 2,7 = 270 \text{ Кл і}$$

$$A_{\max} = \frac{q_{\max}^2}{2C} = \frac{270^2}{2 \cdot 100} = 364,5 \text{ А.}$$

### 3.8. Паливні елементи

#### 3.8.1. Класифікація паливних елементів

Паливні елементи класифікують за робочою температурою: низькотемпературні (-60-100 °С), середньотемпературні (100-550 °С) і високотемпературні (вище 550 °С); за хімічною природою електроліту: кислотні, лужні і з розплавленими карбонатами; за фізичним станом електроліту: елементи з рідким і твердим електролітом; за фізичним станом палива: елементи з газоподібним, рідким і твердим паливом; за природою палива: прямої (Н<sub>2</sub>, метанол або інші) і непрямой дії (конверсія NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH або інших).

Як реагент від'ємного електроду (аноду) використовується паливо: водень, аміак, гідразин, метан, синтез газ, метанол, альдегіди тощо.

Реагентом позитивного електроду (катода) служить окиснювач: кисень, пероксид водню, хлор, гіпохлорит, бром та інші.

Найбільшого поширення набула класифікація паливних елементів за типом електроліту. Лужні паливні елементи (ЛПЕ) на основі КОН розділяють на низькотемпературні – С<sub>КОН</sub> = 25 % і t<sub>опт</sub> = 80-90 °С (тип – 1,а); середньотемпературні – С<sub>КОН</sub> = 35-50 % і t<sub>опт</sub> = 120 °С (тип – 1,б); високотемпературні – С<sub>КОН</sub> = 85 % і t<sub>опт</sub> = ~ 250 °С (тип – 1,в).

Найбільшого поширення набула класифікація паливних елементів за типом електроліту. Лужні паливні елементи (ЛПЕ) на основі КОН розділяють на низькотемпературні –  $C_{\text{КОН}} = 25\%$  і  $t_{\text{опт}} = 80-90\text{ }^\circ\text{C}$  (тип – 1,а); середньотемпературні –  $C_{\text{КОН}} = 35-50\%$  і  $t_{\text{опт}} = 120\text{ }^\circ\text{C}$  (тип – 1,б); високотемпературні –  $C_{\text{КОН}} = 85\%$  і  $t_{\text{опт}} = \sim 250\text{ }^\circ\text{C}$  (тип – 1,в).

### 3.8.2. Воднево-кисневі паливні елементи з лужним або кислотним електролітами

Схема лужного паливного елемента показана на рис. 3.8.1. Елемент містить дві газові камери, в яких розміщені електроди, виготовлені у вигляді пористих нікелевих пластин металокрамичним методом. Між електродами циркулює розчин КОН. Паливом служить водень ( $\text{H}_2$ ), окиснювачем – кисень ( $\text{O}_2$ ).

Анодна реакція окиснення водню в лужному електроліті паливних елементів здійснюється за рівнянням:



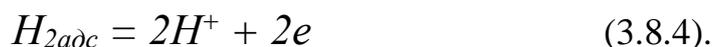
а катодна реакція відновлення кисню – за рівнянням:



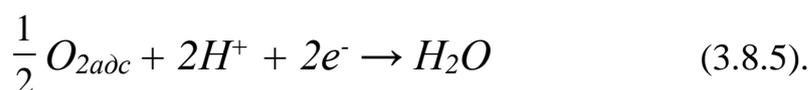
Сумарна реакція в ЛПЕ записується у вигляді:



У кислотних паливних елементах, наприклад, з фосфорнокислим електролітом, на аноді водень адсорбується на електроді-каталізаторі та окиснюється згідно рівняння:



Протони від аноду через мембрану переносяться до катоду і приймають участь у відновленні молекулярного кисню:



Електрохімічні пристрої, в яких паливом служить водень, а окиснювачем – кисень, називаються воднево-кисневими паливними елементами (ВКПЕ). Окиснення водню в ВКПЕ із кислотним електролітом (реакція 3.8.4) відбувається з нульовим ізотермічним коефіцієнтом і називається «холодним» горіння водню. На катодному електрокаталізаторі (від’ємний електрод) у кислому електроліті має місце реакція відновлення адсорбованого кисню:



Продуктом цієї реакції є рідка вода.

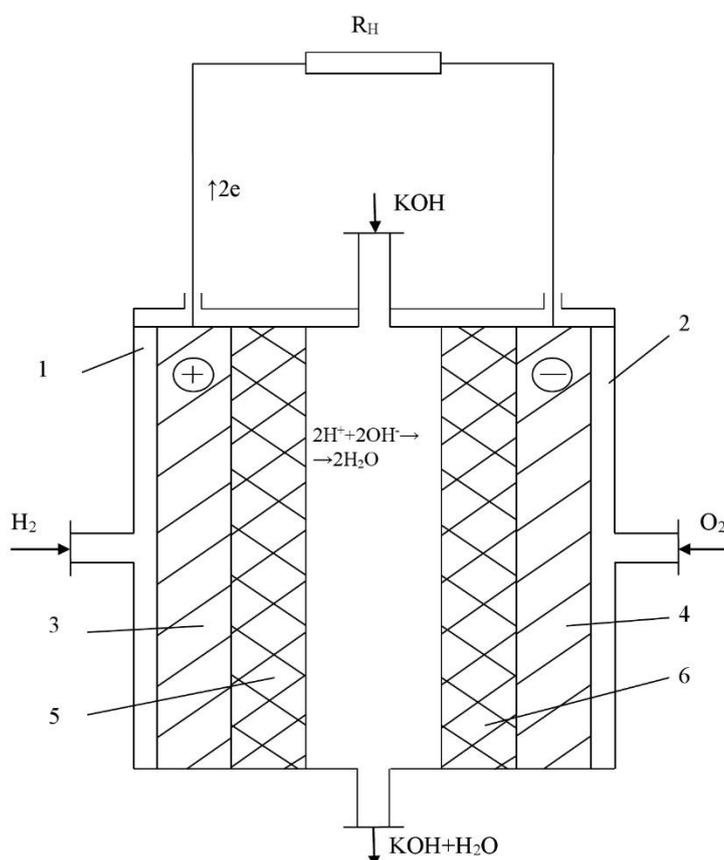


Рис. 3.8.1. Схема комірки воднево-кисневого паливного елемента із лужним електролітом: 1,2 – воднева та киснева камери; 3,4 – нікелеві анод та катод; 5,6 – азбестові мембрани

Електродний рівноважний потенціал водневого електроду реакції (3.8.1) при окисненні водню в лужному електроліті визначається за рівнянням:

$$\varphi_{H_2} = \varphi_{H_2}^0 + \left(2,303 \frac{RT}{F}\right) \lg \alpha_{H^+} - \left(2,303 \frac{RT}{F}\right) \lg P_{H_2} \quad (3.8.7).$$

Електродний рівноважний потенціал кисневого електроду реакції відновлення кисню (3.8.2) розраховується за рівнянням:

$$\varphi_{O_2} = \varphi_{O_2}^0 + \left(2,303 \frac{RT}{F}\right) \lg \alpha_{OH^-} - \left(2,303 \frac{RT}{F}\right) \lg P_{O_2} \quad (3.8.8).$$

Оскільки  $\varphi_{H_2}^0 = 0,000B$ , то ЕРС воднево-кисневої комірки становитиме:

$$\begin{aligned} \varphi = \varphi_{O_2} - \varphi_{H_2} = \varphi_{O_2}^0 + \left(2,303 \frac{RT}{F}\right) \lg \alpha_{OH^-} - \\ - \left(2,303 \frac{RT}{F}\right) \lg P_{O_2} - \left(2,303 \frac{RT}{F}\right) \lg \alpha_{H^+} - \left(2,303 \frac{RT}{F}\right) \lg P_{H_2} \end{aligned} \quad (3.8.9).$$

Враховуючи, що добуток  $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_w$  – для води величина постійна і рівна  $1 \cdot 10^{-14}$  при 298 К, тому рівняння (3.8.9) набуде вигляду:

$$\varphi = \varphi_{O_2}^0 + \left(2,303 \frac{RT}{4F}\right) \lg (P_{O_2} \cdot P_{H_2}) \quad (3.8.10),$$

де  $\varphi_{O_2}^0$  – стандартний потенціал кисневого електроду, який враховує постійну води К.

При тиску газів 1 атм (101,325 кПа) –  $\varphi=1,229$  В.

У даний час найбільшого успіху досягнуто при розробці, виготовленні і комерціалізації паливних елементів із лужними і твердополімерними електролітами (йонобмінними мембранами) та водневим паливом, що окиснюється киснем високої чистоти (тип I і II).

У метанольних паливних елементах (тип III) паливом служить безпосередньо метанол (без застосування конверсії) або його водні розчини. Окиснювачем у паливних елементах цього типу служить чистий кисень або кисень повітря.

Паливні елементи I і II типів використовують для створення

електростанцій на космічних апаратах, пілотованих космічних кораблях, підводних човнах. Водень та кисень володіють найбільшою енергоємністю на одиницю маси.

Для одержання високої напруги або струму паливні елементи об'єднують у батареї. К.к.д. сучасних ВКПЕ становить 60-75 %.

Пристрої, що містять паливні елементи або батареї паливних елементів та забезпечені системами підготовки палива і окиснювача, системами відводу та утилізації тепла і термостатування, автоматичного управління подачі палива і вилучення продуктів реакції, системами контролю струму і напруги, називаються електрохімічними генераторами (ЕХГ).

Металооксидні мембрани на основі йонопровідної кераміки  $ZrO_2$  добре себе показали в ЕХГ високої потужності (від 100 кВт до 5 МВт). Їх функціонування при температурі 900-1000 °С дає можливість споживати природній газ та інше вуглеводневе паливо без їх конверсійної переробки у водень.

### **3.8.3. Воднево-кисневий паливний елемент з твердим полімерним електролітом**

Розглянемо принцип роботи воднево-кисневого паливного елемента з твердою полімерною мембраною (рис. 3.8.2).

Окиснювачем у паливних елементах завжди використовують чистий кисень або кисень повітря. Як паливо можна також використовувати метанол, гідразин (діамід  $NH_2-NH_2$ ), метан, генераторний газ – суміш СО з воднем (отримують пропусканням пари  $H_2O$  і повітря через розжарене вугілля). Електродна схема електрохімічного пристрою: (-)  $Ni, H_2 / KOH / O_2, Ni$  (+).

Принципова схема комірки воднево-кисневого паливного елемента з твердою полімерною мембраною приведена на рис. 3.8.2.

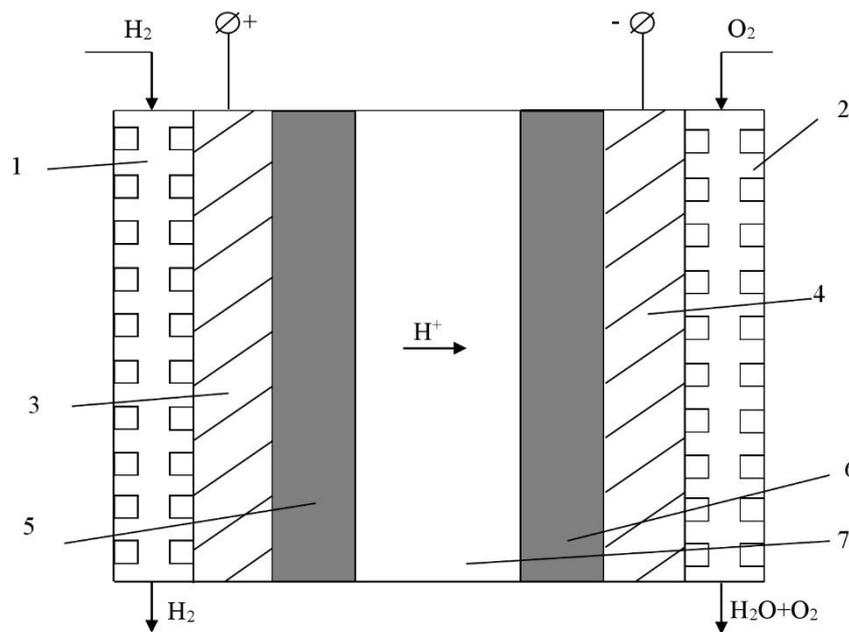


Рис. 3.8.2. Схема комірки воднево-кисневого паливного елемента з твердим полімерним електролітом: 1,2 – газорозподільники, складені з перфорованих пластин товщиною 1,5 мм; 3,4 – каталітичні шари товщиною 10 мкм на поверхні аноду та катоду; 5,6 – пластини колекторів струму товщиною 0,5 мм; 7 – полімерна мембрана товщиною 100 мкм

К.к.д. паливних елементів і електроустановок на їх основі залежить від багатьох факторів: природи каталізаторів, конструкції та пористості електродів, перенапруги електрохімічних реакцій на аноді та катоді, електричного опору мембран, хімічної чистоти палива і окиснювача та іншого.

Для зменшення перенапруги електрохімічних реакцій на катоді, збільшення ЕРС і питомої енергії паливних елементів на поверхню їх катодів наносять електроактивні каталізатори з розвиненою поверхнею (BNi, NiS, WC, MoC, MoS<sub>2</sub>, Ni, Mn, Cr, Fe, Co, Pt, Ru, Pd, Rh, Os, Ag, Mo). Високопористі каталізатори отримують, наприклад, металохімічними методами Ренея або Адамса.

Згідно методу Ренея металічний каталізатор (Ni, Co, Pd, Pt) спочатку сплавають разом із алюмінієм, магнієм або лужними металами, а потім одержаний сплав розчиняють лугом. Найбільш відомий нікель Ренея використовується як каталізатор у паливних елементах із лужним електролітом. Питома поверхня каталізатора становить 18-50 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>.

Аналіз результатів, одержаних при дослідженні електровідновлення  $O_2$  та окиснення  $H_2$  у воднево-кисневих паливних елементах із використанням жаростійких сполук d-, f- металів з неметалами (карбіди, боріди, нітриди), показали, що, наприклад, карбід вольфраму (WC) має переваги у порівнянні з платиною. Електрокаталізатори WC на електродах проявляють високу селективність при окисненні  $H_2$ , навіть при наявності діоксиду сірки ( $\leq 0,01$  M  $SO_2$ ), володіють високою корозійною стійкістю і можуть використовуватися в паливних елементах із кислим електролітом.

Теорія і практика паливних елементів на даний час розроблені досконало. Паливні елементи широко використовуються в космічних апаратах і воєнній техніці. Розроблені воднево-кисневі електрохімічні генератори для автомобільного транспорту. Вони забезпечують швидкість автомобілю  $> 100$  км·год<sup>-1</sup>, пробіг без дозаправки 640-1000 км, при питомій енергії 400-800 Вт·год·кг<sup>-1</sup>.

Електрохімічні генератори (батареї) на основі розплавленого карбонату ємністю 1-2 МВт виробляються промисловістю Японії та США. У зазначених країнах створені паливні елементи з металооксидними електролітами з температурою 850 °С, ємністю від 5 кВт до 5 МВт і к.к.д. 75 %.

Однак для широкого використання і забезпечення споживачів електроенергією паливні елементи поки залишаються недоступними через їх дороговизну (350-550 дол. США/кВт).

### **3.9. Вимірювання електрорушійної сили**

Електрорушійна сила гальванічного елемента рівна сумі перепадів потенціалів на межах поділу фаз, які пов'язані з перебігом хімічних оборотних реакцій. ЕРС можна виміряти при відсутності струму в зовнішньому колі. При протіканні струму в зовнішньому колі в середині елемента будуть проходити реакції, які змінять концентрації йонів при електродах, а тому зміниться і ЕРС. Отож ЕРС елемента треба вимірювати при сталому складі розчину. З цією метою

використовують компенсаційний метод вимірювання ЕРС. Принцип компенсації полягає в тому, що ЕРС досліджуваного елемента зрівноважується спадом напруги іншого джерела, який створюється на реохордній лінійці, в певному місці контакту вздовж високоомної дротини.

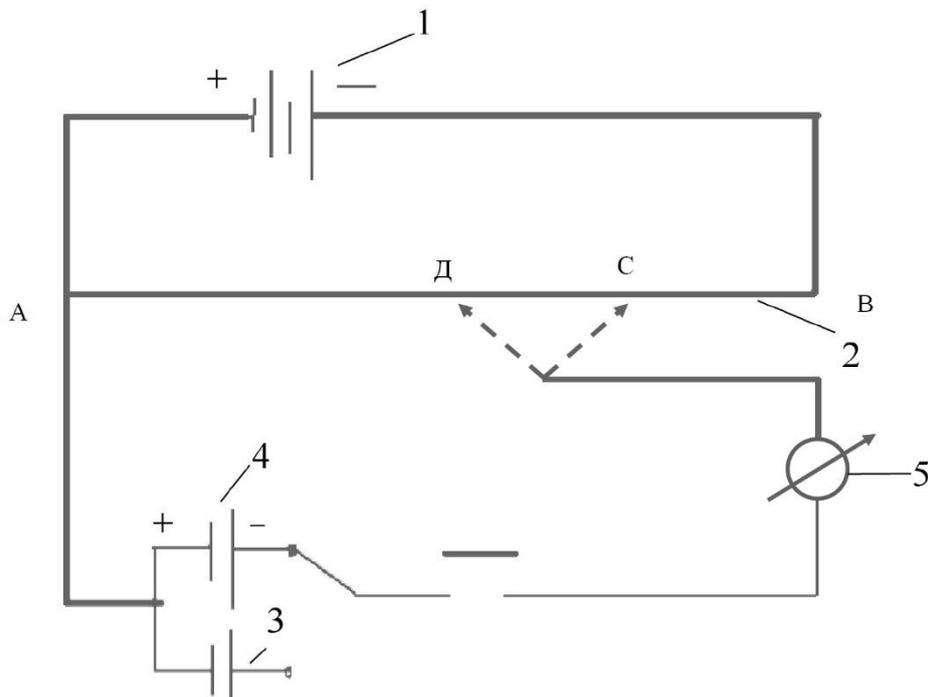


Рисунок 3.9.1. Схема вимірювання ЕРС джерела струму: 1 - акумулятор, 2 - реохордна лінійка, 3 - нормальний елемент Вестона, 4 - досліджуване джерело, 5 -гальванометр

При цьому гальванометр не реєструє струм від досліджуваного джерела 4. Встановлено, що потенціал на будь-якому відрізку АС відноситься до загального спаду напруги на дротині АВ як довжина АС до довжини АВ:

$$\frac{E_{AC}}{E_{AK}} = \frac{AC}{AB} \quad (3.9.1),$$

де  $E_{AK}$  – електрорушійна сила акумулятора 1.

Нижнє коло складається із елементів досліджуваного джерела 4, величину ЕРС якого треба виміряти і гальванометра 5, який фіксує наявність електричного струму в даному колі. Коло закінчується контактом із реохордною лінійкою 2, який можна по ній пересувати. При вимірюваннях пересувний контакт переміщують і знаходять точку компенсації (наприклад точку С), при цьому

гальванометр буде показувати відсутність струму. Чутливість гальванометра щодо струму складає  $\approx 10^{-8}$  А. В момент компенсації ЕРС досліджуваного елемента 4 рівна спаду напруги акумулятора на відрізку дротини АС. З рівняння (3.9.1) маємо:

$$E_X = E_{AK} \frac{AC}{AB}, \quad (3.9.2),$$

де  $E_X$  – електрорушійна сила досліджуваного джерела 4.

При роботі акумулятора він розряджається і його напруга зменшується, тому перед кожним вимірюванням точно вимірюють напругу акумулятора. Для цього його напругу порівнюють з напругою еталонного джерела електричної енергії, який має сталу ЕРС. Таким еталонним джерелом є нормальний елемент Вестона. Його підключають так, щоб струм від нього йшов назустріч струму акумулятора. Знаходять точку компенсації Д в якій потенціал нормального елемента зрівноважується із переходом напруги на відрізку АД. Аналогічно рівнянню (3.3.2) матимемо:

$$E_H = E_{AK} \frac{AD}{AB} \quad (3.9.3),$$

де  $E_H$  – електрорушійна сила нормального елемента Вестона 3.

У цьому рівнянні розрахування напруги  $E_{AK}$  немає необхідності, оскільки

$E_{AK} = E_H \frac{AB}{AD}$  і підставивши це значення в (3.9.1) отримаємо:

$$E_X = E_H \frac{AB}{AD} \cdot \frac{AC}{AB} = E_H \frac{AC}{AD} \quad (3.9.4).$$

Приклад 1.

ЕРС гальванічного елемента, складеного з платиного електрода, зануреного у розчин, що містить Fe (III) і Fe (II), та насиченого каломельного електрода, дорівнює 0,558 В. Розрахуйте співвідношення [Fe (III)]/[Fe (II)] у розчині аналіту.

Рішення:

Оскільки  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,771B$  (додаток 4), а  $E_{HKE}^0 = 0,241B$  (додаток 5), то в даній комірці індикаторний платиновий електрод є катодом, а НКЕ – анодом.

$$E_k = E + E_a = 0,558 + 0,241 = 0,799 B.$$

На поверхні платинового електрода (металічний, інертний) відбувається електрохімічна реакція:



Залежність потенціалу катода від співвідношення  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  визначається рівнянням Нернста:

$$E_k = E_{\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}}^0 + 0,059 * \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

отже

$$\lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{E_k - E_{\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}}^0}{0,059} = \frac{0,799 - 0,771}{0,059} = 0,475,$$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10^{0,475} = 2,98.$$

### Контрольні питання

1. Як класифікують хімічні джерела електричної енергії?
2. Приведіть електродну схему гальванічного елемента Якобі-Даніеля.
3. Опишіть хімічні процеси в повітряно-цинковому джерелі.
4. У чому полягає особливість гальванічного елемента Вестона?
5. Наведіть приклад гальванічного джерела з концентраційним колом.
6. Які електрохімічні реакції проходять у свинцево-кислотному акумуляторі?
7. У чому полягають переваги срібно-цинкового акумулятора?
8. Яку перевагу мають літєві та літійонні джерела електричної енергії?

9. Які недоліки виявлені в анодах на основі металічного літію?
10. Який механізм струмоутворення в літіййонних акумуляторах із вуглецевим анодом?
11. У чому полягає суть явища інтеркаляції/деінтеркаляції йонів літію?
12. Що обмежує використання кремнію для виготовлення анодів літіййонних акумуляторів?
13. Які матеріали використовуються для виготовлення електродів електрохімічних конденсаторів?
14. Чим відрізняються електрохімічні конденсатори від електролітичних конденсаторів?
15. Які вимоги ставляться до апротонних електролітів?
16. Які недоліки притаманні кислотним електролітам?
17. Які переваги електрохімічного конденсатора щодо накопичення електричної енергії в порівнянні з гальванічними акумуляторами?
18. Які перспективи використання електрохімічних конденсаторів?
19. Який принцип роботи паливного елемента?
20. Як класифікують паливні елементи?
21. Що роблять для зменшення перенапруги електрохімічних реакцій на катоді?
22. Від яких чинників залежить к.к.д. паливних елементів?
23. Чому рівна ЕРС гальванічного елемента?
24. Який принцип дії «компенсаційного методу» вимірювання ЕРС гальванічних елементів?
25. Електродна ламель лужного акумулятора, в яку запресовано 6,5 г позитивної активної маси, що складається з суміші гідроксиду нікелю (II), графіту і сполучної маси, володіє розрядної ємністю 0,92 А·год. Розрахувати коефіцієнт використання  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , якщо активна маса електроду містить 73,7 % загального нікелю. Написати основну електродну реакцію.
26. Від'ємний (залізний) електрод лужного акумулятора повинен мати розрядну ємність 3,2 А·год. Активна маса електрода містить 70,2 % заліза. Коефіцієнт

використання заліза при розряді електроду 25 %. Визначити кількість активної маси, витраченої на виготовлення електрода (без урахування втрат).

27. Ємність свіжозарядженого лужного акумулятора дорівнює 80,3 А·год. Після місячної бездіяльності в зарядженому стані ємність акумулятора склала 63,4 А·год. Визначити саморозряд акумулятора.

28. Ємність свіжозарядженого залізонікелевого акумулятора дорівнює 89,7 А·год. Після піврічної бездіяльності в зарядженому стані, в результаті саморозряду, ємність акумулятора знизилася до нуля. Розрахуйте, через який проміжок часу слід було поставити акумулятор на зарядку.

29. Електрорушійна сила елемента Pt, H<sub>2</sub>|CH<sub>3</sub>COOH (xM) || 0,1 н ХСЕ дорівнює 0,571 В. Розрахувати рН розчину та загальну концентрацію кислоти.

30. Розрахуйте ЕРС елемента:

а) Ag|AgNO<sub>3</sub> (0,01 моль·л<sup>-1</sup>), KBr (0,4 моль·л<sup>-1</sup>)

б) Hg|HgY<sup>2-</sup> (7,24·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>), Y<sup>4-</sup> (2,0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>)

31. Виведіть рівняння, що пов'язує ЕРС комірки з рS (якщо φ<sub>г</sub>=0) для визначення [S<sup>2-</sup>] із срібним індикаторним електродом (катод) та 1 моль-екв·л<sup>-1</sup> каломельним електродом (НКЕ) порівняння.

32. Який з вказаних напівелементів буде катодом, а який анодом ГЕ в поєднанні із стандартним водневим електродом? Розрахуйте ЕРС кожного з утворених ГЕ.

а) Pt|Sn<sup>4+</sup> (0,2 моль·л<sup>-1</sup>), Sn<sup>2+</sup> (0,1 моль·л<sup>-1</sup>),

б) Ag|AgBr (нас.), KBr (1,0·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>),

в) Pt|Fe<sup>3+</sup> (0,2 моль·л<sup>-1</sup>), Fe<sup>2+</sup> (0,1 моль·л<sup>-1</sup>),

г) Ag|AgI (нас.), KI (2,0·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>).

33. Визначіть питому потужність суперконденсатора, якщо відомо, що його ємність 500 F, час розряду 2 с, робоча напруга 16,2 В.

### Рекомендована література

1. Данько Е. Т., Чернов Б. Б. Электрохимия: учеб. пособие. - Владивосток: Мор. гос. ун-т, 2009. - 54 с.

2. Г. И. Зорина, Г. М. Курунина, Г. М. Бутов, А. В. Синьков. Электрохимия. Гальванические элементы. – Волгоград, 2011. – 116 с.
3. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 200с.
4. В. Н. Флеров. Сборник задач по прикладной электрохимии. – М.: Высшая школа, 1987. – 293 с.
5. Електродні матеріали сучасних літієвих та літійонних джерел електричної енергії (огляд) / І. Ф. Миронюк, В. Л. Челядин // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2010. – Випуск XI. – С. 8-21.
6. Анодні матеріали літієвих джерел струму на основі кремнію та кремнійвмісних сполук (огляд) / В. І. Мандзюк, В. М. Сачко, І. Ф. Миронюк // Фізика і хімія твердого тіла. Т15, №1 (2014) С. 130-146.
7. Електродні матеріали сучасних літієвих та літійонних джерел електричної енергії (огляд) / І. Ф. Миронюк, В. Л. Челядин // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2010. – Випуск XI. – С. 8-21.
8. Анодні матеріали літієвих джерел струму на основі кремнію та кремнійвмісних сполук (огляд) / В. І. Мандзюк, В. М. Сачко, І. Ф. Миронюк // Фізика і хімія твердого тіла. Т15, №1 (2014) С. 130-146.
9. Н. І. Смик. Збірник задач з електрохімічних методів аналізу. – К.: ВПЦ “Київський університет”, 2006. – 82 с.
10. К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. Для вузов. / Под ред. К. С. Краснова – 3-е изд., испр. – М.: Высш. Шк., 2001. – 319 с.
11. Суперконденсатори — накопичувачі електричної енергії з використанням нанорозмірних вуглецевих матеріалів / Ю. Малетін, Н. Стрижакова, С. Зелінський, О. Гоженко, В. Стрелко // Вісн. НАН України. — 2011. — № 12. — С. 23-29.

12. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 200с.
13. Волков С. В., Присяжный В. Д. Холодне горіння. – К.: Наук. думка, 1972. – 176 с.
14. Козин Л. Ф., Волков С. В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. – К.: Наук. Думка, 2006, - 760с.
15. Кордеш К. // Топливные элементы. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – С. 22-37.
16. Резников Г. Л. Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. – М.: ВИНТИ, 1974. – 205с. – (Итоги науки и техники; Т.1).

## Розділ 4. Нерівноважні електродні процеси

### 4.1. Загальна характеристика електрохімічних процесів

Протікання електричного струму в електрохімічному колі вказує на нерівноважний стан системи. Електродні процеси розділяють на дві групи: процеси електровідновлення і процеси електроокиснення.

Коли електрони переходять від катоду до частинок, що містяться в електроліті або в розплаві, тоді їх називають процесами електровідновлення ( $Ox + ze \rightarrow Red$ ). Якщо ж електрони переходять від частинок на електрод, який називається анодом, то протікає процес електроокиснення ( $Red - ze \rightarrow Ox$ ).

Електричний струм, що проходить через межу електрод - йонна система, називають фарадеївським струмом. Ця величина струму буде залежати не лише від швидкості процесу, але й від площі поверхні електроду. Для характеристики швидкості електродного процесу використовують показник, що називається густиною струму:

$$j = \frac{I}{S} \quad (4.1.1),$$

де  $I$  – величина струму;  $S$  – площа поверхні електроду.

### 4.2. Закони Фарадея

Протіканні постійного електричного струму через електрохімічні системи на електродах приводить до електрохімічних реакцій, причому співвідношення між кількістю електрики і масами речовин, що прореагували, виражаються законами Фарадея.

**1-й закон.** Маса речовини  $m$ , що задіяна в хімічному перетворенні під дією електричного струму, пропорційна кількості електрики  $q$ , що протікає через дану систему:

$$M = k_e \cdot I \cdot t = k_e \cdot q \quad (4.2.1),$$

де  $I$  – сила струму;  $t$  – час;  $k_e$  - коефіцієнт який відповідає масі речовини, що прореагувала внаслідок проходження одиниці кількості електрики. Коефіцієнт  $k_e$  називається електрохімічним еквівалентом речовини, що виділяється на електродах при силі струму 1 А впродовж 1 секунди (або кількості електрики рівної 1 Кл).

**2-й закон.** При проходженні через різні електроліти однієї і тієї ж кількості електрики маси різних речовин, що беруть участь в електродних реакціях, пропорційні їх молярним масам еквівалентів ( $M_{екв}$ ):

$$m_1 : m_2 : m_3 = M_{екв1} : M_{екв2} : M_{екв3} \quad (4.2.2).$$

З цього закону випливає, що для електрохімічного перетворення 1 моль-екв будь-якої речовини необхідна однакова кількість електрики  $F$ , що називається сталою Фарадея. Вона рівна 96485 Кл/моль-екв або 26,8 А·год/моль-екв (1 А·год =  $3.6 \cdot 10^3$  Кл, 1 А·сек = 1 Кл).

Рівняння, що об'єднує два закони Фарадея запишемо у вигляді:

$$m = M_{екв} \cdot I \cdot t / z \cdot F, \quad \text{оскільки } K_e = M_e / F \quad (4.2.3),$$

де  $z$  – число електронів, яке бере участь в електрохімічній реакції,  $M_{екв}$  – молярна маса еквівалента (якщо  $I \cdot t = F = 96485$  Кл то  $m = M_{екв}$ ).

На законах Фарадея базується один з точних способів вимірювання кількості електрики, що бере участь в електрохімічних процесах. Для цього використовують прилади кулометри. Внаслідок побічних процесів, маса речовини, що осаджується при електролізі, виявляється меншою тієї кількості, яка відповідає затраченій кількості електрики. Щоб врахувати вплив побічних процесів введено поняття виходу за струмом. Виходом за струмом називається відношення маси реально виділеної при електролізі речовини  $m_p$  до тієї маси  $m_{теор}$ , яка мала б виділитися згідно закону Фарадея:

$$B_{стр} = m_p / m_{теор} \cdot 100 \% \quad (4.2.4).$$

### 4.3. Електродна поляризація

Протікання струму через розчин завжди супроводжується утворенням між електродами деякої різниці потенціалів, що діє проти ЕРС, яка накладена ззовні. Це явище називається поляризацією. Якщо електрохімічна система є електролізером (електрохімічною ванною), то напруга на ній при даній силі струму буде більшою від ЕРС цієї системи і навпаки, якщо електротехнічна система генерує струм, тобто є хімічним джерелом струму, то його зовнішня напруга буде меншою ніж ЕРС.

Різниця між потенціалом електроду під струмом і його рівноважним потенціалом називається електродною поляризацією, або перенапругою. Для гальванічного елемента:

$$\Delta\varepsilon = E_{PC} - U_p \quad (4.3.1).$$

Електродна поляризація є функцією густини струму: чим вища густина струму тим більше значення поляризації.

Виникнення електродної поляризації пов'язане з тією стадією, яка визначає швидкість процесу. Якщо найбільш повільною стадією є транспорт реагуючої речовини до електрода або продукту хімічної реакції від нього, то перенапругу називають дифузійною ( $\eta_d$ ). Коли найбільш повільно протікає розряд або йонізація – виникає електрохімічна перенапруга ( $\eta_E$ ). Гальмування, що відбувається внаслідок фазового перетворення (виділення бульбашок, утворення кристалічної фази), або сповільненого протікання хімічної реакції, що передує електрохімічній стадії, викликає відповідно фазову ( $\eta_\Phi$ ) або реакційну перенапругу ( $\eta_p$ ). Кожний вид перенапруги обумовлений специфічним механізмом її появи і описується власним кінетичним рівнянням. У загальному вигляді електродна поляризація рівна сумі всіх видів перенапруги:

$$\eta = \eta_d + \eta_E + \eta_p + \eta_\Phi \quad (4.3.2).$$

Значення поляризаційних явищ на практиці є важливим. Потенціали поляризованих електродів визначають напругу на електролізері і напругу

хімічного джерела.

#### 4.4. Електроліз. Напряга розкладу

Електролізом називають окиснення – відновлення речовин електричним струмом. Ці процеси здійснюються згідно законів Фарадея. Шляхом електролізу вдається реалізувати процеси, самовільне протікання яких, згідно законів термодинаміки, неможливе. Наприклад, енергія Гіббса, щодо розкладу 1 моль HCl, становить 131 кДж. Електрохімічний метод дозволяє здійснити цей процес при дуже малих затратах енергії.

На аноді йдуть типові реакції окиснення. Характер перебігу реакцій на ньому залежить від розчинності металевого електроду:



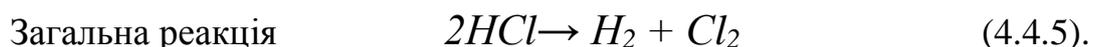
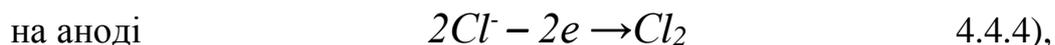
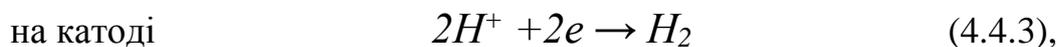
На інертному аноді переважно здійснюється розряд йонів:



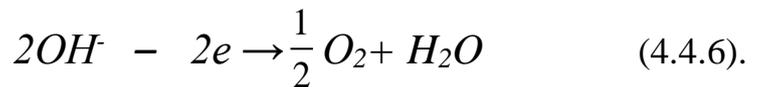
До інертних анодів відносять залізні і нікелеві в лужному середовищі, свинцеві – в розчинах, що містять йони  $SO_4^{2-}$ . Високою анодною стійкістю в багатьох середовищах володіє платина.

Процеси, що протікають при електролізі, можна розділити на такі групи:

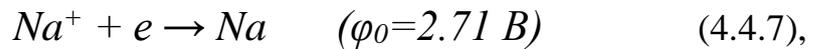
1. Електроліз, що супроводжується хімічним розкладом електроліту. При електролізі розчину хлоридної кислоти з використанням інертного аноду йде її дисоціація:



2. Електроліз, при якому відбувається хімічний розклад розчинника. При електролізі водних розчинів сильних основ (наприклад NaOH) з інертним анодом на ньому йде реакція:



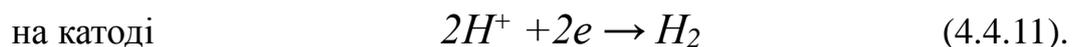
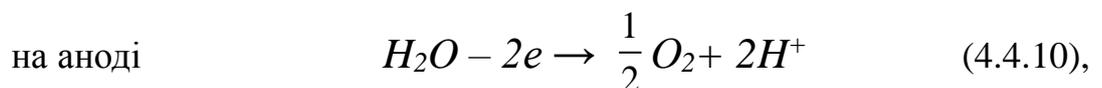
На катоді можна передбачити такі реакції:



Отже в електролізері йде розклад води:

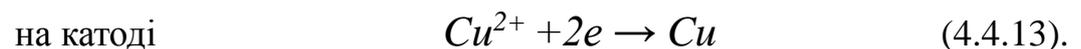
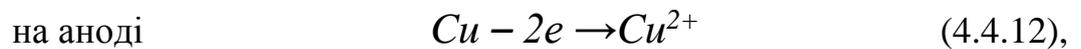


При електролізі розчинів кисневмісних кислот також відбувається розклад води. При електролізі розчину  $H_2SO_4$  протікають такі процеси:



При електролізі розчинів солей ряду металів: Zn, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, Cu, Ag, Au з розчинними анодами цих же металів електродні реакції оборотні.

При електролізі розчину  $CuSO_4$  мідними електродами йдуть реакції:



Якщо значення анодного і катодного виходів за струмом однакові – то хімічного розкладу електроліту не відбудеться.

Для здійснення електролізу до ванни необхідно прикласти напругу:

$$E_{ел} = \varphi_a - \varphi_k + \Sigma U \quad (4.4.14),$$

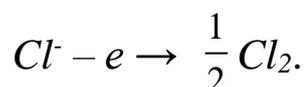
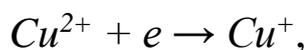
де  $\varphi_a$  і  $\varphi_k$  – потенціали аноду і катоду;  $\Sigma U$  – спад напруги на подолання опору електроліту, електродів, контактів.

Різниця потенціалів  $\varphi_a$  і  $\varphi_k$  поляризованих електродів називається напругою розкладу електроліту.

Приклад 1. Розрахувати вихід за струмом і питому витрату електроенергії при отриманні хлору електролізом солянокислого розчину  $CuCl_2$ , якщо добовий

об'єм відпрацьованого електроліту з електролізера під навантаженням 4000 А склав 11,2 л з вмістом одновалентної міді 28,2 г/л (в перерахунку на CuCl). Напруга на ванні 1,85 В.

Рішення. Рівняння катодного і анодного процесів:



Сумарна електрохімічна реакція у ванні:



Так як виходи за струмом для Cl<sub>2</sub> і CuCl практично однакові, то розрахунок виходу за струмом для хлору проводиться за даними для CuCl. Добова маса утвореного CuCl:

$$m_{\text{факт}} = C \cdot V = 28,2 \cdot 11,2 = 315,8 \text{ кг.}$$

Теоретична маса CuCl, яка повинна утворитися за добу, розраховується за рівнянням Фарадея:

$$m_{\text{теор}} = k_{CuCl} \cdot I \cdot \tau.$$

$k_{CuCl}$  - електрохімічний еквівалент CuCl розраховується наступним чином:

$$k_{CuCl} = M / nF = 99,0 / 1 \cdot 26,8 = 3,7 \text{ г/А} \cdot \text{год.}$$

$$m_{\text{теор}} = 3,7 \cdot 4000 \cdot 24 = 355,2 \cdot 10^3 \text{ г} = 355,2 \text{ кг.}$$

Вихід за струмом обчислюється за рівнянням:

$$\text{Встр} = (Q_{\text{факт}} / Q_{\text{теор}}) \cdot 100 \% = (315,8 / 355,2) \cdot 100 \% = 89,0 \ \%.$$

Питома витрата електроенергії при отриманні хлору розраховується з урахуванням електрохімічного еквівалента хлору в даному процесі:

$$k_{Cl_2} = \frac{M_{Cl_2}}{nF} = \frac{35,5}{26,8} = 1,3 \text{ г/А} \cdot \text{год.},$$

$$W_m = (1000 \cdot U) / (q \cdot B_m) = (1,85 \cdot 1000) / (1,3 \cdot 0,89) = 1570 \text{ кВт} \cdot \text{год/т.}$$

Приклад 2. Розрахувати товщину нікелевого покриття на виробі і зміну товщини нікелевого анода при електрохімічному нікелюванні протягом 1 години,

якщо густина струму на катоді  $10 \text{ А/м}^2$ , а на аноді  $5 \text{ А/м}^2$ . Вихід за струмом на катоді склав  $80 \%$ , а на аноді –  $90 \%$ . Густина нікелю  $9,0 \text{ г/см}^3$ .

Рішення. Оскільки в умові завдання використовується густина струму  $j$ , тобто сила струму, яка припадає на одиницю поверхні, то розрахуємо масу нікелю, що виділяється на одиниці поверхні за 1-м законом Фарадея:

$$m = (29,35 \cdot 10 \cdot 0,80) / 26,8 = 9,5 \text{ г},$$

де  $M_{e(\text{Ni})} = M / 2 = 58,7 / 2 = 29,35 \text{ г/моль}$ .

Далі розрахуємо товщину покриття:

$$h_{\text{Ni}} = m_{\text{Ni}} / d_{\text{Ni}} = 9,5 \cdot 10^{-2} / 9,0 = 1,07 \cdot 10^{-2} \text{ см.}$$

З одиниці поверхні анода розчинилося нікелю:

$$m = (29,35 \cdot 5 \cdot 0,90) / 26,8 = 5,0 \text{ г}$$

Зміна товщини нікелевого анода становить:

$$\Delta h_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{-2} / 9,0 = 0,56 \cdot 10^{-2} \text{ см.}$$

#### 4.5. Катодні та анодні процеси при електролізі

Електрохімічні процеси, за виключенням найпростіших реакцій електровідновлення та електроокиснення, є надзвичайно складними. Тому і не дивно, що і сьогодні кінетика електрохімічного синтезу речовин вивчена недостатньо. В залежності від складу електроліту, густини струму, температури електроліту, характеру його циркуляції можуть утворюватись як щільні так і рихлі осаді, дендрити, порошкоподібні продукти. Експериментальне дослідження кінетики катодного виділення твердої речовини – складне завдання, пов'язане з деяким специфічними особливостями цього процесу. Характер осаду і умови його формування в часі при сталій силі струму (або при заданому потенціалі) залежать не лише від природи синтезованої речовини але й від складу електроліту та наявних у ньому домішок. Домішки поверхнево-активних речовин, а також різних окиснювачів впливають на кінетику осадження речовин. Характер протікання анодних процесів відіграє суттєву, а в ряді випадків вирішальну роль

в гідроелектрометалургії, електросинтезі органічних і неорганічних сполук, корозії металів.

#### 4.5.1. Катодні реакції без виділення речовин

Прикладом катодних процесів, які відбуваються без виділення речовин є відновлення катіонів тривалентного заліза до двох валентного, за відповідної величини катодного потенціалу. Відновлені катіони залишаються в розчині:



Залишається розчинним в електроліті бісульфіт натрію  $Na_2S_2O_4$ , який утворюється в результаті відновлення на катоді гідросульфіту натрію  $NaHSO_3$  за реакцією:



Ще одним прикладом електролізного процесу без виділення речовини на катоді є відновлення нітробензолу, який в залежності від умов електролізу, в анілін або проміжні продукти – нітрозобензол, фенілгідроксиламін за схемою:



#### 4.5.2. Катодні процеси з виділення твердої фази

Катодні процеси з виділення твердої фази використовуються для промислового одержання металів і нанесення гальванічних покриттів. У залежності від умов електролізу осад можна отримувати в вигляді рихлого або суцільного матеріалу. Рихлі осади формуються за максимальної густини струму. За таких умов розрядження катіонів випереджує за швидкістю їх рух до електроду. Обмежує дифузію катіонів також утворення в прикатодних шарах гідроксидів та основних солей металів, внаслідок залуговування електроліту в прикатодній зоні електролізера. Підбираючи необхідний режим роботи електролізера можна отримувати порошки металів із передбачуваними фізико-

хімічними характеристиками.

При зміщенні потенціалу катоду в напрямку його зменшення в електроліті починається утворення кристалічних зародків металу, які осаджуються на від'ємному електроді. Спочатку зародки мають товщину в декілька атомних шарів і їх можна розглядати як двомірні утворення (рис. 4.5.1). Подальше зростання двомірних зародків може здійснюватися, як у площині самого зародку, так і в напрямку перпендикулярному до його базису.

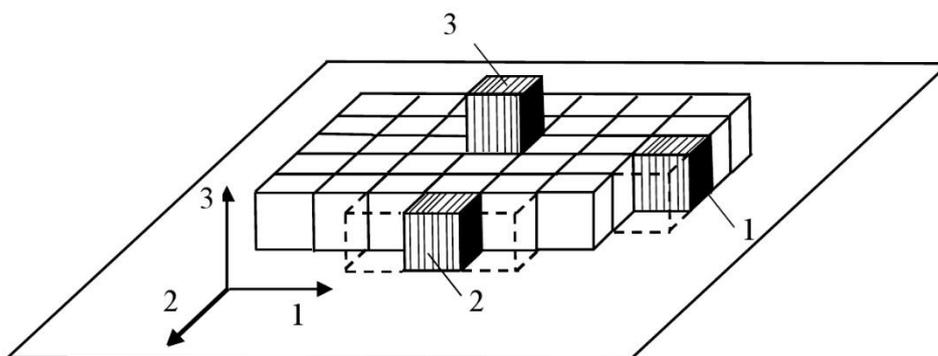
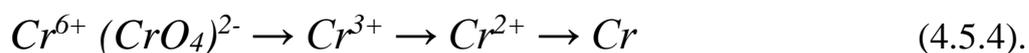


Рис. 4.5.1. Схема зростання двохмірного зародку твердої фази

Ріст зародку може відбуватися також зразу в трьох напрямках 1, 2, 3. Енергетично найбільш ймовірним напрямком їх зростання є напрямок 1, оскільки забезпечується мінімальна кількість вільних граней. Найменш ймовірним напрямком зростання кристалу є напрямок 3. Приєднаний до матриці зародок має п'ять не заміщених граней.

При незначній поляризації катоду може спостерігатися уповільнене зростання зародків в окремих напрямках. Це призводить до утворення голковидних кристалів (дендритів). Таку форму частинок має срібло, яке осаджується із розчину азотнокислого срібла. Для осадження нитковидних або голковидних частинок металу в електроліт вводять органічні дифільні молекули, наприклад, олеїнову кислоту.

У деяких випадках виділення на катоді металу може прискорюватися при розрядженні аніонів. Типовим прикладом цього процесу є осадження на катоді хрому з хромової кислоти  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (існує тільки в розчинах):



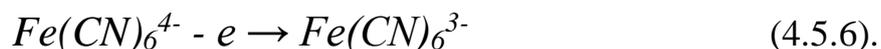
У процесі відновлення катіонів деяких металів на перебіг катодних реакцій можуть суттєво впливати домішки, які присутні в електроліті. Так, введення в розчин  $H_2CrO_4$  аніонів  $NO_3^-$  спричинює пасивацію поверхні хрому і реакція виділення хрому з розчину припиняється. Явище пасивації катоду може виникати також внаслідок адсорбції на поверхні катоду поверхнево-активних речовин.

### 4.5.3. Типи анодних реакцій

На аноді процеси окиснення можуть проходити з утворенням твердих продуктів; без виділення твердої фази; з виділенням газоподібних продуктів, а також із розчиненням аноду.

Доцільно звернути увагу на можливість перебігу декількох типів реакцій окиснення на аноді:

1) перший тип анодних реакцій зводиться лише до відщеплення електрону і зміни валентного стану окисненого йону:



2) другий тип реакцій приводить до утворення катіонів-димерів, наприклад, перетворення сульфату в персульфат:



Карбонату в перкарбонат:

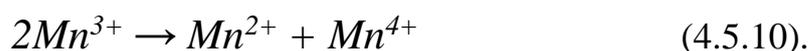


3) третій тип реакцій на аноді супроводжується зміною молекулярного складу речовин, наприклад, перетворення ацетальдегіду в оцтову кислоту:

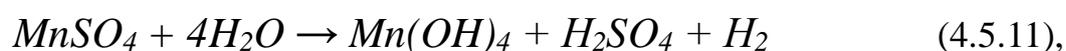


#### 4.5.4. Анодні процеси з виділенням твердої фази

Прикладом анодного процесу з утворенням твердої речовини може служити електрохімічний синтез діоксиду мангану. У процесі синтезу можливе окиснення йонів двохвалентного мангану до  $Mn^{3+}$  або  $Mn^{4+}$ . Чотирьохвалентний катіон  $Mn^{4+}$  може бути отриманий також в реакції диспропорціювання  $Mn^{3+}$  :



Синтез  $MnO_2$  відбувається в результаті гідролізу солі  $MnSO_4$  з подальшою конденсацією  $Mg(OH)_4$ :

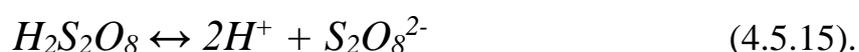


Діоксид мангану може випадати в осад біля аноду в вигляді дисперсного матеріалу або осаджуватися на поверхні аноду як рихла речовина.

При високій густині струму, великій концентрації манганової солі, низькій температурі утворюється дисперсний продукт і навпаки, при малій густині струму, низькій концентрації солі і високій температурі  $MnO_2$  осаджується безпосередньо на аноді в вигляді агрегованих кристалів.

#### 4.5.5. Анодні процеси без виділення самостійної фази

Розглянемо приклад електролізного окиснення концентрованих розчинів сульфатної кислоти з утворенням надсульфатної кислоти. Серед можливих механізмів утворення йонів персульфату найбільш ймовірним є безпосереднє розрядження аніонів  $HSO_4^-$  з одночасною їх димеризацією:



Сумарна реакція цього процесу:



Надсульфатну кислоту одержують у діафрагменних електролізерах при високій густині струму, великій концентрації сульфатної кислоти, а також за низьких температур.

Прикладом одержання в анодному процесі речовини без утворення твердої фази є синтез перманганату калію. При електроокисненні аніонів  $MnO_4^{2-}$  в лужному електроліті (KOH) на сталних або нікелевих анодах відбувається утворення перманганат-катіонів:



а на катоді виділяється водень. Для запобігання процесів відновлення на катоді, його площа повинна бути меншою за площу аноду в 10 разів. На вихід перманганату калію сильно впливає також співвідношення в електроліті між аніонами манганату, перманганату і катіонами  $K^+$ . процес синтезу  $KMnO_4$  ведуть за температури  $60^\circ C$ . Після електролізу перманганат калію вилучають із електроліту кристалізацією.

#### 4.5.6. Анодні процеси з газовиділенням

Типовими анодними процесами з газовиділенням є окиснення аніонів Хлору і Оксигену. У цих процесах матеріалами аноду можуть служити графіт, платина або титан покритий оксидом рутенію. Рівноважний потенціал виділення хлору при атмосферному тиску розраховують за рівнянням:

$$\varphi_{Cl_2/Cl^-} = \varphi_{Cl_2/Cl^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{Cl^-} \quad (4.5.18),$$

де  $\varphi_{Cl_2/Cl^-}^0$  - стандартний потенціал хлорного електроду;

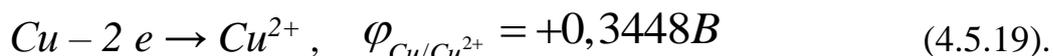
$\alpha_{Cl^-}$  - активність аніонів хлору в розчині.

При анодному виділенні Оксигену з лужних розчинів матеріалами аноду можуть служити нікель або залізо. Інші матеріали не використовують у зв'язку з великою перенапругою газовиділення, яка збільшує витрати електроенергії на його одержання.

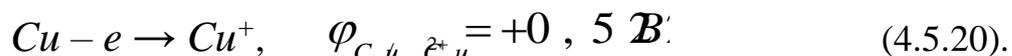
У процесі анодного вилучення Оксигену поверхня аноду завжди окиснюється. У зв'язку з утворенням на електроді оксидного покриття, перенапряга газовиділення впродовж деякого часу, після початку електролізу, зростає поки не досягає постійного значення.

#### 4.5.7. Анодне розчинення металів

При анодному окисненні металів вихід за струмом може перевищувати 100 %, оскільки одночасно з електрохімічним розчиненням відбувається його хімічне розчинення, внаслідок реакційної взаємодії з електролітом. Якщо при розчиненні метали можуть утворювати йони змінної валентності, то реакція окиснення починається з утворення катіонів вищої валентності, оскільки рівноважний потенціал цього процесу має менше значення:



Починаючи з певного значення потенціалу, утворюються також катіони  $Cu^+$ :



Зазвичай при розчиненні міді утворюються катіони як вищої так і нижчої валентності, хоча при одному і тому ж потенціалі швидкість розчинення катіонів  $Cu^+$  менша.

Якщо в електроліті присутні два аніони, з яких один утворює з металом аноду легкорозчинну сполуку, то можна підібрати такі умови електролізу, при яких важкорозчинна сполука не буде осаджуватися на аноді і його пасивувати, а буде осаджуватися на деякій відстані від аноду і випадати в осад. У такий спосіб одержують свинцеві білила  $PbO$  і хромову жовту сіль Плюмбуму  $PbCrO_4$  (жовтий крон). Для одержання цих сполук як електроліт використовують 1,5 % розчин, що містить хлорат натрію  $NaClO_3$  і карбонат натрію  $Na_2CO_3$  або хромовоокислу сіль  $Na_2CrO_4$ , взятих у співвідношенні 4:1. При малій густині струму ( $\approx 0,005 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) важкорозчинні сполуки утворюються на деякій відстані від свинцевого аноду і він залишається зовсім чистим.

При великій густині струму свинцевий анод починає пасивуватися. Однак при використанні концентрованого розчину лугу і накладанні на електроди електролізера одночасно постійного і змінного струму, осаджується дисперсна біла сіль  $\text{Na}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . У такий спосіб вдається отримувати плюмбати лужних металів, які синтезувати хімічними методами не можливо.

При електролізі з нерозчинними анодами виникає “анодний ефект”. Він обумовлює зростання напруги на електролізері і зменшення густини струму. Гази, що виділяються на аноді, адсорбуються на його поверхні і обмежують доступ електроліту. Між анодом і електролітом виникає прошарок світла, пов’язаний з електродуговим іскрінням.

Дане явище шкідливе для електрохімічних процесів, оскільки збільшує витрату електроенергії, знижує продуктивність електролізерів та прискорює руйнування електродів.

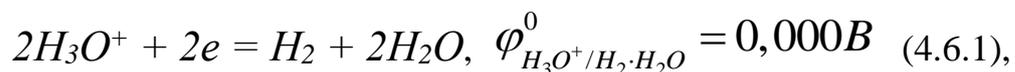
## 4.6. Одержання водню та кисню електролізом води

### 4.6.1. Електроліз води в лужних і кислотних електролітах

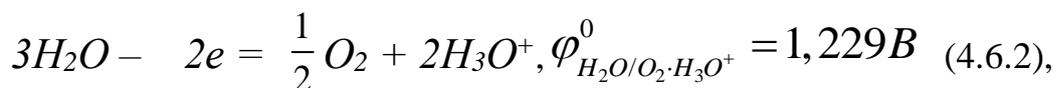
При електролізі води використовують кислотні або лужні електроліти. На катоді електролізера здійснюється електрохімічне відновлення води з виділенням водню, а на аноді – окиснення води з виділенням кисню.

У кислих електролітах на основі сульфатної або хлоридної кислоти проходять такі електрохімічні реакції:

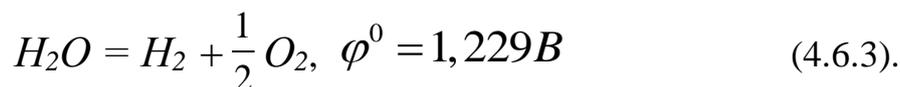
на катоді:



на аноді:

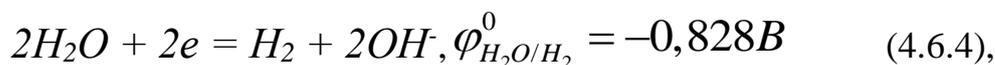


сумарна реакція процесу:

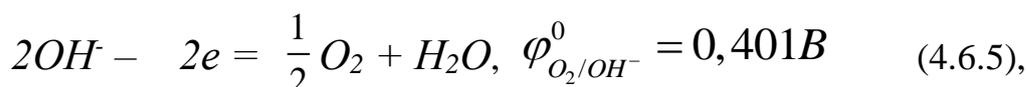


У лужних електролітах на основі КОН або NaOH відбуваються наступні електрохімічні реакції:

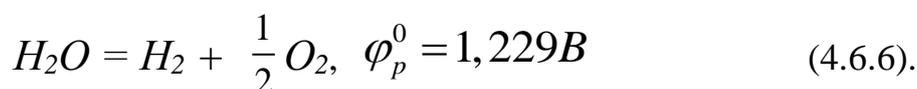
на катоді:



на аноді:



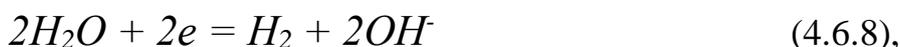
сумарна реакція:



Рівноважний потенціал реакції виділення водню з кислих розчинів



а також з лужних розчинів:



розраховується за рівнянням:

$$\begin{aligned} \varphi_p^K &= 0,000 + \left( 2,303 \frac{RT}{F} \right) \lg \alpha_{H_2} = \\ &= \left( 2,303 \frac{RT}{F} \right) P_{H_2} - \left( 2,303 \frac{RT}{F} \right) \lg P_{H_2} \end{aligned} \quad (4.6.9).$$

Рівноважний потенціал виділення кисню в кислому і лужному середовищах при 25 °С для реакцій:



розраховується за рівнянням:

$$\varphi_p^\alpha = 1,299 - \left( 2,303 \frac{RT}{F} \right) pH - \left( 2,303 \frac{RT}{4F} \right) \lg \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} \quad (4.6.12),$$

Коли  $\alpha_{H_2O} = 1$ ,  $p_{H_2} = p_{O_2} = 0,1 \text{ МПа}$ .

Експериментально підтверджено, що при зміні співвідношення  $p_{H_2O} / p_{H_2}$  від 1 до 0,1 або від 1 до 100 значення  $\varphi_9$  змінюється на величину 0,126 В.

Напруга розкладу води (при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$   $\varphi_p^0 = 1,229 \text{ В}$ ) залежить від температури і розраховується за рівнянням:

$$\begin{aligned} \varphi_p^T &= - \left( - \frac{\Delta G_{298}^0}{2F} \right) = \left( \frac{237,36}{2 \cdot 96,5} \right) = \\ &= \frac{Q}{0,239 z F} + T \left( d\varphi^0 / dt \right) = 1,229 \text{ В} \end{aligned} \quad (4.6.13),$$

де  $\Delta G^0$  – зміна вільної енергії Гіббса за температури 298 К, рівна 237,36 кДж/моль;  $Q$  – тепловий ефект реакції, рівний 285,838 кДж/моль за температури  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $d\varphi^0 / dt$  – температурний коефіцієнт, рівний  $-0,00085 \text{ В/град}$ ;  $z$  – число електронів, що приймає участь у реакції;  $F$  – число Фарадея;  $T$  – температура, К.

Використовуючи значення потенціалів водневого і кисневого електродів, визначаємо теоретичне значення напруги розкладу води:

$$\varphi_p^T = \varphi_p^a - \varphi_p^c = 1,299 + \left( 2,303 \frac{RT}{2F} \right) \lg p_{H_2} + \left( 2,303 \frac{RT}{4F} \right) \lg p_{O_2} \quad (4.6.14).$$

Аналіз рівняння (4.6.14) дозволяє зробити висновок, що напруга розкладу води залежить тільки від температури електролізу, парціальних тисків водню ( $p_{H_2}$ ) та кисню  $p_{O_2}$  і не залежить від рН електроліту. Із підвищенням температури потенціал водневого електроду зменшується.

#### 4.6.2. Перенапряга. Рівняння Тафеля

Напряга виділення водню і кисню в електрохімічній системі катод-електроліт-анод визначається за рівнянням:

$$\varphi_{\varepsilon} = \varphi^0 - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + \frac{RT}{2\beta F} \ln \frac{p_{O_2}}{p_{H_2O}} \quad (4.6.15),$$

де  $\alpha$  і  $\beta$  – коефіцієнти перенесення, рівні 0,5 ( $\alpha + \beta = 1$ ),

$$\varphi^0 = \frac{RT}{2\alpha F} \ln K = 1,229V \quad (4.6.16),$$

де  $K$  – константа рівноваги реакції:

$$H_{2(газ)} = O_{2(газ)} = H_2O_{(газ \text{ або рідина})} \quad (4.6.17).$$

Чим вищий тиск водню, тим більш висока напряга на електродах необхідна для здійснення реакції виділення водню. Відхилення потенціалу від рівноважного значення називається перенапрягою. Значення перенапряги виділення водню і кисню (мВ) на різних матеріалах при малих значеннях густини струму приведені в таблиці 4.6.1. Із приведених даних бачимо, що перенапряга виділення водню на металах залежить від їх природи і для металів платинової групи має найменше значення.

При нанесенні на поверхню залізного електроду нікелевого покриття, що містить сірку, перенапряга виділення водню ( $\eta_{H_2}$ ) і кисню ( $\eta_{O_2}$ ) зменшується відповідно до 60 та 260 мВ. Перенапряга виділення водню залежить також від рельєфу (шерхатості) поверхні електроду. Для зменшення перенапряги виділення кисню анод виготовляють з титану і нашаровують оксид рутенію (в таблиці 4.6.1 цей анод позначений Ti-Ru).

Залежність  $\eta_{H_2}$  від логарифму густини струму і визначається рівнянням Тафеля:

$$\eta_{H_2} = a + b \ln i \quad (4.6.18),$$

де  $i$  – густина поляризуючого струму;  $a$  і  $b$  – постійні Тафеля. Постійні рівняння (4.6.18) можна розрахувати за формулами:

$$a = -\frac{RT}{\alpha zF} \ln i + \frac{RT}{\alpha F} \ln H^+ =$$

$$= \left( 2,303 \frac{RT}{\alpha zF} \right) \ln i_0 + \left( 2,303 \frac{RT}{\alpha F} \right) pH \quad (4.6.19),$$

$$b = \frac{RT}{\beta zF} \quad (4.6.20),$$

де  $i_0$  – струм обміну реакції виділення водню;  $a$  і  $b$  – постійні.

Таблиця 4.6.1

Значення перенапруги виділення водню та кисню (мВ) при

$j = 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> для різних металів і матеріалів (температура 25 °С).

Матеріал електроду	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Матеріал електроду	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Pt	0-40	250	Cu	230	250
Pd	0,2	430	Bi	400	—
Ir	2	75	Nb	400	—
Rh	30	70	Re	410	—
Au	20-620	530	Cd	480-800	430
Pt <sub>(гладка, лист)</sub>	48	450	Sn	530-750	—
Ni + S(Fe)	60	260	Sb	600	—
Co	67	130	Pb	640	310
Fe	80-700	250	Co	650	—
Mo	120	—	Al	700	—
Ag	150	410	Zn	700	—
Au	150	—	Cr	800	—
Ta	160	—	Ga	900	—
Fe (Ст-3)	190	250	Ti	970	—
W	122	—	In (1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1350	—
Ti-Ru	50-100* <sup>1</sup>	80	Tl (0,8 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1450	—
Ti-Ru	—	112	Hg (0,1 M HCl)	100	—
Графіт	290	520	Hg (0,05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1160	—
Ni (гальв.)	110	320	Hg (0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1400	—
Ni (легув.)	270	60	Pb(0,01-8M HCl)	1160	310
Ni (лист)	620	80	Pb(0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1500	—

Постійна  $b$  слабо залежить від природи металу і змінюється в межах від 0,03 до 0,15. Величина  $a$  сильно залежить від природи металу і змінюється при виділенні водню в широкому інтервалі потенціалів від 0,005 до 1,50 В. Приведені в таблиці 4.6.2 значення постійних  $a$  і  $b$  відповідають перенапрузі на металічних електродах при густині струму  $i = 1,0 \text{ A/cm}^2$ .

Таблиця 4.6.2.

Значення постійних  $a$  і  $b$  відповідають перенапрузі на металічних електродах при густині струму  $i = 1,0 \text{ A/cm}^2$ .

Метал електроду	Pt	Pd	Au	Cu	Zn	Pb
a	0.1	0.24	0.4	0.87	1.24	1.54
b	0.03	0.03	0.12	0.12	0.12	0.11

Спочатку постійну  $a$  в рівнянні Тафеля (4.6.18) називали перенапругою виділення водню і її визначили при  $j = 1,0 \text{ A/cm}^2$ . Пізніше перенапругу реакції  $(\eta_{H_2})$  на електроді при густині струму  $j = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  стали називати різницю потенціалів між поляризованим і рівноважним потенціалами (обидва по відношенню до електроду порівняння). Однак значення перенапруги виділення водню, а також кисню, визначені при низькій густині струму, не завжди відтворюються, тому перенапругу цієї реакції продовжують визначати при густині струму  $j = 1,0 \text{ A/cm}^2$ .

Зазвичай при електролізі води напруга на струмопідводах електролізера за температури  $< 100 \text{ }^\circ\text{C}$  становить 2,2-2,4 В. Теоретичне значення рівноважної напруги в системі  $\text{H}_2|\text{електроліт}|\text{O}_2$  можна розрахувати за рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$\varphi_T^0 = 1,229 - 0,00085(T - 298) \quad (4.6.21).$$

Розрахунки виявили, що значення  $\varphi_T^0$  для температур 323 К (50 °С); 353 К (80 °С); 373 К (100 °С); 423 К (150 °С); 473 К (200 °С) відповідно рівні 1,2077; 1,1823; 1,1653; 1,1228; 1,0803 В. Отож із підвищенням температури рівноважна напруга системи зменшується. Це обумовлено тим, що величина  $\Delta S$  у рівнянні Гіббса-Гельмгольца для розкладу води позитивна:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.6.22).$$

Із зростанням температури значення  $\Delta G$  стає більш від'ємним і рівновага реакції (4.6.4) або (4.6.7) зміщується в напрямку утворення водню і кисню.

У даний час виділяють низькотемпературний електроліз води в лужних електролітах – до 373 К; середньотемпературний – від 373 до 423 К та високотемпературний – вище 473 К.

Із підвищенням температури процесу напруга на струмовідводах електролізера (при  $j = \text{const}$ ) суттєво знижується. Причому, чим нижча густина струму, тим менша напруга встановлюється на електролізері і, як наслідок, витрачається менша кількість електроенергії на одиницю продукції (водню і кисню).

Електролізери, що використовуються для дисоціації води, за конструкцією електродів і способом підключення до джерела електричної енергії бувають біполярними та монополярними. У монополярних електролізерах кожний електрод працює окремо як катод або анод. До джерела електричної енергії вони під'єднується паралельно. У біполярних електролізерах напруга підводиться до крайніх електродів – катоду та аноду, а електричний контакт із електродами розміщеними між ними забезпечується через електроліт. Сторона, повернута до катоду, стає анодом, до аноду – катодом. Гази, що виділяються на електродах розділяються тільки діафрагмою, тому такі електролізери називаються діафрагменними.

Сучасні електролізери функціонують під тиском виділених газів, який

близький до атмосферного, а також під високим тиском, що досягає 1,0-4,0 Мпа (10-40 атм). Продуктивність промислових електролізерів щодо водню може становити 300-500 м<sup>3</sup>/год.

Кількість водню, одержана електролізом води і пари, складає тільки ~ 3 % від загальної кількості водню, що виробляється з використанням інших методів. Основну кількість водню (80 %) отримують із вуглеводневої сировини – парофазною конверсією і термохімічним розкладом природного газу.

Виробництво водню в світі в першому десятилітті ХХІ століття досягло 2·10<sup>9</sup> тон. Водень використовують у виробництві аміаку, метанолу, синтетичного палива, гідрогенізованих жирів та інших хімічних сполук. Приблизно 50 % одержаного водню витрачається при синтезі аміаку, а 30 % у виробництві нітратної кислоти.

При взаємодії водню з киснем на одиницю маси виділяється в 3,5 рази більше теплової енергії, ніж при згоранні органічного палива (природного газу, нафти, вугілля).

Науковці вважають, що в третьому десятиріччі ХХІ ст. до 20 % одержаного водню буде використовуватися як енергетичне паливо в системах із автономним енергозабезпеченням.

#### **4.7. Одержання важкої води**

Важка вода D<sub>2</sub>O використовується як уповільнювач нейтронів в атомних реакторах. За фізико-хімічними показниками вона суттєво відрізняється від звичайної води. Так молекулярна маса D<sub>2</sub>O рівна 20,09 ат.од., температура кипіння 101,43 °С (при тиску 9,81·10<sup>4</sup> Па), температура плавлення 3,81 °С, густина при температурі 25 °С 1,104 г·см<sup>-3</sup>, теплота випаровування при зазначеній температурі 45,46·10<sup>3</sup> Дж·моль<sup>-1</sup>. У звичайній протієвій воді (H<sub>2</sub><sup>16</sup>O) масовий вміст важкої води складає 0,005-0,02 %.

При електролізі води молекули H<sub>2</sub>O і D<sub>2</sub>O дисоціюють із різними швидкостями, тому електроліт збагачується важкою водою. Це відбувається тому,

що рівноважний потенціал при виділенні дейтерію більш електровід'ємніший, ніж при виділенні протію, а перенапряга в реакціях відновлення вища для дейтерію. У водні, що одержується при електролізі води, вміст дейтерію менший, ніж у вихідній воді. Розподіл дейтерію між газом і електролітом характеризується коефіцієнтом розділення  $\alpha$ .

На сталевому катоді з електролітом, що містить 15-85 % КОН, коефіцієнт розділення змінюється в залежності від температури, що показано в таблиці 4.7.1.:

Таблиця 4.7.1.

Залежність коефіцієнту розділення від температури на сталевому катоді з електролітом при електролізі води.

$T, ^\circ\text{C}$	-19	1	25	50	97
$\alpha$	17,5	14,2	10,6	8,6	5,8

Електроліз природної води в періодичному процесі дозволяє одержати в електроліті важку воду будь-якої концентрації. На отримання 1 г важкої води з концентрацією основної речовини 99,8 % необхідно витратити 100 кг природної води. При цьому в готовий продукт перейде лише 5 % дейтерію від його кількості у вихідній воді. Решта дейтерію виноситься разом із воднем.

У періодичному процесі вміст важкої води в електроліті, а дейтерію у водні, що виноситься з електролізера, поступово зростають і настає момент, коли відносний вміст дейтерію у водні стає більш високим ніж у природній воді. За таких умов економічно вигідно направити збагачений водень у технологічний процес.

Для промислового виробництва  $\text{D}_2\text{O}$  використовується неперервний процес, в якому енергетичні витрати на одержання важкої води менші ніж в періодичному. Розроблені різні варіанти неперервного технологічного процесу. В них як доповнення до електролізу використовують інші фізико-хімічні явища, які дають можливість повернути в процес водень збагачений дейтерієм.

Для цього використовують:

1. Каталітичний ізотопний обмін. У цьому явищі при контактуванні пари води з воднем, який містить підвищену кількість дейтерію, послідовно проводять наступні реакції:



2. Фазовий ізотопний обмін. У даному способі при контакті рідкої води з воднем, який містить дейтерій, відбувається реакція:



Рівновага в цій реакції зміщена вправо. На основі цієї реакції в протипотоковому процесі дейтерій із газової фази неперервно переводиться в рідку фазу.

3. Спалювання водню. Стехіометричну суміш водню, дейтерію та кисню спалюють у рекупераційній печі, а утворену воду, збагачену дейтерієм, подають в електролізер більш ранньої стадії технологічного процесу.

На сучасних виробництвах важкої води використовуються процеси електролізу, рекуперації, каталітичного ізотопного обміну, фазового ізотопного обміну. В найбільш простій технології застосовують каскад електролізерів і печей для рекуперації газів. При такій схемі в кожному наступному електролізері каскаду в електроліті підтримується постійна концентрація важкої води, однак більш висока ніж в попередньому електролізері. Перший електролізер живиться природною водою. Наступний за ним – водою, збагаченою дейтерієм на першій стадії каскаду, і так далі. Оскільки об'єм електроліту в електролізерах, в міру їх віддалення від першого, зменшується, тому передавати сам електроліт із електролізера в електролізер неможливо. Збагачена вода подається в наступний електролізер у вигляді сконденсованої пари, що виноситься з електролізними газами з попереднього електролізера.

Збагачена вода подається в наступний електролізер у вигляді сконденсованої пари, що виноситься з електролізними газами з попереднього електролізера.

Ступінь збагачення води дейтерієм в кожному електролізері каскаду

залежить від співвідношення між величиною електролізного струму і масою води, що подається на електроліз. Вода, одержана після рекуперації і збагачення дейтерієм, подається на живлення попереднього електролізера. Використовуючи таку схему вдається перевести у важку воду 25-40 % дейтерію, що містився в вихідній воді.

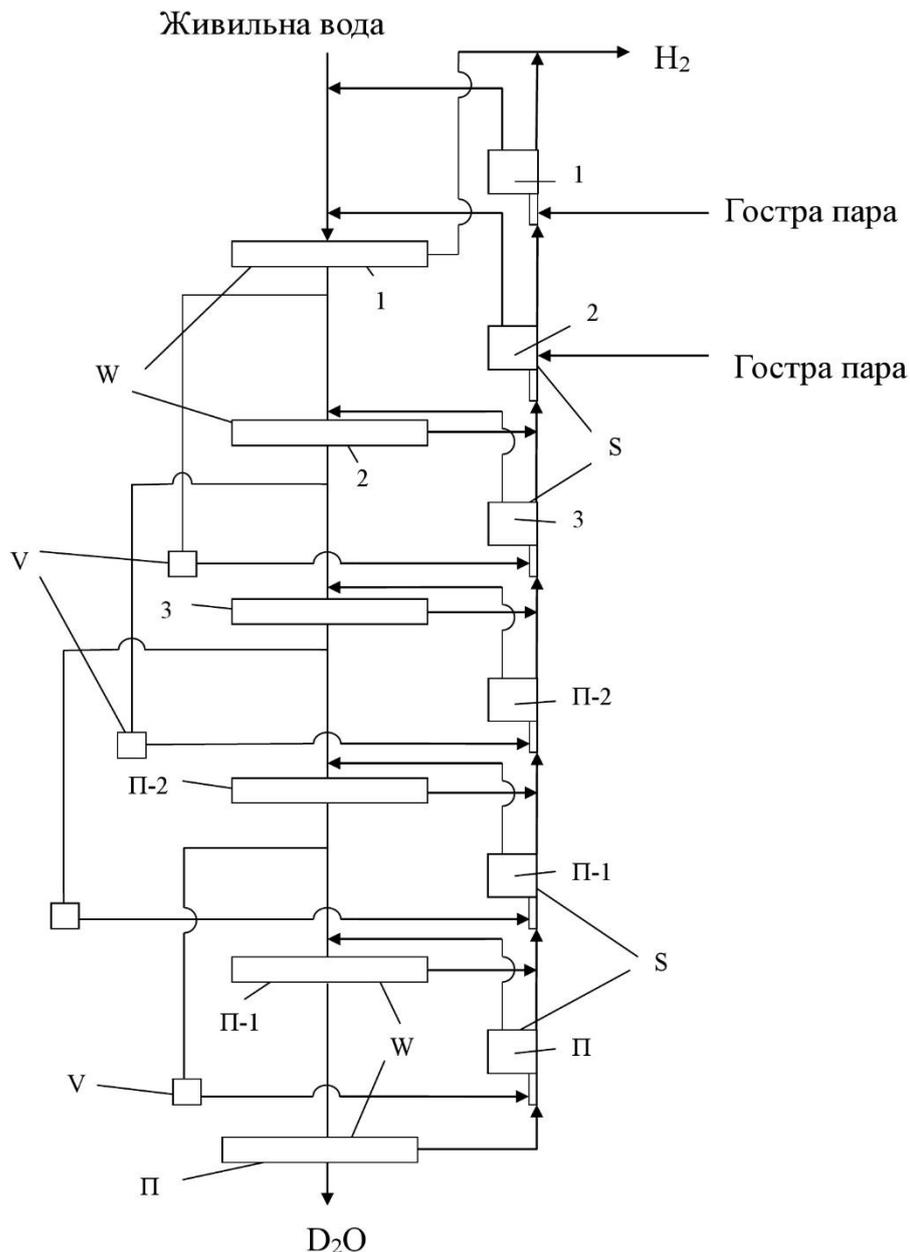


Рис. 4.7.1. Технологічна схема одержання важкої води з використанням каскаду електролізерів та апаратів каталітичного ізотопного обміну: W – електролізери, кількість яких в каскаді складає n одиниць; S – апарати каталітичного ізотопного обміну з конденсаторами; V – випарники  
 Поєднуючи електроліз із процесами ізотопного обміну, можна отримати

технологічні схеми, які з енергетичної сторони, більш вигідніші, ніж електроліз в каскаді електролізерів із рекуперацією водню. В даних схемах стадія кінцевого концентрування важкої води проходить в електролізері, з яким зв'язаний каскад апаратів для каталітичного ізотопного обміну. В нього для живлення подають воду з високим вмістом дейтерію з останнього апарату каскаду. Водень із електролізера послідовно проходить через всі апарати ізотопного обміну і в кожному з них віддає частину дейтерію парі води, яка після цього конденсується і поступає на живлення наступного електролізера в каскаді. Якщо доповнити технологічну схему апаратами для фазового обміну, то можна зменшити витрати теплової енергії на випаровування води.

На початковій стадії електролізу використовують звичайні біполярні електролізери для одержання водню та кисню. На стадії кінцевого концентрування застосовують малогабаритні електролізери спеціальної конструкції. Комбінований процес фазового і каталітичного ізотопного обміну проходить в тарільчастих колонах із ковпачками. Один із варіантів технологічної схеми одержання важкої води наведений на рис. 4.7.1.

## **4.8. Виробництво натрію гідроксиду, хлору і водню електролізом розчину натрію хлориду**

### **4.8.1. Електроліз розчину натрію хлориду**

У минулі роки, необхідні для хімічної промисловості каустичну соду ( $\text{NaOH}$ ) та хлор одержували головним чином електролізом водних розчинів кухонної солі. Існують три типи родовищ  $\text{NaCl}$  – викопна сіль (99 % запасів), солені озера з донними відкладеннями самоосаджуючої солі (0,77 %), та підземні розсоли (решта).

Кристалічна сіль для одержання  $\text{NaOH}$  повинна містити не менше 97,5 %  $\text{NaCl}$ . Шкідливо впливають на процес електролізу домішки катіонів кальцію, магнію, а також аніони  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Електроліз розчину  $\text{NaCl}$  ведуть в електролізерах з твердим катодом

(діафрагмовий метод виробництва) або з рідким ртутним катодом (ртутний метод виробництва).

В анодний простір діафрагмового електролізера безперервно подають насичений розчин кухонної солі (очищений розсіл). На аноді аніони  $Cl^-$  окиснюються і виділяється  $Cl_2$ , на катоді, в результаті відновлення води, утворюються молекулярний водень та катіони  $OH^-$ , а в прикатодній зоні електроліт збагачується гідроксидом натрію.

Розчин із прикатодної зони, що містить  $NaOH$  та  $NaCl$  неперервно виводиться з електролізера. У наступному процесі його упарюють і доводять вміст  $NaOH$  в продукті до 42-50 %. За таких умов хлорид натрію та сульфат натрію, внаслідок зростання концентрації гідроксиду натрію, випадають в осад. Вилучену з розчину кристалічну кухонну сіль очищають від сульфату натрію і знову використовують в електрохімічному процесі.

Одержаний хлор відділяють від пари води і направляють трубопроводом споживачу або зріджують.

Пару води з водню вилучають виморожуванням або контактуванням із концентрованою сульфатною кислотою.

В електролізері з твердим катодом відбуваються наступні реакції:  
в електроліті



на аноді



на катоді



в електроліті



На рис. 4.8.1 показана конструкція діафрагменного електролізера з графітовими анодами. Азбестові діафрагми в електролізері розділюють його

об'єм на анодні (3) та катодні (4) камери. Сталеві перфоровані пластини, на яких утримуються діафрагми, виконують роль катодів. Пористі діафрагми на поверхні катодів розташовані зі сторони анодів. Свіжий розсіл з анодної камери просочується через діафрагму в катодну камеру. Його подачу регулюють так, щоб електроліт в анодній камері (аноліт) повністю перекривав аноди і діафрагму.

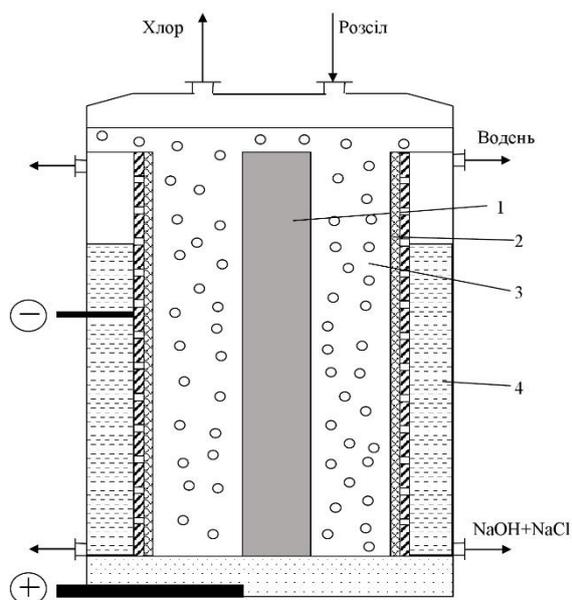


Рис. 4.8.1. Конструкція діафрагменного електролізера: 1 – графітові аноди, 2 – сталеві катоди з нашарованими мембранами, 3 – анодний простір, 4 – катодний простір

В сучасних електролізерах вихід за струмом реакції утворення NaOH становить 96 %. Побічні реакції приводять до значних енергетичних втрат. Так виділений на аноді хлор частково розчиняється в аноліті. При цьому відбувається оборотна реакція гідролізу хлору, рівновага якої зміщена вліво:



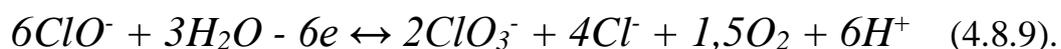
При переході аноліту в катодну камеру утворені кислоти нейтралізуються лугом, внаслідок чого розчинений хлор витрачається на утворення NaCl і NaOCl:



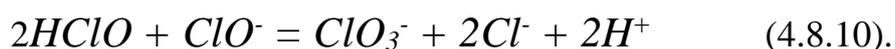
Хлорнуватиста кислота дисоціює, утворюючи в розчині аніони ClO<sup>-</sup>:



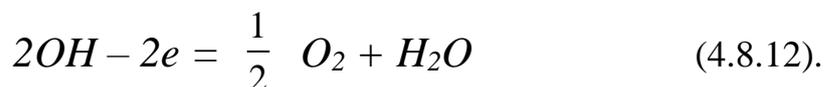
Наявність аніонів гіпохлориту призводить до двох незворотних процесів, які знижують вихід за струмом. У першому процесі на аноді відбувається електрохімічне окиснення катіону  $\text{ClO}^-$  до  $\text{ClO}_3^-$ :



Внаслідок другого процесу в об'ємі аноліту проходить хімічне окиснення катіону  $\text{ClO}^-$  за реакцією:



Значні витрати струму в діафрагменному електролізері пов'язані також з виділенням на аноді кисню за реакціями:



Паралельно з виділенням кисню відбувається окиснення графіту:



В електролізерах, що функціонують при густині струму  $700 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  діафрагму міняють 1 раз у місяць, а при густині струму  $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  – два рази в місяць. Напруга на електродах під час роботи електролізера складає 3,4-3,8 В. Електрохімічний процес здійснюють за температури 94-97 °С. У розчині, що вилучається з електролізера міститься  $110\text{-}120 \text{ г}\cdot\text{літр}^{-1}$  NaOH та  $170\text{-}180 \text{ г}\cdot\text{літр}^{-1}$  NaCl.

#### 4.8.2. Йонообмінний метод одержання натрію гідроксиду та хлору

Чисту каустичну соду, не забруднену NaCl, одержують з допомогою електролізерів в яких замість проникної діафрагми використовуються йонообмінні мембрани. Схема процесу електролізу з використанням йонообмінної мембрани показана на рис. 4.7.2.

Суть методу полягає в тому, що при роботі електролізера йонообмінна

мембрана пропускає йони натрію з анодного простору в катодний і не дозволяє туди проникнути йонам хлору. Заодно вона не пропускає  $\text{OH}^-$  - аніони з катодного простору в анодний.

У процесі роботи електролізера в анодну камеру подають очищений і підкислений хлоридною кислотою розсіл із концентрацією  $305\text{-}320 \text{ г}\cdot\text{літр}^{-1}$ . На аноді аніони хлору окиснюються і виділяється молекулярний хлор. В катодну камеру поступає чиста вода і на твердому катоді проходить реакція її відновлення з утворенням молекулярного водню та аніонів  $\text{OH}^-$ . Із-за цього водне середовище насичується  $\text{NaOH}$ . Отож йонообмінний електролізер працює так, як і діафрагменний, лише з тією відмінністю, що в прикатодній зоні утворюється чистий луг без домішки  $\text{NaCl}$ .

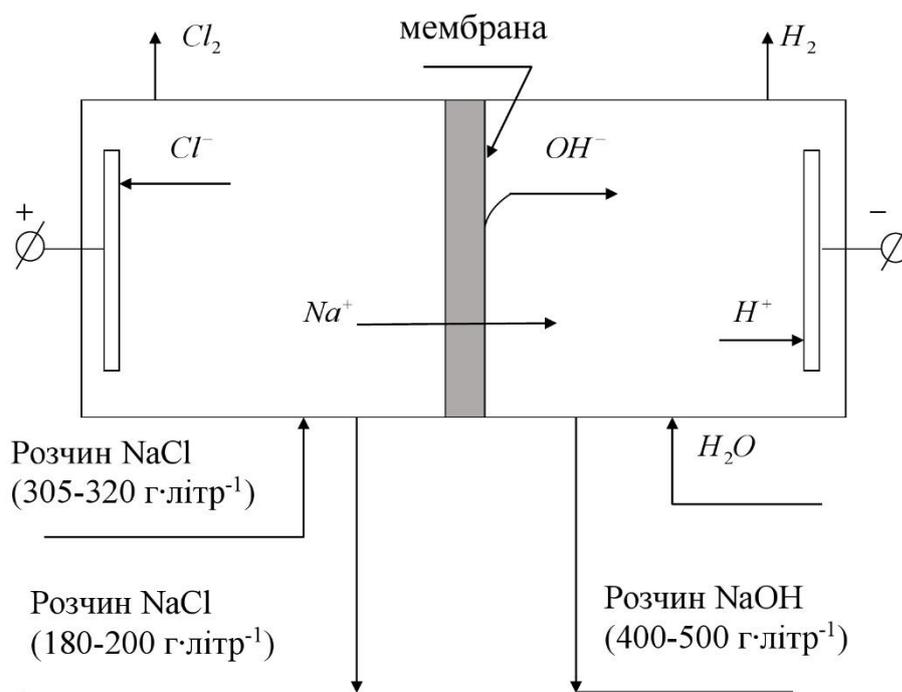


Рис. 4.8.2 . Схема електролізу кухонної солі йонообмінним методом

Мембрану для йонообмінного процесу вперше розробила фірма «Дюпон» із полімеру на основі перфторсульфокислоти з торговою назвою «Нафіон».

На відміну від інших технологій йонообмінний метод дозволяє отримувати хлор не забруднений воднем.

Із анодного простору відводять хлор і розведений розчин NaCl (180-200 г·л<sup>-1</sup>), а з катодного – водень і розчин NaOH з концентрацією 400-500 г·л<sup>-1</sup>.

Як катод в електролізерах даної конструкції використовується нікель або сталь із нанесеним активним нікелевим покриттям (нікель Ренея, легований Fe, Cr, Mo). Анодом служить титанова перфорована пластина з покриттям на основі оксиду рутенію. Термін роботи аноду складає 7-9 років.

Електроліз розчину кухонної солі ведуть при температурі 70-90 °С. Витрата електроенергії на одержання 1 т NaOH становить 2200 кВт·год. Сумарні електрозатрати в мембранному методі на 25-40 % нижчі, ніж у традиційних технологіях.

Сировиною для мембранного методу одержання лугу та хлору служать тверда кухонна сіль, соляна ропа, оборотна сіль, природні розсоли.

## **4.9. Одержання металів методами гідроелектрометалургії**

### **4.9.1. Технологічні аспекти гідроелектрометалургії**

Процес електролізу солей металу, одержаних гідрометалургійним способом, ведуть в електролізерах із нерозчинним анодом. При цьому на катоді осаджується чистий метал, а на аноді регенерується кислота, яку направляють на стадію розчинення руди. При електролізі хлоридів металів на аноді виділяється хлор, який теж використовують для одержання водорозчинних солей металів. Такий спосіб здійснення електролізу називається електроекстракцією металів.

Технології одержання металів, в яких використовуюся процеси гідрометалургії, електроекстракції та електрорафінування, є гідроелектрометалургійними.

У процесі електрохімічного рафінування, внаслідок анодного розчинення чорного металу, в розчин будуть переходити разом із катіонами основного металу катіони більш електровід'ємного домішкового металу. Домішки з електропозитивним потенціалом не розчиняються в електроліті, тому вони осаджуються на дні електролізеру у вигляді шламу.

На катоді проходить відновлення катіонів з найменшим від'ємним потенціалом. У зв'язку з цим, якщо з аноду в розчин разом з катіонами основного металу перейшли катіони домішкових металів із більш від'ємним потенціалом, то на катоді буде осаджуватися тільки основний метал.

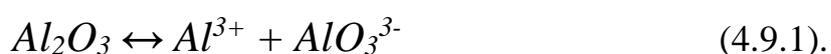
У більшості випадків процеси електрорафінування ведуть у бездіафрагмових електролізерах. У тих випадках, коли при анодному розчиненні чорного металу, наприклад, срібла осаджений шлам частково розчиняється і забруднює основний метал, електроліз ведуть із використанням діафрагми.

#### 4.9.2. Електролізний метод виробництва алюмінію

Здешевлення алюмінію та його широке використання відбулося після запровадження електролізного методу його виробництва. Вперше даний метод застосували у 1886 році майже одночасно Еру в Франції та Холл у США. Суть методу полягає в електролізі алюміній оксиду, розчиненого в розплавленому кріоліті. Процес ведуть у такий спосіб, щоб алюміній осаджувався в нижній частині електролізера на катоді, виготовленого із подових графітових блоків. Графітовий анод розміщують на певній висоті над поверхнею катоду.

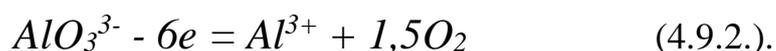
Кріоліт  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  вміщує 25 мол. %  $\text{AlF}_3$  і плавиться при температурі  $1008,5^\circ\text{C}$ . При розчиненні в кріоліті до 20 мол. % алюміній оксиду температура розплаву знижується до  $960^\circ\text{C}$ . Уведення в електроліт добавок  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  або  $\text{LiF}$  теж сприяє зниженню його температури плавлення. Для запобігання забрудненню алюмінію і анодних газів небажаними домішками, катіони добавок повинні бути більш електровід'ємнішими ніж  $\text{Al}^{3+}$ , а аніони – більш позитивнішими за  $\text{O}^{2-}$ .

У розплаві електроліту, що містить кріоліт і глинозем, перший компонент повністю дисоціює на йони  $\text{Na}^+$  та  $\text{AlF}_6^{3-}$ , а глинозем – частково згідно схеми:



Електричний струм переноситься головним чином йонами  $\text{Na}^+$  та  $\text{AlF}_6^{3-}$ .

На аноді здійснюється окиснення  $\text{AlO}_3^{3-}$  за реакцією:



Оскільки в анодному процесі витрачається два аніони  $AlO_3^{3-}$ , а при дисоціації глинозему утворюється лише один аніон  $AlO_3^{3-}$ , тому виникає необхідність у збагаченні електроліту алюміній фторидом.

Відновлення катіонів  $Al^{3+}$  на катоді проходить за реакцією:



Зосередження в прикатодному просторі катіонів  $Na^+$  приводить до локального зростання концентрації натрій алюмінату  $Na_3AlO_3$ . При перемішуванні електроліту розподіл компонентів в його об'ємі вирівнюється. При цьому, алюмінат натрію взаємодіє з алюміній фторидом і забезпечує утворення криоліту та глинозему. Таким чином, єдиним продуктом, який піддається електролізу, є глинозем:



Процес одержання алюмінію передбачає такі стадії: підготовку сировини і вихідних матеріалів, електроліз та рафінування металу.

Для одержання глинозему використовують природню алюмінійвмісну сировину – боксити, алуніти, нефеліновий концентрат або каоліни. Найбільш придатним для промислового одержання глинозему є боксити, які містять від 30 до 70 %  $Al_2O_3$ .

Нефеліновий концентрат, отриманий після переробки апатито-нефелінової породи, містить лише 20-30 % алюміній оксиду, однак наявність в ньому до 10 % луку ( $Na_2O+K_2O$ ) робить його вигідним для одержання глинозему і побічних продуктів – суміші  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  та кремнезему.

Згідно способу запропонованого Байєром подрібнений боксит вилугуюють 40 % розчином  $NaOH$  при температурі 160-225 °C і тиску 3 МПа. При цьому отримують алюмінатний розчин:



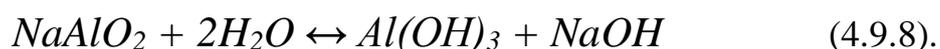
Кремнезем, що присутній у бокситі, теж розчиняється з утворенням силікату натрію:



У розчині натрій алюмінат реагує з натрій силікатом і це приводить до осадження нерозчинного натрій алюмосилікату:



Після вилучення осаду розчин натрій алюмінату розводять водою та ініціюють його гідроліз. При цьому, чим менша концентрація лугу в розчині, тим при меншій кількості  $Al(OH)_3$  настає пересичення глиноземом:



У процесі так званого «викручування», який триває 75-90 годин у розчин додають невелику кількість раніше одержаного алюміній гідроксиду.

Відділений від дисперсійного середовища  $Al(OH)_3$  відмивають від адсорбованого  $NaOH$  дейонізованою водою і прожарають в обертовій печі при температурі 1200 °C до утворення  $Al_2O_3$  за реакцією:



Розчин  $NaOH$  упарюють і повторно використовують для вилуговування нової порції вихідної сировини.

На одержання 1 т алюмінію витрачають ~ 1,9 т глинозему, 40-50 кг криоліту, 20-25 кг алюміній фториду. При напрузі на електродах 4,2-4,5 В і виході за струмом 85-90 % витрати електроенергії складають 14000-16000 кВт·год.

Отриманий електролізом розплавлений алюміній містить домішки у вигляді неметалічних включень (глинозем, вуглець).

Для очистки розплаву через нього барботують газоподібний хлор. Утворена при цьому пара алюміній хлориду адсорбується завислими в алюмінію частинками, які спливають на поверхню у вигляді порошку і вилучаються. Після газофазного рафінування вміст основної речовини в металі складає 99,5-99,7 %. Для одержання алюмінію високої чистоти (99,99 %) його направляють на додаткове електролітичне рафінування.

### 4.9.3. Виробництво магнію електролізом розплаву магнієвмісних солей

Важливий для виробництва легких сплавів магній отримують в даний час електролізом розплаву хлориду магнію. Промислове виробництво складається з трьох основних стадій: одержання безводного електроліту, електролізу хлориду магнію та рафінування магнію.

Як вихідний матеріал для одержання хлориду магнію використовуються природні магнієвмісні сполуки: бішофіт  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , карналіт  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 2H_2O$ , магнезит  $MgCO_3$ , доломіт  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$  та інші.

Соли магнію отримують також з морської води, в її  $1 \text{ м}^3$  міститься 1 кг магнію. Процес одержання безводного хлориду магнію складний і залежно від хімічного стану сировини використовують різні схеми її переробки. Склад електроліту повинен бути таким, щоб він мав високу електропровідність, низьку в'язкість та більшу густину в порівнянні з розплавленим магнієм.

При температурі електролізу, яка перевищує температуру плавлення магнію ( $651 \text{ }^\circ\text{C}$ ), електроліт повинен слабо розчиняти магній, а розплавлений метал добре змочувати поверхню катоду.

Типовий електроліт містить 6-15 %  $MgCl_2$ , 40-70 %  $KCl$  і 20-40 %  $NaCl$ . Якщо сировиною є карналіт, то до складу електроліту входять  $MgCl_2$ ,  $KCl$  і  $NaCl$ . При живленні електролізера  $MgCl_2$  до складу електроліту, крім вказаних солей, можуть входити  $CaCl_2$  та  $BaCl_2$ . Під час роботи електролізера температуру електроліту підтримують в межах  $700\text{-}720 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Одержання безводного електроліту є складним технологічним процесом, так як хлорид магнію при наявності води легко гідролізується. Вилучення води, наприклад, з бішофіту здійснюють у дві стадії. Спочатку його нагрівають на повітрі при температурі  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Це приводить до вилучення 5 молекул води. На другій стадії не до кінця дегідратований бішофіт прожарюють в атмосфері пари  $HCl$  або  $NH_4Cl$  при температурі  $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Хлористий амоній при вказаній температурі дисоціює і створює відповідний парціальний тиск пари  $HCl$ , що запобігає гідролізу  $MgCl_2$ .

В сучасних електролізерах електроди є плоскими і розміщуються паралельно один відносно другого. Аноди виготовляють із графіту, а катоди – з сталі.

Стальні катоди розміщують з двох сторін аноду, а між електродами ставлять діафрагму з пористого шамоту. Міжелектродна відстань в електролізері рівна 60-80 мм. Густина струму при роботі електролізера становить  $(0,4-0,5) \cdot 10^4 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ .

При напрузі на електродах 5,0-6,0 В і виході за струмом 75-90 % споживання електроенергії складає  $\sim 15000 \text{ кВт} \cdot \text{год}$  на 1 т магнію.

Магній – сирець вилучений із електролізера містить 1-2 % домішок. Для очищення магнію від домішок його додатково рафінують. Цей процес здійснюється шляхом вакуумної сублімації або електрохімічним переосадженням. Після сублімаційного рафінування вміст основної речовини в металі становить 99,99 %.

#### **4.9.4. Електролітичний метод рафінування міді**

Мідь одержана пірометалургійним методом із сульфідних або окиснених руд містить 98,0-99,5 % основної речовини. Як домішки в ній присутні срібло та золото. Одна тонна міді може вміщувати 2-7 кг срібла і 0,05-0,3 кг золота.

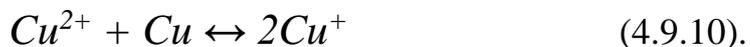
Основним споживачем міді є електротехнічна промисловість. Для неї необхідний метал, що містить 99,92-99,96 % Cu. Мідь такої чистоти отримують електролітичним рафінуванням. Здобує при цьому срібло та золото фактично окупає вартість рафінування.

Для реалізації процесу електрорафінування з чорнової міді відливають пластинчасті аноди, які встановлюють в електролізер, а між ними розміщують катоди з тонких листів міді. Електролітом служить сульфат міді до якого для збільшення електропровідності додають сульфатну кислоту.

У процесі електролізу мідь і більш електровід'ємні домішки окиснюються на катоді і переходять в електроліт, а на аноді йони міді відновлюються та осаджується чиста мідь. Електровід'ємні домішки концентруються в електроліті,

а електропозитивні – срібло та золото осаджуються на дно електролізера в вигляді шламу.

Добутий із електролізера шлам направляють на подальшу переробку для вилучення з нього срібла і золота. Біля поверхні аноду встановлюється рівновага:



Константа рівноваги цієї реакції при температурі 25 °С рівна:

$$K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} = 1,5 \cdot 10^{-6} \quad (4.9.11).$$

Для вилучення з електроліту надлишкової міді і домішок електровід’ємних металів його направляють на регенерацію. Електроліт регенерують двома способами. Згідно першого способу вилучену порцію електроліту вводять у контакт із відходами металічної міді і через електроліт барботують повітря та водяну пару. За таких умов мідь розчиняється і забезпечує утворення концентрованого розчину  $CuSO_4$ . Внаслідок випарювання з розчину викристалізовується товарний мідний купорос.

За другим способом забруднений електроліт подають в електролізер із нерозчинним анодом. При електролізі в ньому на катоді осаджується мідь, а на аноді регенерується  $H_2SO_4$ .

Процес рафінування ведуть при температурі електроліту 50-60 °С, густині струму 160-220  $A \cdot m^{-2}$  та напрузі на електродах 0,2-0,26 В. При виході за струмом 90-94 % на одержання 1 т катодної міді витрачається 175-200 кВт·год електричної енергії.

#### **4.9.5. Електролітичне рафінування срібла і золота**

Відходи, що містять срібло та золото, одержують як при рафінуванні міді, так і при одержанні цинку та свинцю із поліметалічних руд. Їх спочатку рафінують пірометалургійним методом та одержують сплав Доре, який містить 80-95 % срібла і 5-20 % золота. Із цього сплаву відливають аноди товщиною 5-10 мм для електролітичного рафінування срібла та вилучення золота. Катоди для

цього процесу виготовляють з листової нержавіючої сталі або алюмінію.

Електролітом служить розчин нітрату срібла в нітратній кислоті. Срібло осаджується на катоді у вигляді дендритів, його періодично зчищають і воно падає на дно ванни. Для збирання шламу під анодом використовують мішок-діафрагму. Без такого мішка шлам з аноду буде забруднювати сконцентроване під катодом срібло.

Електроліз ведуть при температурі електроліту 40-50 °С, густині струму 200-300 А·м<sup>-2</sup> і напрузі на електродах 1,5-2,0 В.

При виході за струмом 95-97 % витрати електроенергії складають 0,4-0,6 кВт·год на 1 кг срібла.

Очищене електрорафінування срібло містить 99,99 % основної речовини. Анодний шлам, до складу якого входить золото, метали платинової групи, направляють на подальшу переробку.

Для одержання високочистого золота методом електрорафінування використовують лом золота, самородне золото та чорнове золото отримане внаслідок рафінування срібла. Електролітом при рафінуванні золота є хлоридна кислота.

Анодне розчинення золота в хлориднокислотному електроліті ускладнюється утворення йонів металів різної степені окиснення, пасивацією аноду плівкою хлориду срібла.

Для очищення аноду від слабопровідної плівки хлориду срібла електроліз ведуть в асиметричному режимі – накладаючи на постійний струм змінний. У той момент, коли анод стає катодом, від нього відділяється плівка хлориду срібла. Електролітичне рафінування золота ведуть при температурі 60-70 °С, густині струму 500-1500 А·м<sup>-2</sup> і напрузі на електродах 0,6-0,8 В. Витрати електроенергії становлять 0,3-0,35 кВт·год на 1 кг золота.

## Контрольні питання

1. Який струм називають фарадеївським?
2. При яких умовах електричне коло знаходиться в нерівноважному стані?
3. Що називають процесами електровідновлення і електроокиснення?
4. Який принцип роботи паливного елемента?
5. Сформулюйте 1 і 2 закон Фарадея.
6. Який принцип дії кулонометрів?
7. Що таке електродна поляризація?
8. Яку перенапругу називають дифузійною, електрохімічною та реакційною?
9. На які групи можна розділити процеси, які протікають при електролізі?
10. Що таке воднева перенапруга?
11. Чому електроліз води ведуть у паровій фазі?
12. Наведіть приклади використання електролізу.
13. Наведіть приклад катодних процесів, які проходять без виділення речовини?
14. Яка морфологія катодних осадів, одержаних за великої густини струму?
15. У яких випадках виділення на катоді металу може прискорюватись при розрядженні аніонів?
16. Які ви знаєте типи анодних реакцій?
17. Напишіть реакції електрохімічного синтезу  $MnO_2$ .
18. Кристалічний  $KMnO_4$  одержують без виділення його в анодному процесі чи з виділенням?
19. Чи може при анодному розчиненні металів вихід за струмом перевищувати 100 %?
20. За яких умов синтезують пігмент  $PbCrO_4$ ?
21. У чому полягає суть “анодного ефекту”?
22. Які вимоги щодо вмісту домішок ставляться до  $NaCl$  як сировини, що використовується для електрохімічного одержання їдкого натру?
23. Які побічні реакції відбуваються при переході аноліту в катодну камеру?
24. Які домішки містяться в їдкому натру, одержаному діафрагменним методом?

25. Вкажіть переваги йонообмінного методу одержання натрію гідроксиду?
26. В який спосіб вилучають пару води з водню, що утворюється в електролізері?
27. Який хімічний та морфологічний стан нікелю Ренея?
28. Із якою метою титановий катод у мембранному електролізері покривають оксидом рутенію?
29. На скільки відсотків сумарні енергозатрати в мембранному методі нижчі, ніж у традиційних технологіях?
30. В чому полягає суть гідроелектрометалургії?
31. Вкажіть склад електроліту, що використовується при одержанні алюмінію електролітичним методом?
32. В який спосіб із розплавленого алюмінію вилучають неметалічні включення –  $Al_2O_3$ , вуглець?
33. Які природні сполуки магнію використовуються для одержання металічного магнію?
34. Яка температура електроліту при одержанні магнію електролітичним методом?
35. В чому полягає суть процесу електрорафінування?
36. В процесі електролізу водного розчину хлориду натрію в електролізері діафрагменного типу з навантаженням 22 кА за 24 години отримано 5450 л розчину лугу, що містить 138 г/л NaOH. Визначити вихід за струмом лугу.
37. Розчин лугу, що виходить з діафрагменного хлорного електролізера, містить 130 г/л NaOH. Електродна щільність струму в електролізері дорівнює  $800 \text{ A/m}^2$ , вихід за струмом лугу 95 %. Визначити швидкість протікання розчину лугу через діафрагму електролізера (без урахування зміни обсягу розчину).
38. Напруга розкладу водного розчину NaCl в хлорному ртутному електролізері рівна 3,22 В. Обчислити теоретичну питому витрату електроенергії (у кВт·год/кг) у розрахунку на 1 т 100 %-ного NaOH за 10 год безперервної роботи.

40. При цинкуванні виробу площею  $32 \text{ см}^2$  за 10 хвилин осаджено 0,416 г цинку. Катодна щільність струму  $10 \text{ А см}^2$ . Визначити товщину покриття і вихід за струмом цинку, якщо густина цинку дорівнює  $7,14 \text{ г/см}^3$ .

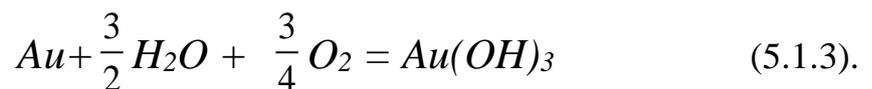
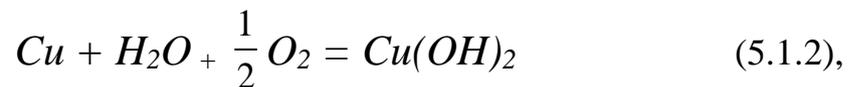
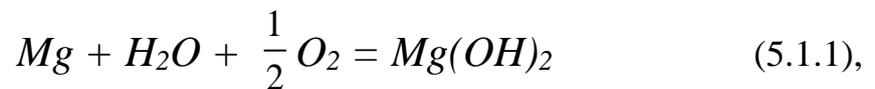
### Рекомендована література

1. Білий О. В. Фізична хімія (навчальний посібник). -Київ: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. -364 с.
2. К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. Для вузов. / Под ред. К.С. Краснова – 3-е изд., испр. – М.: Высш. Шк., 2001. – 319 с.
3. С. Г. Шейко, М. П. Міхеєва. Електрохімія для студентів технічних університетів. – Донецьк: Видавництво «Ноулідж», 2011. – 226 с.
4. Данько Е. Т., Чернов Б. Б. Электрохимия: учеб. пособие. - Владивосток: Мор. гос. ун-т, 2009. - 54 с.
5. Зарецкий С. А., Сучков В. Н, Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока: Учебник для учащихся техникумов. – М.: Высш. школа, 1980. – 423с.
6. Кубасов В. Л., Зарецкий С. А. Основы электрохимии. М. Химия. 1976. - 184 с.
7. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 200с.
8. Козин Л. Ф., Волков С. В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. – К.: Наук. Думка, 2006, - 760с.

## Розділ 5. Корозія і захист від корозії

### 5.1. Види корозії

Корозією називають руйнування металічних матеріалів внаслідок їх фізико-хімічної взаємодії з компонентами оточуючого середовища. Цей процес самочинний і термодинамічна можливість його реалізації визначається зміною енергії Гіббса  $\Delta G$ . Чим більше за модулем від'ємне значення  $\Delta G$ , тим більша термодинамічна можливість відповідного корозійного процесу. Розглянемо можливість перебігу трьох приведених реакцій:



Зміна енергії Гіббса для реакцій (5.1.1-5.1.3) за нормальних умов відповідно рівна  $-142,6$ ;  $-28,6$  та  $+15,7$  ккал·моль<sup>-1</sup>, що вказує високу можливість окиснення магнію, дещо меншу можливість корозії міді і неможливість окиснення в даних умовах золота.

Однак величина  $\Delta G$  не може характеризувати реальну швидкість корозії. Умова  $\Delta G < 0$  є необхідною, але ще недостатньою для реалізації корозійного процесу. Другим чинником, що визначає можливість корозії є активність частинок, які приймають участь у реакційному процесі. Константа швидкості хімічної реакції  $K$  залежить від ефективної енергії активації  $W$ :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \quad (5.1.4),$$

де  $K_0$  – постійна величина, що не залежить від температури;  $e$  – основа натурального логарифму;  $R$  – газова постійна;  $T$  – абсолютна температура.

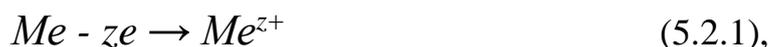
При великих значеннях  $W$  корозійне руйнування відбувається з дуже

низькою швидкістю.

Корозію металів прийнято ділити на хімічну та електрохімічну. До хімічної відносять газову корозію, високотемпературну корозію при відсутності електролітів на поверхні металів, а також корозію в рідких струмонепровідних середовищах, а до електрохімічної – корозію металів у розчинах електролітів, ґрунті та в атмосферних умовах.

## 5.2. Теоретичні основи електрохімічної корозії

При контактуванні металу з розчином його солі відбувається обмін йонів металу між електролітом і твердою поверхнею. Йони з поверхні електроду переходять у розчин:



та з розчину на поверхню металу:



При цьому можливі два випадки:

1. Якщо всі вивільнені електрони реакції (5.2.1) приймають участь в реакції (5.2.2) та на межі метал – розчин встановлюється електрохімічна рівновага:



За даних умов швидкість прямої  $\vec{V}_{Me}$  і зворотної  $\vec{V}_{Me}$  реакцій рівні і визначаються за рівняннями:

$$\vec{V}_{Me} = \frac{\Delta m_1}{Mst} \quad (5.2.4),$$

$$\vec{V}_{Me} = \frac{\Delta m_2}{Mst} \quad (5.2.5),$$

або у відповідності закону Фарадея в одиницях густини струму:

$$\vec{i}_{Me} = zF\vec{V}_{Me} \quad (5.2.6),$$

$$\vec{i}_{Me} = zF\vec{V}_{Me} \quad (5.2.7),$$

де  $\Delta m$  – маса металу, що приймає участь в електрохімічній реакції впродовж часу  $t$  на ділянці площею  $s$ ;  $M$  – молекулярна маса металу;  $F$  – число Фарадея.

Рівноважний стан електрохімічної системи (5.2.3) характеризується рівноважним потенціалом  $\varphi_p$ , який розраховується за рівнянням Нернста:

$$\varphi_p = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{Me^{z+}} \quad (5.2.9),$$

За умови рівності струмів обміну:

$$\vec{i}_{Me} = \vec{i}_{Me} \quad (5.2.10),$$

де  $\varphi^0$  – стандартний потенціал системи;  $\alpha_{Me^{z+}}$  – активність йонів  $Me^{z+}$  у розчині.

В умовах рівноваги маса розчиненого за реакцією (5.2.1) і маса осадженого за реакцією (5.2.3) металу рівні ( $\Delta m_1 = \Delta m_2$ ), тому маса електроду, зануреного у розчин, залишається незмінною в часі.

2. Якщо лише частина вивільнених електронів реакції (5.2.1) приймає участь в реакції (5.2.2), а решта в інших реакціях, тому  $\vec{i}_{Me} \neq \vec{i}_{Me}$ . Наприклад, при зануренні залізного електроду в слабкокислий розчин вивільнені електрони в реакції



практично не задіяні в зворотньому процесі ( $\vec{i}_{Fe} = 0$ ), а витрачаються на відновлення в розчині йонів гідроксонію  $H_3O^+$  або молекул кисню  $O_2$ :



Отож за даних умов на межі метал – розчин рівновага відсутня, але зберігається рівність:

$$\vec{i}_{Me} = \vec{i}_{H_2} + i_{OH^-} \quad (5.2.14).$$

Розчинення металу зі швидкістю  $\vec{i}_{Me}$  не компенсується його зворотнім осадженням. По іншому можна сказати, що метал кородує з швидкістю  $i_{кор} = \vec{i}_{Me}$ .

Найбільш поширеними катодними реакціями (їх ще називають реакціями деполаризації) є відновлення йонів гідроксонію  $H_3O^+$  і молекул  $O_2$ . У даному випадку говорять про корозію відповідно з водневою і кисневою деполаризаціями.

У корозійному процесі метал (Me) виконує роль відновника, а частинки деполаризатора (Д) – роль окиснювача. Рівноважний потенціал електрохімічної системи розраховується за термодинамічним рівнянням Нернста.

При контактуванні металу і деполаризатора його корозія, може здійснюватися при  $\varphi_{p(Me)} < \varphi_{p(D)}$ . Якраз це співвідношення є необхідною термодинамічною умовою для процесу корозії.

Отож всі метали, в яких рівноважний потенціал у кислотному середовищі від'ємний потенціалу водневого електроду, будуть кородувати з водневою деполаризацією (Fe, Ni, Zn, Cd, Al). Метали в яких  $\varphi_{p(Me)}$  позитивніший рівноважного потенціалу водневого електроду, не будуть кородувати (Cu, Ag, Au, Pt).

В електролітах насичених киснем  $\varphi_{Cu^{2+}/Cu} < \varphi_{OH^-/H_2O}$ , тому мідь буде кородувати з кисневою деполаризацією (реакція 5.1.2).

У суміші нітратної та хлоридної кислот, взятих у співвідношенні 1:3 (царська водка) золото буде активно кородувати, оскільки потенціал  $\varphi_{Au^{3+}/Au}$  в даному середовищі зміщується в напрямку від'ємних значень.

### 5.3. Електрохімічна корозія металів неоднорідних за складом

На поверхні металів неоднорідних за хімічним складом можна виділити ділянки, які в агресивному середовищі будуть мати різні значення потенціалу. Таким чином, основний метал і домішки створюють множину короткозамкнутих мікроскопічних гальванічних елементів. Найбільш небезпечними щодо корозії є домішки з позитивними електродними потенціалами по відношенню до потенціалу основного металу.

На рис. 5.3.1 показана робота такого мікрогальванічного елемента з водневою деполаризацією на прикладі корозії цинку (основний метал) з домішками міді.

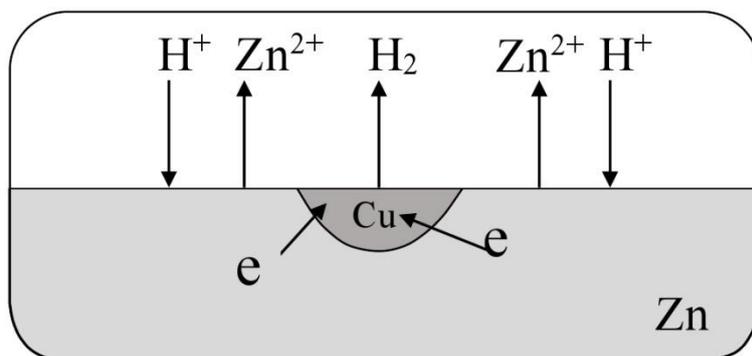


Рис. 5.3.1. Схема корозії цинку, що містить локальні домішки міді

Якщо опір електроліту  $R \rightarrow \infty$ , то величина струму в такому гальванічному елементі  $i \rightarrow 0$ . За даних умов потенціали тиску і міді будуть відповідати їх стандартним величинам:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,762\text{В}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}} = +0,345\text{В}$$

Зменшення опору електроліту приводить до виникнення струму, а це у свою чергу спричинює зміщення потенціалу цинку на величину  $\Delta\varphi_{\text{Zn}}$  у позитивну сторону, а потенціалу міді на величину  $\Delta\varphi_{\text{Cu}}$  – у від’ємну. Якщо  $R \rightarrow 0$ , то потенціали цинку і міді стають рівними. У колі протікатиме найбільший струм, а поверхня кородуючого металу набуде потенціалу  $\varphi_{\text{кор}}$ . Взаємозв’язок струму в гальванічному елементі з потенціалами йонізації металів на електродах ілюструє

діаграма Еванса (рис. 5.3.2). Наведені залежності є лінійними в координатах  $\varphi$ ,  $\lg i$ .

Струм корозії  $i_{кор}$  окремих мікрогальванічних елементів розраховують за формулою:

$$i_{кор} = \frac{(\varphi_K - \varphi_A) - (\Delta\varphi_K - \Delta\varphi_A)}{R} \quad (6.3.1),$$

де  $R$  – внутрішній опір локального елемента;  $\Delta\varphi_K$ ,  $\Delta\varphi_A$  – зміщення потенціалів відповідно катодної та анодної ділянок електродів.

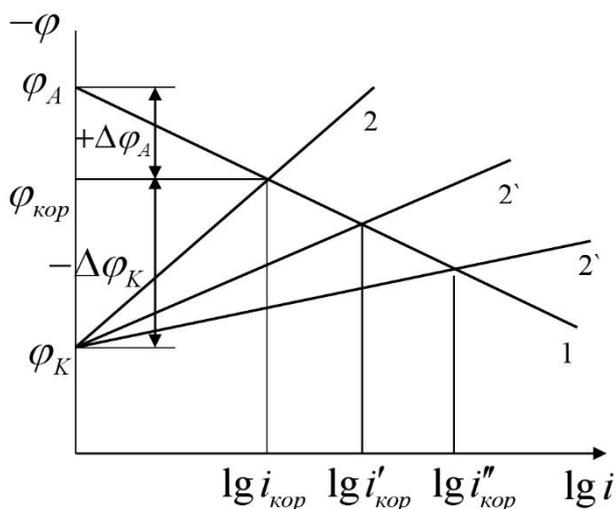


Рис. 5.3.2. Діаграма корозії металу: 1 – анодна залежність  $\varphi_A=f(\lg i)$  для основного металу; 2, 2<sup>I</sup>, 2<sup>II</sup> – катодні залежності  $\varphi_K=f(\lg i)$  виділення водню на домішкових включеннях

Характерно, що анодні та катодні ділянки можуть утворитися також на однорідній за хімічним складом поверхні металу, лише внаслідок різниці в складі або відмінності властивостей окремих об'ємів розчину електроліту, що контактує з поверхнею металу.

Приклад 1. Розрахувати масу кисню, необхідну для повного руйнування шару заліза, товщиною 0,1 мм на площі в 1 м<sup>2</sup> і масу утвореного Fe(OH)<sub>2</sub>. Густина заліза 7,8 г/см<sup>3</sup>.

Рішення. Процес корозії заліза під дією кисню виражається наступним рівнянням:



Маса шару заліза товщиною 0,1 мм на площі 1 м<sup>2</sup> дорівнює:

$$10^{-2} \cdot 10^4 \cdot 7,8 = 780 \text{ г, що становить 14 молів металу.}$$

На окислення 14 молів заліза потрібно 7 молів кисню, що становить

$$7 \cdot 32 = 224 \text{ г.}$$

В результаті взаємодії утворюється 14 молів гідроксиду заліза (II), що становить  $14 \cdot 90 = 1260$  г.

#### 5.4. Способи захисту металів від корозії

Залежно від характеру корозії та умов її перебігу застосовують різні методи захисту. Вибір того чи іншого способу визначається його ефективністю в даному конкретному випадку, а також економічною доцільністю. Будь-який метод захисту змінює хід корозійного процесу, зменшуючи швидкість або припиняючи його повністю.

Розрізняють електрохімічні і неелектрохімічні способи захисту металу від корозії. До неелектрохімічних способів відносять суцільні захисні покриття, що ізолюють метал від дії зовнішнього середовища – лакофарбові, полімерні, бітумні, емалеві і ін. Загальний недолік цих покриттів полягає в тому, що при механічному руйнуванні суцільності вони гублять захисну дію і на металі виникають локальні осередки корозії.

Зменшення швидкості корозії металу, при застосуванні електрохімічного захисту, досягається зміщенням його електричного потенціалу за рахунок пропускання струму через метал від стороннього джерела.

Принцип такого методу захисту ілюструє діаграма на рис. 5.4.1. Електродні потенціали і відповідно їх катодні та анодні струми взаємозв'язані. Стандартні потенціали реакції йонізації металу та відновлення деполаризатора відповідно позначені.

Проекція точки перетину залежностей електродних потенціалів від величини анодного та катодного струмів на вісь абсцис дає значення струму корозії  $i_{кор}$ , а її проекція на вісь ординат – величину потенціалу корозії  $\varphi_{кор}$ .

Протікання через кородуючий метал катодного струму від стороннього джерела зміщує потенціал аноду в сторону його зменшення. При цьому потенціал корозії набуває значення  $\varphi'_{кор}$  і відповідно знижується струм корозії до величини  $i'_{кор}$ . Згідно діаграми цей стан в системі досягається при величині зовнішнього струму  $i'_{зов}$ . Характерно, що частина цього струму  $i'_A$  йде на подолання анодної реакції йонізації металу (корозії), а друга частина  $i'_K$  – на прискорення катодного процесу, тому  $i'_{зов} = i'_A + i'_K$ .

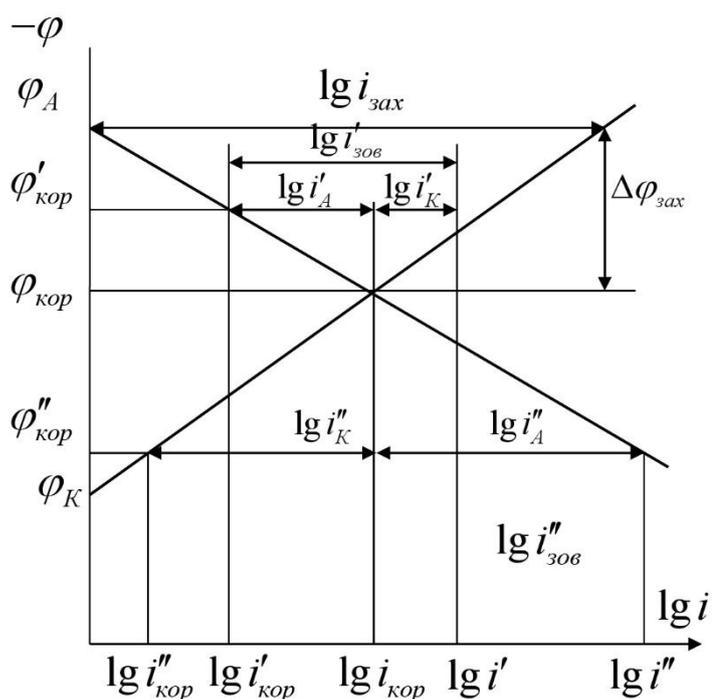


Рис. 5.4.1. Діаграма корозії металу в режимі пасивації, внаслідок проходження через метал анодного струму від стороннього джерела

Збільшенням катодного струму до величини  $i_{зах}$ , досягається величина стандартного потенціалу металу  $\varphi_A$  і забезпечується повна зупинка корозійного процесу. Струм повного захисту  $i_{зах}$  в умовах корозії з водневою деполяризацією

рівний:

$$i_{зах} = i_{кор} \exp\left(\frac{\Delta E_{зах}}{e_k}\right) \quad (5.4.1),$$

де  $e_k$  – катодна здатність поляризуватися кородуючого металу, рівна  $\frac{dE}{d \ln i_K}$ .

Зазвичай для кислих середовищ  $i_{зах} \gg i_{кор}$ . У цих умовах більша частина зовнішнього струму йде на прискорення реакції виділення водню. Для кислих середовищ такий метод захисту малоефективний і навіть у деякій мірі небезпечний, оскільки виділення водню на поверхні металу може привести до його наводнення і погіршення механічних властивостей, а також відшаровування захисного покриття.

В інших умовах, коли корозія металу відбувається з кисневою деполаризацією, метод його захисту шляхом пропускання струму від зовнішнього джерела є ефективним.

## 5.5. Катодний метод

Зниження швидкості корозії металів шляхом зміщення їх електричних потенціалів називають катодним захистом. На практиці цей метод реалізується двома шляхами. У першому необхідне зміщення потенціалу забезпечується приєднанням металічного виробу як катоду до зовнішнього джерела струму. Функцію аноду можуть виконувати допоміжні інертні матеріали (чугун, графіт). У такий спосіб захищають від корозії бурові платформи, підземні трубопроводи. Катодний захист, для підземного трубопроводу, схематично показаний на рис. 5.5.1.

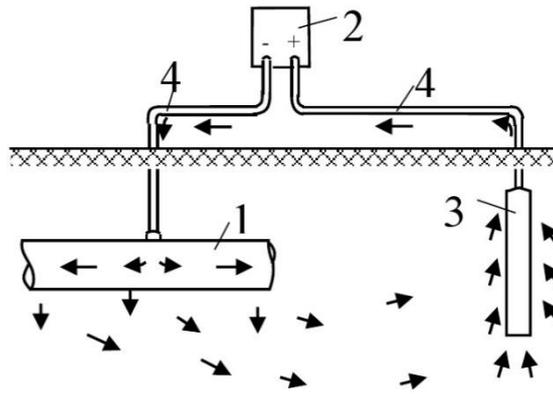


Рис. 5.5.1. Схема катодного захисту трубопроводу: 1 – об’єкт захисту; 2 – джерело постійного струму; 3 – анодне заземлення; 4 – струмопровідне з’єднання. Стрілками вказаний напрям руху електронів

Від джерела струму негативні заряди через провід 4 поступають у трубу, що захищається, і течуть по ній, попадаючи через дефектні місця ізолюючого покриття в ґрунт. Із ґрунту струм переходить в анодне заземлення 3, звідки по іншому провіді повертається до позитивного полюсу джерела. Поверхня металічної труби при цьому поляризується катодно і захищається від корозійного руйнування, а анодне заземлення, для якого, як правило, застосовують непотрібні сталеві балки, рейки або інший металічний брухт, активно руйнується.

У другому варіанті застосовують протекторний (гальванічний) катодний захист. У цьому випадку катодна поляризація металічного виробу досягається за рахунок контактування з більш електровід’ємним металом. У парі з металічним виробом він виконує роль аноду. Його електрохімічне розчинення забезпечує протікання катодного струму через метал, якого захищають від корозії. Сам же анод (магній, цинк, алюміній або їх сплави) поступово руйнується. Цей спосіб захисту використовують для невеликих металоконструкцій або великих металічних об’єктів, наприклад, трубопроводів із нанесеним захисним покриттям. Із допомогою одного магнієвого аноду захищають до 8 км трубопроводу із покриттям, а без нього – всього 30 м.

## 5.6. Анодний захист

Зміщення потенціалу корозійної системи в позитивну область до значення  $\varphi''_{кор}$  теж забезпечує зниження швидкості корозії до величини струму  $i''_{кор}$  (див. рис. 5.6.1.). Це вимагає додаткового анодного струму  $i''_{зов}$ , частина якого  $i''_K$  затрачається на подолання катодної реакції до величини струму  $i''$ , а друга частина струму  $i''_K$  на прискорення реакції йонізації металу при потенціалі  $\varphi''_{кор}$ . Швидкість розчинення металу при цьому потенціалі пропорційна струму  $\varphi''_{кор}$ . Із рис. 5.6.1. видно, що хоча швидкість корозії  $i$  зменшилась, однак загальна швидкість розчинення аноду збільшилась на величину струму  $i''_A$ . Отож із-за цього не можна використовувати зовнішній додатковий анодний струм для захисту від корозії металів, атоми яких активно переходять у йонний стан.

Однак метали, переважно з незаповненими d-електронними рівнями, при зміщенні потенціалу від значення  $\varphi_{кор}$  до величини  $\varphi'$  переходять у пасивний стан, в якому реакції йонізації різко гальмуються. Струм розчинення металу зменшується від величини  $i_{кор}$  до величини  $i_{нас}$  (рис. 5.6.1). За даних умов розчинення металу знижується в сотні - тисячі разів.

Густина зовнішнього анодного струму, яка необхідна для переведення металу в пасивний стан, повинна бути великою, однак, коли метал перейшов у пасивний стан, для його утримування необхідний невеликий струм. Це робить анодний захист ефективним методом боротьби з корозією. Так спочатку для пасивації нержавіючої сталі в 66 % розчині  $H_2SO_4$  за кімнатної температури необхідна густина анодного струму становить  $\sim 6 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ , а для подальшого утримування пасивного стану – всього  $10^{-3} \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ . Характерно, що струми анодного захисту набагато є меншими, ніж відповідні струми катодного захисту.

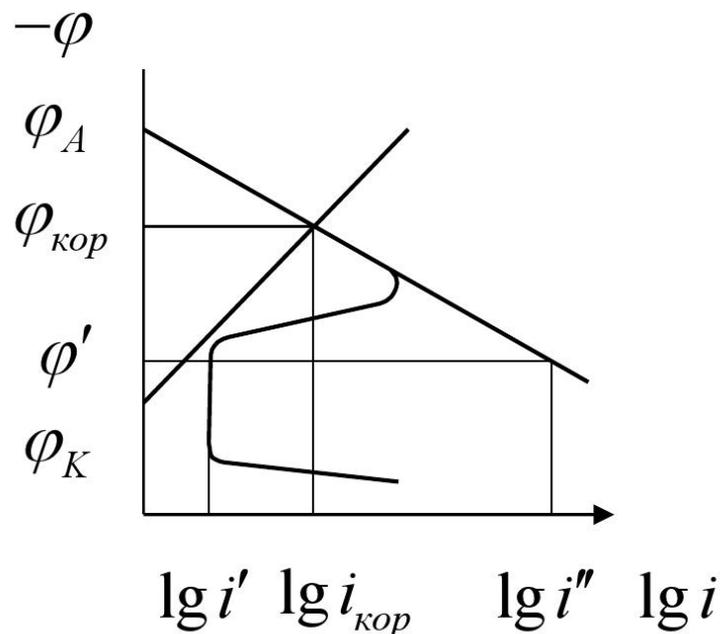


Рис. 5.6.1. Діаграма корозії металу в режимі пасивації, внаслідок проходження через метал анадного струму від стороннього джерела

Слід зазначити, що анодний захист можна застосовувати тільки для металів, що легко пасивуються при анодній поляризації – Fe, Ni, Cr, Mo, Ti, Zr і не слід застосовувати для таких металів як Zn, Cu, Cd, Ag. Важливо, щоб у розчині не було речовин – депасиваторів, наприклад, йонів  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ . Вихід металу з пасивного стану і подальше його розчинення при заданому потенціалі анодного захисту  $\varphi'$  приведуть до різкого збільшення швидкості йонізації металу, що відповідає струму  $i''$  і до швидкого виходу з ладу анодполяризуючого обладнання.

### 5.7. Електродренажний захист

До електрохімічних методів боротьби з корозією можна віднести й захист від руйнування підводних або підземних металоконструкцій, внаслідок дії так званих «блукаючих» струмів і він називається електродренажем. «Блукаючі» струми виникають у результаті витікання з електричних мереж струму в ґрунт або у водне середовище. Зустрічаючи на своєму шляху, наприклад, підземні

металоконструкції ці струми проходять через них і на виході у ґрунт спричинюють анодне розчинення металу. Такі зони руйнування підземних металоконструкцій трапляються в місцях надземного електричного транспорту (трамвайні лінії, залізнодорожні шляхи електропоїздів).

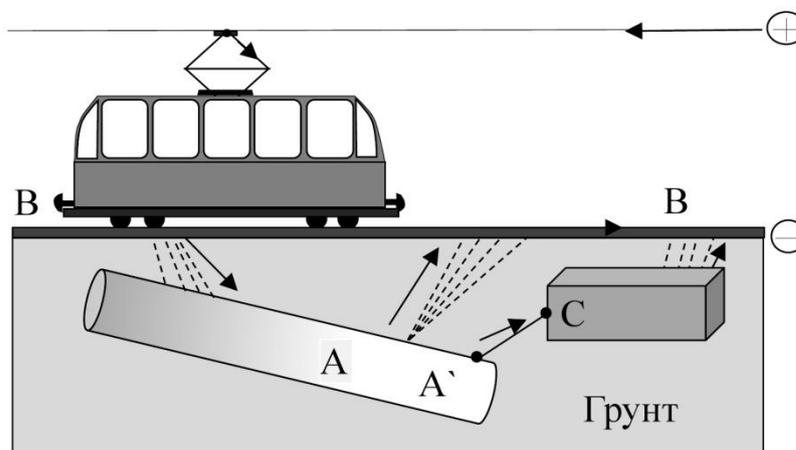


Рис. 5.7.1. Схема захисту трубопроводу А від корозії блукаючими струмами: В – рейка; С – допоміжний анод; А' - зона корозії; А`С – струмопровідне з'єднання трубопроводу з допоміжним анодом

Для запобігання корозії місця виходу «блукаючих» струмів із металоконструкцій з'єднують струмопроводом із трамвайною або залізнодорожньою рейкою. При неможливості такого з'єднання поруч із металоконструкцією закопують жертвний чугунний анод, який теж з'єднують струмопроводом із місцем виходу «блукаючих» струмів.

## 5.8. Антикоровійний захист із використанням інгібіторів

Знизити корозійну активність середовища, що діє на метали і сплави, можна двома методами: видалити з агресивного середовища компоненти, які викликають корозію металів та ввести в агресивне середовище спеціальні речовин, які знижують швидкість корозійного процесу. Такі речовини називаються сповільнювачами або інгібіторами корозії.

Прикладом видалення активних компонентів із корозійного середовища, є

обезкиснення або деаерація води і водних розчинів солей, в яких корозійні процеси протікають з кисневою деполяризацією. Обезкиснення води здійснюють шляхом її нагрівання, барботування крізь неї інертного газу, пропускання води через сталестружкові фільтри тощо.

Зменшення корозії металів при введенні в корозійне середовище сповільнювача може відбутися внаслідок гальмування анодного процесу (анодні сповільнювачі), гальмування катодного процесу (катодні сповільнювачі) або гальмування обох процесів (змішані сповільнювачі).

За складом сповільнювачі корозії діляться на неорганічні і органічні. Останні дають хороший ефект, головним чином, в умовах кислотної і атмосферної корозії металів.

Анодні сповільнювачі корозії є окиснювачами, які, в основному, володіють пасивуючими властивостями. Принцип гальмування корозії анодними сповільнювачами зводиться до того, що вони зменшують швидкість переходу йонів металу у розчин, або зменшують анодні ділянки металічної поверхні за рахунок утворення нерозчинних захисних плівок. Однак окиснювачі, які гальмують анодний процес, в деяких випадках можуть бути катодними прискорювачами корозії. Так, наприклад,  $O_2$  і  $H_2O_2$  являються сповільнювачами корозії тільки при значних концентраціях і відсутності активаторів ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ).

Інші окиснювачі, такі як хромати і біхромати є поганими катодними деполяризаторами, однак активно пасивують важливі метали - Fe, Al, Zn, Cu. Достатньо додати у водопровідну воду 0,1 %  $K_2Cr_2O_7$ , щоб різко знизити швидкість корозії вуглецевої сталі і алюмінію. При вмісті у воді сильних активаторів корозії (наприклад, хлористих солей) концентрацію  $K_2Cr_2O_7$  треба збільшити до 2-3 %.

До анодних сповільнювачів відносяться також нітрити і нітрати. Наприклад,  $NaNO_2$  суттєво зменшує швидкість корозії сталі і деяких кольорових металів в розчинах ряду солей і в морській воді. У процесі корозії, яка протікає з водневою деполяризацією, гальмування катодної реакції відновлення водню досягається шляхом підвищення перенапруги на електроді, яке забезпечується введенням у

розчини солей деяких важких металів ( $AsCl_3$ ,  $Bi_2(SO_4)_3$ ). Катіони цих солей відновлюються на мікрокатодах і підвищують перенапругу виділення водню.

Органічними сповільнювачами корозії є водорозчинні полімери - агар-агар, желатин, декстрин, тваринний клей, а також альдегіди, гетероциклічні сполуки. Механізм дії органічних сповільнювачів корозії, в основному, зводиться до їх адсорбції на катодних ділянках кородуючого металу, що зумовлює перенапругу виділення водню.

Великий інтерес представляє можливість захисту від корозії металічних виробів в умовах їх транспортування і складського зберігання. Такий захист здійснюється, так званими, леткими сповільнювачами корозії. Ці речовини, мають високу пружність пари, тому швидко поширюються в навколишній атмосфері, адсорбуються на металічній поверхні і захищають її від атмосферної корозії. На поверхні металу в умовах атмосферної корозії майже завжди є тонка плівка вологи, тому леткі сповільнювачі корозії повинні володіти властивістю зменшувати гігроскопічність металічної поверхні. З летких інгібіторів корозії широке застосування знайшли морфолін і дициклогексинамін. Ці інгібітори мають високу пружність пари, володіють гідрофобністю і тому сприяють створенню на поверхні металу гідрофобної плівки. Найшли застосування, як леткі інгібітори корозії, нітрит дициклогексиламіну, нітрит дициклогексиламонію і карбонат циклогексиламонію.

### **5.9. Коефіцієнт гальмування корозії та ступінь захисту від корозії**

Ефективність захисту металу від корозії виражають через коефіцієнт гальмування  $\gamma$  або ступінь захисту  $Z$ . Коефіцієнт гальмування, показує, у скільки разів зменшується швидкість корозії в результаті застосування даного способу захисту:

$$\gamma = \frac{j_{кор}}{j_{кор}^1} \quad (5.9.1),$$

де  $j_{кор}$  і  $j_{кор}^1$  – швидкість корозії до і після захисту.

Ступінь захисту показує, наскільки повно вдалося припинити корозію завдяки цьому методу:

$$z = \frac{j_{кор} - j_{кор}^1}{j_{кор}} \quad (5.9.2).$$

Зв'язок між двома способами оцінки ефективності захисту передається рівнянням:

$$z = 1 - \frac{1}{\gamma} \quad (5.9.3).$$

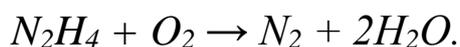
### Контрольні питання

1. Що називають корозією?
2. Назвіть види корозії.
3. Опишіть процес електрохімічної корозії.
4. Для чого потрібні корозійні діаграми?
5. Як класифікується корозія за видом руйнувань.
6. Яка корозія приносить найбільші збитки?
7. Які є способи захисту від корозії?
8. Що таке коефіцієнт гальмування корозії та ступінь захисту від корозії?
9. Для боротьби з кисневою корозією парових котлів у воду в якості відновника вводять сульфід натрію, який одержують за реакцією



Визначити масу сульфіту натрію, необхідну для повного зв'язування кисню, концентрація якого в живильній воді становить 0,5 мг/л.

10. Для боротьби з кисневою корозією парових котлів в воду, в якості відновника, вводять гідрозин-гідрат по реакції:



Визначити масу гідрозину, необхідну для повного зв'язування кисню в котлі об'ємом  $10 \text{ м}^3$  з концентрацією кисню  $1 \text{ мг/л}$ .

12. Якщо на сталевий предмет нанести краплю води, то після її висихання, в центрі краплі з'являється пляма іржі. Чим це можна пояснити? Яка ділянка сплаву, що знаходиться під краплею, буде катодною, а яка анодною? Написати рівняння відповідних процесів. Розрахувати яка кількість металу (в г) розчиниться за місяць, якщо в результаті корозії виникає струм в  $0,3 \text{ мА}$ .

13. Залізний виріб покрили свинцем. Яке це покриття: анодне чи катодне? Скласти рівняння анодного і катодного процесів корозії виробу при порушенні цілісності покриття у вологому повітрі і в кислоті. Розрахувати об'єми газів, що беруть участь в процесах корозії в тому і в іншому випадку, якщо розчиняється  $250 \text{ г}$  заліза.

### Рекомендована література

1. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Царлина Г. А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006, с.223-248.
2. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. – М.: Металлургия, 1984, -400с.
3. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высш. шк., 1984. С.230.
4. Улич Г. Г., Ревы Р. О. Коррозия и борьба с ней: Введение в коррозионную науку и технику. – Л.: Химия, 1989. – 456с.
5. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защита металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 591с.

## ЛІТЕРАТУРА

1. М. П. Вовкотруб, С. Ю. Смик, Р. С. Бойко. Фізична і колоїдна хімія. Електронний підручник з дисципліни. 2010.
2. С. Г. Шейко, М. П. Міхеєва. Електрохімія для студентів технічних університетів. Донецьк.: Ноулідж., 2011.-226 с.
3. Данько Е. Т., Чернов Б. Б. Электрохимия: учеб. пособие. - Владивосток: Мор. гос. ун-т, 2009. - 54 с.
4. Чернов Б. Б. Коррозия и защита металлов в морской воде: учеб. пособие / Б. Б. Чернов. – Владивосток: ДВГМА, 1998. – 77 с.
5. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим. – технолог. спец. вузов. – 4-е изд. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.
6. Багоцкий В. С., Скундин А. М. Химические источники тока. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.
7. Байрамов В. М. Основы электрохимии: Учеб пособие для студ. высш. учеб. заведений /Под ред. В.В. Лунина. – М.: Издательский центр „Академия”, 2005. – 240 с.
8. Гомонай В. І., Гомонай О. В. Фізична хімія. Підручник. – Ужгород: ВАТ „Патент”, 2004. – 712 с.
9. Дасоян М. А. Химические источники тока. 2 – е изд. – Л.: Энергия, 1969. – 587 с.
10. Н. І. Смик. Збірник задач з електрохімічних методів аналізу. – К.: ВПЦ “Київський університет”, 2006. – 82 с.
11. Колпакова Н. А., Онисимова Л. С., Пикула Н. А. и др. Сборник задач по электрохимии: Учеб. для вузов. / Под ред. Колпаковой Н.А. - М., 2003.
12. Коваленко В. С. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов. Учеб. пособие для машиностроит. вузов. – Киев.: Вища шк., 1975. – 234 с.
13. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К. П., Равделя А. А. - Л., 1974.

14. К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. Для вузов. / Под ред. К.С. Краснова – 3-е изд., испр. – М.: Высш. Шк., 2001. – 319 с.
15. Коровин Н. В. Химические источники тока и их применение // Электротехнический справочник, т. 2. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – С. 682 – 702.
16. В. Н. Флеров. Сборник задач по прикладной электрохимии. – М.: Высшая школа, 1987. – 293 с.
17. Кромптон Т. Первичные источники тока: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 328 с.
18. Г. И. Зорина, Г. М. Курунина, Г. М. Бутов, А. В. Синьков. Электрохимия. Гальванические элементы. – Волгоград, 2011. – 116 с.
19. Суперконденсатори — накопичувачі електричної енергії з використанням нанорозмірних вуглецевих матеріалів / Ю. Малетін, Н. Стрижакова, С. Зелінський, О. Гоженко, В. Стрелко // Вісн. НАН України. — 2011. — № 12. — С. 23-29.
20. Електродні матеріали сучасних літєвих та літійонних джерел електричної енергії (огляд) / І. Ф. Миронюк, В. Л. Челядин // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2010. – Випуск XI. – С. 8-21.
21. Левинсон В. С. Химические источники тока. – В кн.: Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. М.: ВИНТИ, 1975, т. 2. – 256 с.
22. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия: В двух книгах: кн. 1 – М.: Химия. – 1990. – 480 с.
23. Полумбрик О. М., Карнаухов О. І., Федоренко П. В. Окисно-відновні процеси: Навч. посіб. – К.: НУХТ, 2002. – 344 с.
24. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высш. шк., 1984. С.230.
25. Улич Г. Г., Ревы Р. О. Коррозия и борьба с ней: Введение в коррозионную науку и технику. – Л.: Химия, 1989. – 456с.

26. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защита металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 591с.
27. Зарецкий С. А., Сучков В. Н., Животинский П. Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока: Учебник для учащихся техникумов. – М.: Высш. школа, 1980. – 423с.
28. Волков С. В., Присяжный В. Д. Холодне горіння. – К.: Наук. думка, 1872. – 176 с.
29. Fuel Cell Handbook (Fifth Edition). – Morgantown, West Virginia: Sci. Applicat. Intern. Corpor., 2000. – 451p.
30. Козин Л. Ф., Волков С. В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. – К.: Наук. Думка, 2006, - 760с.
31. Кордеш К. // Топливные элементы. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – С. 22-37.
32. Резников Г. Л. Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. – М.: ВИНТИ, 1974. – 205с. – (Итоги науки и техники; Т.1).
33. Анодні матеріали літєвих джерел струму на основі кремнію та кремнійвмісних сполук (огляд) / В. І. Мандзюк, В. М. Сачко, І. Ф. Миронюк // Фізика і хімія твердого тіла. Т15, №1 (2014) С. 130-146.
34. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Царлина Г. А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006, с.223-248.
35. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. – М.: Металлургия, 1984, -400с.

Додаток 1. Електропровідність водних розчинів калію хлориду при 25 °С

С, моль-екв•л <sup>-1</sup>	$\chi$ , 10 <sup>-2</sup> Ом <sup>-1</sup> •м <sup>-1</sup>	$\Lambda$ , 10 <sup>-3</sup> Ом <sup>-1</sup> •м <sup>2</sup> •моль <sup>-1</sup>
4,0	37,384	9,346
1,0	11,187	11,187
0,1	1,290	12,896
0,01	0,141	14,127
0,001	0,015	14,695
0,0001	0,001	14,889
Нескінченно розведений	0,000	14,985

Додаток 2. Значення  $\lambda_{0+}, \lambda_{0-}$  при 25 °С (Ом<sup>-1</sup>•см<sup>2</sup>•моль<sup>-1</sup>)

Катіони	$\lambda_{0+}$	Аніони	$\lambda_{0-}$
H <sup>+</sup>	362	ОН <sup>-</sup>	205
K <sup>+</sup>	76	½ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	83
½ Pb <sup>2+</sup>	73	Br <sup>-</sup>	81
⅓ Fe <sup>3+</sup>	68	⅓ PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	80
Ag <sup>+</sup>	64	I <sup>-</sup>	80
½ Zn <sup>2+</sup>	56	Cl <sup>-</sup>	79
½ Mg <sup>2+</sup>	55	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	74
Na <sup>+</sup>	52	½ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	70
Li <sup>+</sup>	38,7	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	41
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,7	F <sup>-</sup>	55,4

Додаток 3. Стандартні електродні потенціали металевих електродів у водних розчинах при 298 К (Електрохімічний ряд напруг металів).

Електродна реакція	I <sub>0</sub> , В
Li → Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	- 3,045
Mg → Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	- 2,370
Fe → Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	- 0,440
H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0,000
Cu → Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+ 0,521
Au → Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+1,505
4ОН <sup>-</sup> - 4e <sup>-</sup> = 2H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	+0,401
2Cl <sup>-</sup> - 2e <sup>-</sup> → Cl <sub>2</sub>	+ 1,360



+ 2,870

Додаток 4. Стандартні ( $E^\circ$ ) та формальні ( $E^\circ'$ ) потенціали окисно-відновних напівреакцій ( $t=25^\circ\text{C}$ ).

Напівреакція	$E^\circ$ , В	$E^\circ'$ , В (електроліт)
$\text{Ag}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,799	
$\text{AgBr} + e^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,072	
$\text{AgCN} + e^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,040	
$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-} + e^- \leftrightarrow \text{Ag} + 3\text{CN}^-$	-0,510	
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	+0,460	
$\text{AgCl} + e^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,224	
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+0,447	
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Al}$	-1,660	
$\text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,881	
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,559	
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \leftrightarrow \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,710	
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- \leftrightarrow \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0,320	
$\text{BiCl}_4^- + 3e^- \leftrightarrow \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	+0,160	
$\text{Br}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	+1,087	
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \leftrightarrow \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,520	
$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- \leftrightarrow \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,500	
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,402	
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-0,958	
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,610	
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e^- \leftrightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,810	
$\text{Ce}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,770	+1,440 (1 моль•л <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) +1,600 (1 моль•л <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> ) +1,700 (1 моль•л <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> )
$\text{Cl}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,359	
$\text{Co}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,840	
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Co}$	-0,280	-0,420 (1 моль•л <sup>-1</sup> NH <sub>3</sub> )
$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2e^- \leftrightarrow \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,730	
$\text{Cr}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,410	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,330	
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- \leftrightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,130	
$\text{Cu}^{2+} + e^- \leftrightarrow \text{Cu}^+$	+0,153	
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,337	
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,070	
$\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771	+0,700 (1 моль•л <sup>-1</sup> HCl) +0,680 (1 моль•л <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )

$\text{Fe(CN)}_6^{3-} + e^- \leftrightarrow \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	+0,356	
$2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0,000	-0,414 ( $1 \cdot 10^{-7}$ моль·л <sup>-1</sup> H <sup>+</sup> )
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,826	
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Hg}$	+0,792	
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,268	
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{I}_2$	-0,040	
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg}$	+0,854	
$\text{Hg(CN)}_4^{2-} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,370	
$\text{HgY}^{2-} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg} + \text{Y}^{4-}$	+0,211	
$\text{I}_2 \downarrow + 2e^- \leftrightarrow 2\text{I}^-$	+0,536	
$\text{I}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{I}^-$	+0,621	
$\text{I}_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3\text{I}^-$	+0,546	
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \leftrightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,200	
$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- \leftrightarrow \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,210	
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,190	
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,600	
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,510	
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,940	
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,800	
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,870	
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,230	
$\text{Ni(OH)}_2 + 2e^- \leftrightarrow \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,720	
$\text{Ni(NH}_3)_6^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ni} + 2\text{NH}_3$	-0,490	
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229	+0,814 ( $1 \cdot 10^{-7}$ моль·л <sup>-1</sup> H <sup>+</sup> )
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,126	
$\text{PbBr}_2 + 2e^- \leftrightarrow \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0,274	
$\text{PbCl}_2 + 2e^- \leftrightarrow \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0,266	
$\text{PbI}_2 + 2e^- \leftrightarrow \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0,364	
$\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}$	+0,140	
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	+0,090	
$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \leftrightarrow 2\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,120	
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- \leftrightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,360	
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,140	
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,150	
$\text{SnCl}_6^{2-} + 2e^- \leftrightarrow \text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+0,140	
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ti}$	-1,630	
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	+0,100	
$\text{Tl}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Tl}$	-0,336	
$\text{TlBr} + e^- \leftrightarrow \text{Tl} + \text{Br}^-$	-0,656	
$\text{TlCl} + e^- \leftrightarrow \text{Tl} + \text{Cl}^-$	-0,557	
$\text{Tl}^{3+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Tl}^+$	+1,250	
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \leftrightarrow \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,361	
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e^- \leftrightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,000	

$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{V}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,668	
$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- \leftrightarrow \text{V} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,250	
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,763	
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,040	
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,245	

Додаток 5. Потенціали електродів порівняння при 25 °С

Електрод (потенціалутворююча реакція)	Позначення	Схема	Е, В
Каломельний ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ )	НКЕ	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl (нас.)}$	0,2412
	3,5 н КЕ	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl (3,5 моль-екв}\cdot\text{л}^{-1})$	0,2500
	1,0 н КЕ	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl (1 моль-екв}\cdot\text{л}^{-1})$	0,2801
	0,1 н КЕ	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl (0,1 моль-екв}\cdot\text{л}^{-1})$	0,3337
Хлорид-срібний ( $\text{AgCl} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ )	ХСЕ	$\text{Ag} \text{AgCl}, \text{KCl (нас.)}$	0,1988
	3,5 н ХСЕ	$\text{Ag} \text{AgCl}, \text{KCl (3,5 моль-екв}\cdot\text{л}^{-1})$	0,2050
	0,1 н ХСЕ	$\text{Ag} \text{AgCl}, \text{KCl (0,1 моль-екв}\cdot\text{л}^{-1})$	0,1988

## ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК

Арреніус С., 10, 14, 30, 31  
Вант-Гофф Я.Г., 14, 66, 68  
Вольта А., 7  
Гіббс Дж.У., 44, 48, 72, 111, 123, 126, 127, 148  
Гротгус Т., 10  
Дебай П.Й.В., 27, 29  
Каяндер М.М., 10  
Кольрауш Ф.В.Г., 26-29, 30  
Лекланше Ж., 68, 69  
Льюїс Дж., 18, 52  
Нернст В.Ф.Г., 7, 46, 50, 52, 60, 103, 150, 151  
Онзагер Л. 27, 28  
Оствальд В.Ф., 13  
Фарадей М., 7, 23, 108, 109, 111, 113, 114, 123, 149,  
Фрумкін О.Н., 7  
Хюккель Е.А., 19, 27  
Якобі Б.С., 66, 67

## ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Активність, 49, 51, 52, 59, 91, 148, 160  
- електроліту, 16, 17  
- активність йонів, 17, 56, 77, 119, 150  
- середній коефіцієнт, 17  
анод, 67-70, 72-77, 79-85, 94-96, 99, 103, 105, 108, 111-114, 117-122, 124, 127,  
133-139, 142-144, 156-161  
- анодні ділянки, 153, 161  
- анодний струм, 154-155, 158  
- нерозчинний(інертний), 111  
- розчинний (активний), 112  
гальванічний елемент, 8, 17, 43, 66, 68, 75, 80, 87, 110, 152, 157,  
- Вестона, 70  
- Вольта, 66  
- Якобі-Даніеля, 66, 67  
- повітряний, 69  
- електрорушійна сила, 70, 76, 100, 102  
- ємність, 74, 76, 77, 79-82, 84, 93  
- коефіцієнт корисної дії,  
- концентраційний, 71  
- Лекланше, 69  
- напруга, 78  
- потужність, 70, 91  
- термін експлуатації, 93

гальванопластика, 8, 115  
деполяризація, 151  
дипольна взаємодія, 12  
дифузійний потенціал, 43, 54, 72  
діелектрична проникність, 13  
еквівалент(и)  
- електрохімічний, 113  
-- молярна маса еквівалентів, 109  
електрична робота, 43, 44  
електрод, 19, 22, 23, 43, 45, 46, 49, 66-72, 74, 75, 77, 79, 80, 82, 83, 85, 86, 88-91, 94-96, 99, 100, 102, 103, 108-112, 115, 116, 119-121, 124, 126, 127, 135, 140, 142-144, 149-153, 161  
- газовий, 53  
-- водневий, 46, 50, 53-55, 123,  
-- кисневий, 97, 123,  
- металічний, 54  
- окисно-відновний, 51, 58, 59  
-- хінгідронний, 59  
стандартний, 44  
- йонселективний, 51, 60  
-- скляний, 62, 63  
- каломельний, 56, 57  
- хлорсрібний, 56, 57  
електродні реакції, 109, 112  
електроліз, 7, 8, 109-113, 115, 118-121, 126-139, 141-144  
- вихід за струмом, 112-114, 120, 134, 135  
- рафінування (очищення металів), 137, 139  
електроліти, 8, 10, 13, 17, 19-22, 26, 27, 29, 32, 44, 54, 67, 69, 72, 73, 76, 77, 80, 82-84, 88-100, 108-109, 111-117, 119-124, 126-130, 133, 134, 137-144, 149, 151-153  
-- добуток розчинності, 38  
- розчинність, 38  
- сильні і слабкі, 12, 15, 16, 18, 23, 24, 28  
електропровідність розчинів електролітів, 19, 77, 92  
- молярна, 28, 29, 33  
- питома, 22, 25  
- питомий опір, 22  
електрохімічна система, 43, 110  
захист металів від електрохімічної корозії, 148, 160  
- анодний, 158, 159  
- катодний, 156, 157  
- покриття, 8, 113, 114, 124, 137, 147  
ізотонічний коефіцієнт, 14, 15

катод, 8, 67-70, 72-74, 76-80, 82, 94-96, 99, 103, 108, 111-117, 119, 121, 122, 124, 127, 129, 132-134, 136, 138, 139, 141-144, 156  
константа дисоціації, 13, 14, 37, 38  
парціальний тиск, 54, 55, 141  
пасивність металів, 158, 159  
подвійний електричний шар, 43, 44, 72, 86  
поляризація електрода, 110, 157  
перенапруга, 110, 120, 124, 129  
правило(а)  
- Льюїса і Рендала, 18  
рівняння  
- ізотерми хімічної реакції, 44  
- електродної реакції, 52, 55  
- електродного потенціалу, 52, 57  
- для потенціалу водневого електроду, 54  
струм обміну, 125  
ступінь дисоціації, 13-15, 23  
теорія  
- електролітичної дисоціації (теорія Арреніуса), 10, 30  
- кислот і основ протолітична, 29