

Г.О. ПЕТРУШИНА

Е Л Е К Т Р О Х І М І Я

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Дніпро,
«Пороги»
2018

УДК 544.6

ББК 24.57

П

Рекомендовано до друку Вченою радою Дніпровського державного аграрно-економічного університету (протокол № від 20.12.2018 р.)

Рецензенти:

В.С. Проценко, доктор хімічних наук, професор
(ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»);
К.Є. Варлан, кандидат хімічних наук, доцент
(Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара);
О.П. Чигвінцева, кандидат технічних наук, доцент
(Дніпровський державний аграрно-економічний університет).

П Петрушина Г.О. Електрохімія: навч. посіб. / Г.О. Петрушина. – Дніпро: Пороги, 2018. – 84 с.

Розглянуто основи електрохімії, зокрема окисно-відновні реакції, електродні процеси, гальванічні елементи, будова і принцип роботи акумуляторів, електроліз розплавів і розчинів та корозія металів. До деяких розділів наведені типові приклади розв'язання задач. Посібник призначений для студентів інженерно-технологічного факультету спеціальності 208 «Агроінженерія». Також посібник може бути використаний для вивчення електрохімії студентами факультету водогосподарської інженерії та екології ДДАЕУ.

Матеріал призначений для тих, хто тільки починає знайомство з цим важливим розділом хімії та буде корисним студентам закладів вищої освіти.

УДК 544.6

ББК 24.57

ПЕРЕДМОВА

Електрохімія – це галузь хімії, яка вивчає електричні ефекти хімічних процесів. Значна частина цієї науки вивчає хімічні зміни, викликані пропусканням електричного струму та виробництвом електричної енергії хімічними реакціями (електроліз та гальванічний елемент). Електрохімія охоплює величезний набір різних явищ (у тому числі і корозія), пристроїв (електрохромні дисплеї, електроаналітичні сенсори, акумулятори та паливні елементи), а також технології (гальванотехніка та великомасштабні виробництва алюмінію та хлору тощо). Знання принципів електрохімії допомагають технологам, інженерам в усвідомленні й аргументованому вирішенні прикладних завдань.

Підготовка і видання навчального посібника передбачає надання студентам першого курсу інженерно-технологічного факультету і факультету водогосподарської інженерії та екології загальних уявлень про електродні процеси та окисно-відновні реакції, хімічні джерела струму (акумулятори), про електроліз і його практичне застосування (гальванотехніка), корозію металів, причини її виникнення та способи боротьби з нею.

Навчальний посібник містить 5 розділів з основних тем електрохімії. Кожний розділ включає теоретичний матеріал, контрольні запитання та експериментальні роботи. У деяких розділах наведені приклади розв'язання типових задач і вправи для самостійної роботи.

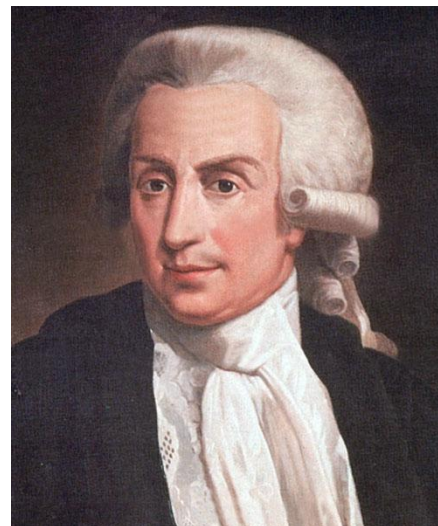
1. ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

1.1. Електродні процеси

Електрохімічні процеси є основою багатьох сучасних галузей промисловості. Електрохімія – це розділ фізичної хімії, наука, яка вивчає закономірності, пов'язані із взаємним перетворенням хімічної та електричної форм енергії. Основним предметом електрохімії є процеси, що відбуваються на електродах (електродні процеси).

До електродних належать в основному дві групи процесів. Перша група – це процеси виникнення електричного струму в результаті протікання хімічної реакції, наприклад, у гальванічних елементах, друга група – хімічні процеси, що відбуваються при електролізі, які викликані пропусканням електричного струму через розчин (або розплав) електроліту і пов'язані з переходом струму із провідника одного роду до провідника іншого роду. Ці дві групи процесів у багатьох випадках є взаємно оборотними. Добре відомий свинцевий акумулятор може слугувати прикладом такої оборотності. Під час зарядження його за допомогою зовнішнього джерела струму здійснюється хімічна реакція (електроліз), яка, внаслідок використання зарядженого акумулятора як джерела струму, відбувається в зворотному напрямку (гальванічний елемент) і підтримує необхідну різницю потенціалів на електродах.

Досліди Л. Гальвані поклали початок вивченню електрорухомих сил; А. Вольта, Б.С. Якобі та інші розробляли методи отримання постійних джерел струму; в роботах М. Фарадея були відкриті основні кількісні закони електролізу.



Гальвані Луїджі,
італійський вчений



Вольта Александро,
італійський вчений

А. Вольта встановив (1800 р.), що на межі контакту двох металів виникає різниця потенціалів; вона отримала назву контактної різниці потенціалів, яка може досягати декількох вольт. Електродні процеси як в гальванічних елементах, так і під час електролізу завжди пов'язані зі зміною ступеней окиснення атомів або атомних груп, тобто є окисно-відновними реакціями.

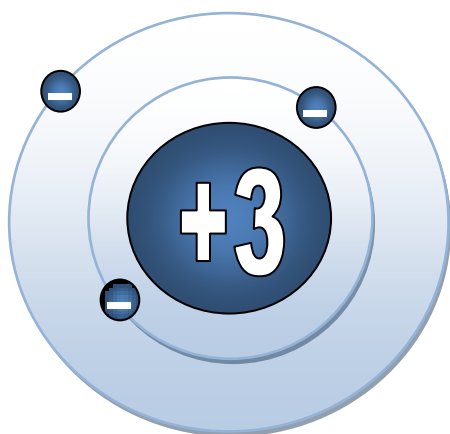
1.2. Окисно-відновні реакції

Процеси, які відбуваються зі зміною ступенів окиснення елементів, мають назву *окисно-відновних*. Ступінь окиснення – одне з найважливіших понять загальної хімії, яке характеризує стан атома у сполуці.

1.2.1. Ступінь окиснення

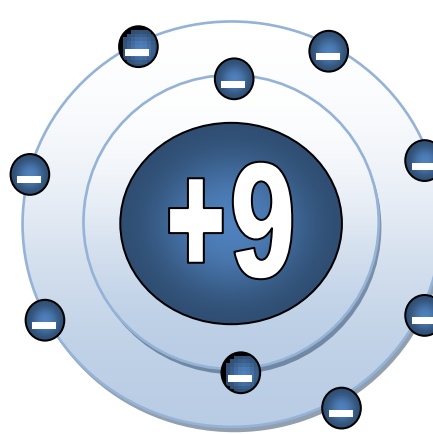
Ступінь окиснення – це умовний заряд, який мав би атом, коли б електрони всіх його зв'язків з іншими атомами були б повністю зміщені до більш електронегативного атома. Тобто, під ступенем окиснення розуміють умовний електричний заряд атома, обчислений, виходячи з припущення, що дана сполука складається з іонів. Наприклад, атоми Літію і Флуору є електронейтральними частинками, оскільки кількість протонів у ядрі їх атомів дорівнює кількості електронів, що рухаються навколо ядра:

Li



Протонів у ядрі: +3
Електронів навколо ядра $3 \times (-1)$: -3
Ступінь окиснення*: 0

F

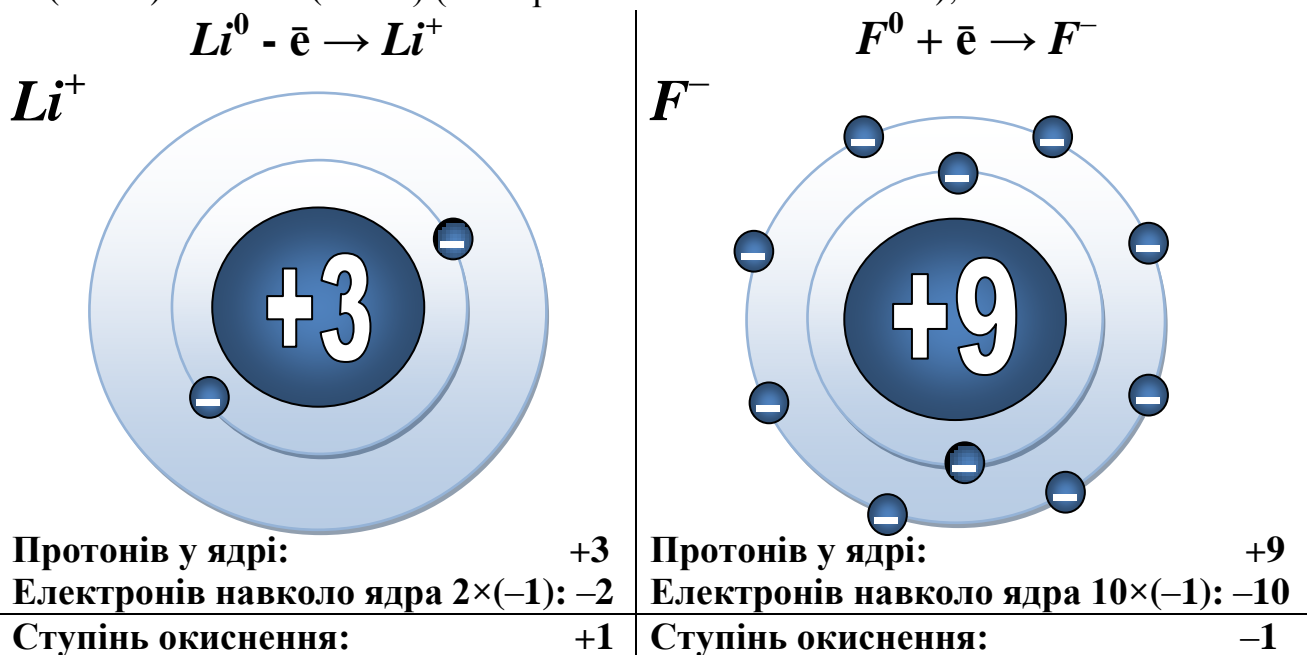


Протонів у ядрі: +9
Електронів навколо ядра $9 \times (-1)$: -9
Ступінь окиснення*: 0

У Літію ($1s^2 2s^1$) є незавершеним останній (другий) енергетичний рівень. На цьому рівні максимально може міститися 8 електронів. Щоб завершити свій останній енергетичний рівень і набути стабільного стану (мати електронну оболонку атома інертного елемента – VIII група, головна підгрупа), Літію

* Електронейтральність атома позначена автором як ступінь окиснення для наочного пояснення цього терміна

легше віддати один електрон, ніж приєднати сім: $Li^0(1s^22s^1) - \bar{e} \rightarrow Li^+(1s^22s^0)$ (електронна оболонка $He\ 1s^2$). Флуору ($1s^22s^7$) для завершення останнього енергетичного рівня не вистачає одного електрона. Йому легше прийняти один електрон, ніж віддати сім для завершення останнього енергетичного рівня: $F^0(1s^22s^7) + \bar{e} \rightarrow F^-(1s^22s^8)$ (електронна оболонка $Ne\ 1s^22s^8$);



Залежно від співвідношення величин електронегативностей атоми можуть мати **позитивний, негативний** або **нульовий** ступені окиснення.

Ступені окиснення елементів у формулах сполук позначаються арабськими цифрами зі знаками «+» або «-» *перед* цифрою, які розміщують верхнім індексом над символом елемента. Крім того, ступені окиснення позначають римськими цифрами в дужках і ставлять їх *після* символів або назв елементів ($Co(III)$, $Mn(II)$, $C(IV)$). Величину та знак ступеня окиснення елемента в сполучі визначають виходячи з таких положень:

1) у нейтральній молекулі алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює нулю, наприклад, у $H_3^+ P^{+5} O_4^{-2}$ сума ступенів окиснення $(+3) + (+5) + (-8) = 0$. У складних іонах сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює заряду іона: у $(S^{+6} O_4^{-2})^{2-}$ сума ступенів окиснення $(+6) + (-8) = -2$;

2) ступінь окиснення Оксигену в сполуках дорівнює -2 крім пероксидів $H_2 O_2$, надпероксидів $K O_2^{-1/2}$; озонідів $K O_3^{-1/3}$; фторидів оксигену $O F_2$;

3) Гідроген в усіх сполуках з неметалами має ступінь окиснення +1. Проте у гідридах металів KH ; CaH_2 ступінь окиснення Гідрогену становить -1;

4) Флуор, як найбільш електронегативний елемент, в усіх сполуках має ступінь окиснення -1;

5) метали в сполуках завжди мають позитивний ступінь окиснення: лужних металів дорівнює +1, лужноземельних, берилію та магнію +2, алюмінію +3;

6) ступені окиснення атомів простих речовин дорівнюють нулю (H_2 ; O_2 ; S_8 ; Cu ; Ni), оскільки величини їх електронегативностей однакові;

7) ступені окиснення простих (одноатомних) іонів дорівнюють їх зарядам, так, ступінь окиснення Феруму в Fe^{3+} становить +3, а Хлору в Cl^- становить -1;

8) максимальний ступінь окиснення називається **вищим ступенем окиснення**. Як правило, він дорівнює номеру групи, в якій знаходиться елемент. Наприклад, Манган знаходиться в VII групі, отже, його вищий ступінь окиснення дорівнює +7, а Станум – у IV, отже, його вищий ступінь окиснення дорівнює +4. Звичайно, є винятки з цього правила. Наприклад, вищий ступінь окиснення *d*-металів VIII групи не співпадає з номером групи, для *d*-металів I групи вищий ступінь окиснення дорівнює +3, вищий ступінь окиснення Оксигену становить +2, а Флуор, як найсильніший окисник, взагалі не має позитивних ступенів окиснення;

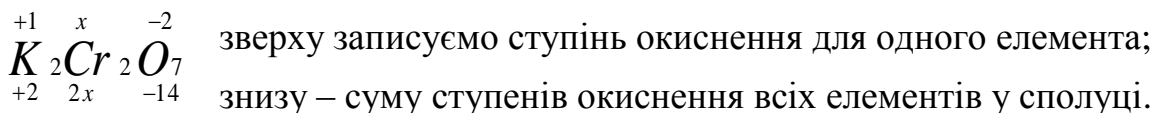
9) мінімальний ступінь окиснення називається **нижчим ступенем окиснення**. Він дорівнює кількості електронів, якої не вистачає атому до завершення зовнішнього електронного рівня (8 відняти номер групи). Наприклад, Нітроген знаходиться в V групі, на зовнішньому електронному рівні містяться 5 електронів, до завершення зовнішнього рівня не вистачає 3-х електронів ($8 - 5 = 3$); отже нижчий ступінь окиснення Нітрогену становить -3;

10) якщо відомий ступінь окиснення одних елементів, то можна визначити ступінь окиснення інших елементів у сполуці. Наприклад, визначимо ступінь окиснення Нітрогену в нітратній кислоті:

$$\begin{array}{ccc} +1 & x & -2 \\ H & N & O_3 \\ +1 & x & -6 \end{array}$$
 зверху записуємо ступінь окиснення для одного елемента;
знизу – суму ступенів окиснення всіх елементів у сполуці (три атоми Оксигену, кожен має ступінь окиснення -2, у сумі -6).

Оскільки молекула електронейтральна, то: $+1 + x + (-6) = 0$, звідки $x +5$;

Визначимо ступінь окиснення Хрому в калій дихроматі:



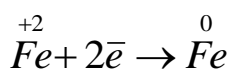
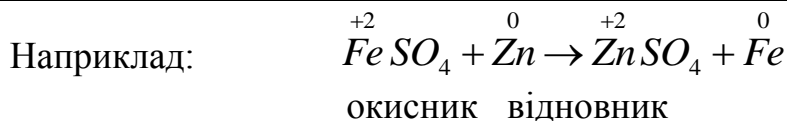
Тоді $+2 + 2x + (-14) = 0$, звідки $2x = +12$; $x = +6$.

1.2.2. Окисники і відновники

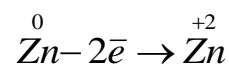
Окисно-відновними називаються процеси, в яких електрони переходять від атомів одного елемента до атомів другого елемента, що приводить до зміни ступенів окиснення цих елементів. Процес віддавання атомом електронів називається **окисненням** (*oxydatio*), а процес приєднання електронів – **відновленням** (*reductio*). Тому окисно-відновні реакції часто називають **редокс-реакціями** (*Red-Ox-реакції*). Процеси відновлення і окиснення відбуваються одночасно: одні сполуки (елементи) відновлюються, інші окиснюються.

Речовини, що містять елемент, який приєднує електрони, тобто відновлюється (при цьому його ступінь окиснення зменшується), називаються **окисниками**. Речовини, що містять елемент, який віддає електрони, тобто окиснюється (при цьому його ступінь окиснення збільшується), називаються **відновниками**.

Кількість електронів, які віддає відновник, завжди дорівнює кількості електронів, які приєднує окисник.



процес відновлення



процес окиснення

До **основних відновників** належать:

- 1) вільні метали (особливо I та II груп);
- 2) водень;
- 3) вуглець (кокс, вугілля), карбон(II) оксид;
- 4) сполуки неметалів з найнижчими ступенями окиснення;
- 5) органічні сполуки: спирти, альдегіди, глюкоза, мурашина та щавлева кислоти;
- 6) сполуки, які мають у своєму складі атоми елементів у проміжних ступенях окиснення;

7) катод при електролізі.

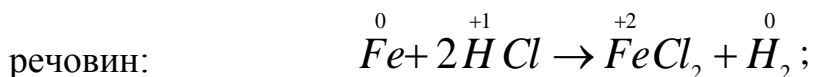
До **основних окисників** відносяться:

- 1) озон O_3 , кисень O_2 , гідроген пероксид H_2O_2 ;
- 2) вільні галогени F_2, Cl_2, Br_2, I_2 ;
- 3) сполуки деяких металів з вищими ступенями окиснення;
- 4) нітратна, концентрована сульфатна кислоти, царська горілка – суміш концентрованої нітратної та хлоридної кислот;
- 5) сполуки галогенів з позитивними ступенями окиснення;
- 6) іони перехідних металів, які знаходяться у вищому ступені окиснення;
- 7) анодні процеси при електролізі.

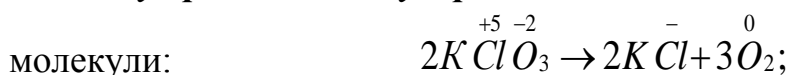
1.2.3. Редокс-реакції

Розрізняють такі типи окисно-відновних реакцій:

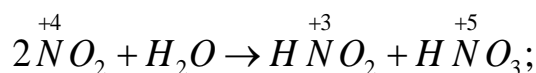
- **міжмолекулярні** – окисник і відновник є елементами молекул різних



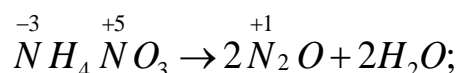
- **внутрішньомолекулярні** – окисник і відновник є елементами однієї



- **диспропорціонування** – один і той самий елемент виступає як окисник і як відновник:



- **репропорціонування** (конпропорціонування) – реакції, в яких із двох різних ступеней окиснення одного и того самого елемента отримується один ступінь окиснення:



Реакції диспропорціонування і репропорціонування іноді об'єднують під загальною назвою *самоокиснення-самовідновлення*.

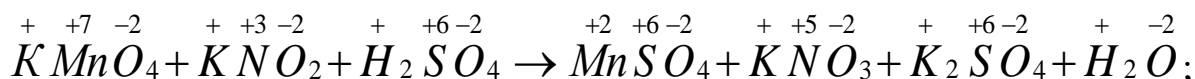
Складання рівнянь окисно-відновних реакцій ґрунтується на умові, що кількість електронів, які беруть участь у процесі відновлення (які віддає відновник), дорівнює кількості електронів, які беруть участь у процесі

окиснення (які приймає окисник). Отже, крім молекулярного балансу атомів окремих елементів, у правій та лівій частинах рівняння необхідно ще зберігати баланс електронів між електронноактивними частинками.

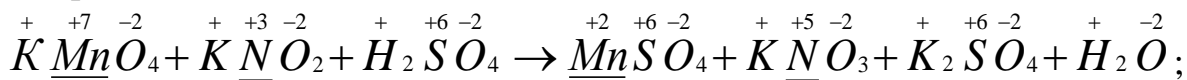
Складаючи рівняння окисно-відновних реакцій, застосовують два методи: *метод електронного балансу* та *іонно-електронний метод* (метод напівреакцій).

Використовуючи *метод електронного балансу*, дотримуються певної послідовності:

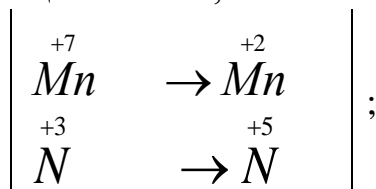
1) записують у молекулярній формі реагуючі речовини, визначають ступені окиснення всіх елементів у сполуках:



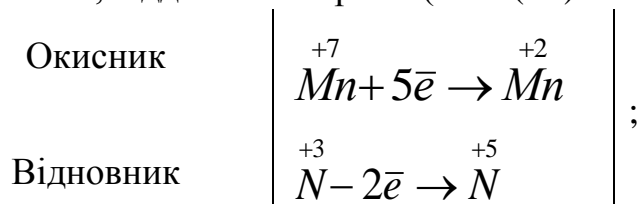
2) визначають, які елементи змінили свої ступені окиснення, і підкреслюють їх:



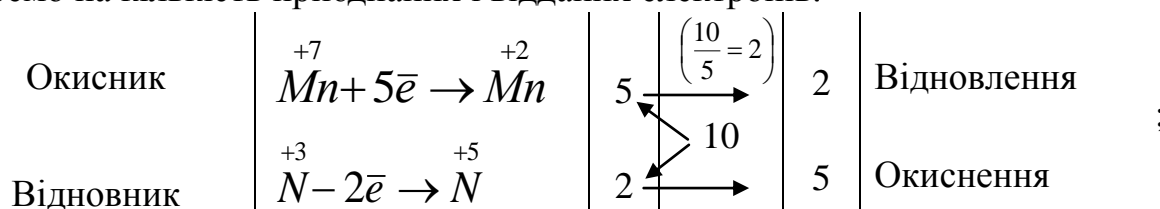
3) далі випишують ці елементи, а також їх ступені окиснення і кількість атомів:



4) визначають кількість приєднаних і відданих електронів, математично віднімаючи ступені окиснення елементів *до* і *після*. Отже, в даному випадку Манган – окисник, приєднує 5 електронів (+7 – (+2) = +5), а Нітроген – відновник, віддає 2 електрони (+3 – (+5) = –2):

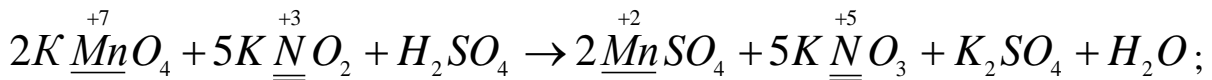


5) тепер необхідно урівняти приєднані і віддані електрони. Для цього знаходять спільний множник (таке мінімальне число, яке націло поділиться на обидва числа – в даному випадку 10 поділиться націло на 5 і 2) і ділять його окремо на кількість приєднаних і відданих електронів:

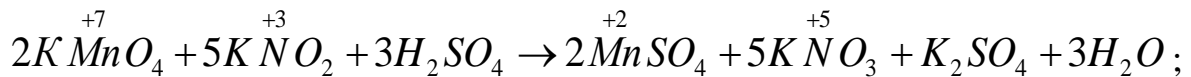


$$\left| \quad \quad \quad \right| \left| \left(\frac{10}{2} = 5 \right) \right| \left| \quad \quad \quad \right|$$

б) у рівнянні реакції спочатку розставляють коефіцієнти біля окисника і відновника:



7) після цього розставляють коефіцієнти біля інших речовин, що беруть участь у реакції. Спочатку знаходять коефіцієнти для всіх катіонів (крім Гідрогену), а потім – для всіх аніонів. Останніми розставляють атоми Гідрогену:



8) баланс атомів Оксигену використовують для перевірки правильності розставлених коефіцієнтів (30=30).

1.2.4. Хімічний еквівалент окисника (відновника)

Хімічним еквівалентом окисника (відновника) називають таку його кількість, яка приєднує (віддає) 1 моль електронів у даній окисно-відновній реакції:

$$E_{\text{ок.}} = \frac{M_{\text{ок.}}}{n} \quad \text{або} \quad E_{\text{від.}} = \frac{M_{\text{від.}}}{n},$$

де $E_{\text{ок.}}$, $E_{\text{від.}}$ – хімічні еквіваленти окисника та відновника відповідно; $M_{\text{ок.}}$, $M_{\text{від.}}$ – молярна маса окисника та відновника відповідно; n – кількість електронів приєднаних (відданих) однією молекулою окисника (відновника).

Хімічний еквівалент окисника (відновника) не є величиною сталою і залежить від даної реакції. Так, $KMnO_4$ в різних середовищах виявляє різну окисну здатність:

1) у кислому середовищі $\overset{+7}{\text{Mn}}\text{O}_4^-$ відновлюється до $\overset{+2}{\text{Mn}}$, тобто приймає 5 електронів; у цьому випадку еквівалент $KMnO_4$ становитиме

$$E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31,6;$$

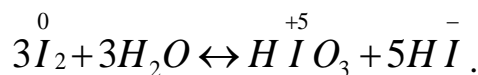
2) у нейтральному середовищі $\overset{+7}{\text{Mn}}\text{O}_4^-$ відновлюється до $\overset{+4}{\text{Mn}}\text{O}_2$, тобто приймає 3 електрона; у такій реакції еквівалент $KMnO_4$ дорівнюватиме

$$E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{3} = \frac{158}{3} = 52,7;$$

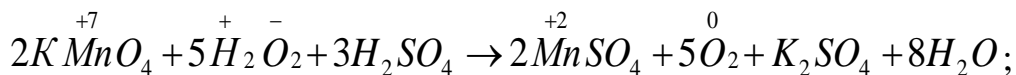
3) у лужному середовищі MnO_4^{+7-} відновлюється до MnO_4^{+6-2} , тобто приймає 1 електрон; отже, в цьому випадку еквівалент $KMnO_4$ буде рівним

$$E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{1} = \frac{158}{1} = 158.$$

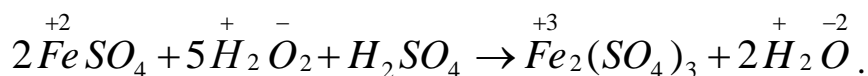
Треба звернути увагу на те, що перебіг редокс-реакцій залежить від середовища (як у наведеному прикладі з $KMnO_4$). Іноді зміна середовища може змінити напрямок реакції на зворотний. У кислому середовищі реакція взаємодії йоду і води відбувається у прямому напрямку, а в лужному – у зворотному:



Перебіг окисно-відновних реакцій для сполук, які мають атоми в проміжних ступенях окиснення залежить також від партнера, тобто сили окисника (відновника). Так, H_2O_2 в реакції з більш сильним окисником $KMnO_4$ виступає як відновник



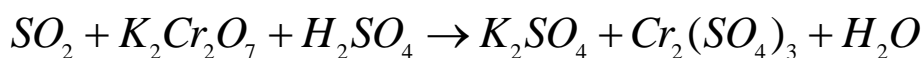
а в реакції з більш сильним відновником $FeSO_4^{+2}$ – як окисник



На напрямок перебігу і швидкість процесів окиснення-відновлення може також впливати температура, концентрація, наявність і природа каталізатора.

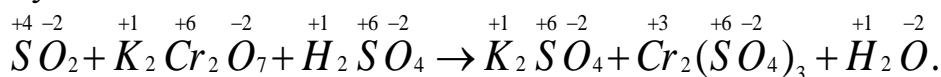
1.3. Задачі

Приклад 1. За допомогою методу електронного балансу визначити коефіцієнти в рівнянні окисно-відновної реакції. Указати процеси окиснення, відновлення; окисник, відновник:

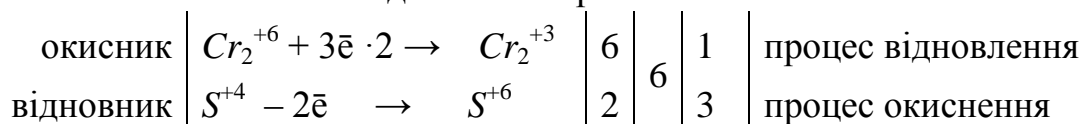


Розв'язок:

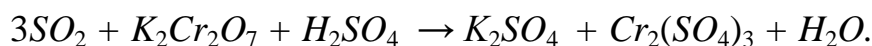
Розставляємо ступені окиснення всіх елементів, виявляємо ті елементи, які змінюють ступінь окиснення:



Складаємо електронний баланс:



Переносимо знайдені коефіцієнти в рівняння, урівнюємо всі інші елементи методом підбору в такому порядку: метали, неметали, водень. За киснем перевіряємо правильність розставлених коефіцієнтів:



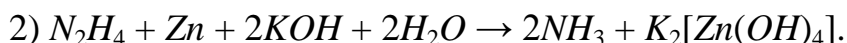
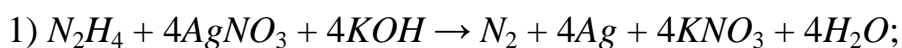
Задачі для самостійного розв'язання

За допомогою методу електронного балансу визначіть коефіцієнти в рівнянні окисно-відновної реакції. Укажіть процеси окиснення, відновлення, а також окисник, відновник:

- 1) $HNO_3 + HCl \rightarrow NOCl + H_2O + Cl_2$;
- 2) $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$;
- 3) $Na_2S + KMnO_4 + H_2O \rightarrow S + MnO_2 + NaOH + KOH$;
- 4) $CrCl_3 + Br_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KBr + KCl + H_2O$;
- 5) $Na_2SO_3 + Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + Na_2SO_4 + H_2O$;
- 6) $BiCl_3 + SnCl_2 + KOH \rightarrow Bi + K_2SnO_3 + KCl + H_2O$;
- 7) $KAsO_2 + Br_2 + KOH \rightarrow K_3AsO_4 + KBr + H_2O$;
- 8) $SnCl_2 + H_2SO_4 + KMnO_4 \rightarrow SnCl_4 + Sn(SO_4)_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$;
- 9) $NH_3 + KMnO_4 + KOH \rightarrow KNO_3 + K_2MnO_4 + H_2O$;
- 10) $K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow KCl + CrCl_3 + Cl_2 + H_2O$.

Запитання для самоконтролю

1. Що таке «ступінь окиснення»? Яким він буває? Як його визначають? Що таке «вищий» і «нижчий» ступені окиснення.
2. Які процеси називаються окисно-відновними? Що таке «окиснення», «відновлення»? Які речовини називаються «окисниками» і «відновниками»?
3. Укажіть, які з наведених процесів є процесами відновлення, а які – окиснення:
 $S \rightarrow SO_4^{2-}$; $S \rightarrow S^{2-}$; $Br_2 \rightarrow 2Br^-$; $V^{2+} \rightarrow VO_3^-$; $Cl^- \rightarrow ClO_3^-$; $IO_3^- \rightarrow I_2$.
4. Перелічіть основні окисники і відновники.
5. Відзначте, в якій з наведених реакцій гідрозин N_2H_4 є окисником, а в якій – відновником. Напишіть процеси окиснення, відновлення.



6. Які бувають типи окисно-відновних реакцій? Наведіть приклади.

7. Поясніть принципи урівнювання окисно-відновних рівнянь методом електронного балансу.

8. Поясніть іонно-електронний метод складання окисно-відновних рівнянь.

9. Що таке «хімічний еквівалент окисника і відновника». Як його розраховують?

10. Від чого залежить перебіг окисно-відновних реакцій?

Лабораторна робота № 1

ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Обладнання та реактиви: штатив з пробірками; сухе пальне, сірники, залізний цвях, мідний дріт, алюмінієва стружка або фольга, вата, лакмусовий папірець, наждачний папір; кристалічні солі $Pb(NO_3)_2$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$; розчини йоду, KOH , $NaOH$, HNO_3 розбавленої та концентрованої, гідроген пероксиду, розчини солей $CuSO_4$, $MnNO_3$, $Cr(NO_3)_3$, $NaNO_3$, свіжоприготовлений розчин Na_2SO_3 .

Дослід 1. Відновлення іонів Купруму металічним залізом

У пробірку налийте 5–10 крапель розчину купрум сульфату і занурте в нього на декілька хвилин залізний цвях, поверхня якого зачищена наждачним папером. Що відбувається? Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

Дослід 2. Відновлення молекул йоду до йодид-іонів натрій сульфідом

Внесіть у пробірку 2–3 краплі розчину йоду і приливайте розчин натрій сульфіді, за необхідності підкисліть розбавленим розчином кислоти. Що відбувається? Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

Дослід 3. Окисні властивості гідроген пероксиду

У пробірку внесіть 1–2 краплі розчину манган нітрату, 1–2 краплі розчину KOH та 1–2 краплі гідроген пероксиду. Нагрійте. Що відбувається? Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

Дослід 4. Окиснення Cr^{3+} гідроген пероксидом

У пробірку внесіть 1–2 краплі розчину $Cr(NO_3)_3$ і по краплям розчин KOH поки осад $Cr(OH)_3$, що спочатку утворився, повністю не розчиниться. Потім прилийте краплю за краплею розчин гідроген пероксиду. Перехід зеленого кольору в жовтий свідчить про появу в розчині іонів CrO_4^{2-} . Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

Дослід 5. Відновлення алюмінієм нітрат-аніонів до амонію

Внесіть у пробірку небагато алюмінієвої стружки або фольги, залийте їх 2–3 мл натрій нітрату, прилийте 20–30 крапель розчину натрій гідроксиду. Пробірку закрийте шматочком вати, на яку покладіть змочений водою червоний лакмусовий папір. Спостерігайте зміну кольору паперу. Складіть рівняння реакції, що відбуваються в пробірці та на папері, урівняйте методом електронного балансу.

Дослід 6. Відновлення міддю концентрованої нітратної кислоти до нітроген(IV) оксиду

(Виконувати у витяжній шафі!) У пробірку внесіть невелику кількість мідного дроту і прилийте 3–5 крапель нітратної кислоти ($\rho = 1,2 \text{ г/мл}$), підігрійте. При цьому утворюється бурий газ – нітроген(IV) оксид. Якщо дослід проводити з кислотою меншої концентрації, то буде утворюватися безбарвний газ – нітроген(II) оксид. Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

Дослід 7. Термічний розклад плюмбум(II) нітрату

(Виконувати у витяжній шафі!) У пробірку покладіть декілька кристалів плюмбум(II) нітрату, нагрійте. Спостерігайте процес внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення з утворенням бурого газу NO_2 . Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

Дослід 8. Внутрішньомолекулярне окиснення і відновлення амоній дихромату $(NH_4)_2Cr_2O_7$

Декілька кристалів амоній дихромату внесіть у суху пробірку і нагрійте до початку реакції розкладу. Зверніть увагу на продукти, що утворилися. Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

2. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

До винаходу динамо-машини, що дала можливість перетворювати механічну роботу в електричну енергію, процеси отримання електричного струму шляхом проведення хімічних реакцій були одними з найважливіших джерел отримання електричного струму. У наш час для цієї мети їх використовують як первинні хімічні джерела електричної енергії ХДЄЄ. Крім гальванічного елемента до ХДЄЄ також відносять акумулятори (вторинні джерела) та паливні елементи. Проте вивчення цих процесів набуло великого значення для всієї електрохімії. Проводячи процес в умовах, коли він є оборотний, можна визначити максимальну роботу хімічної реакції і отримати інші термодинамічні характеристики процесу. Крім того, вивчення цих явищ дає змогу зрозуміти природу однієї з найважливіших форм корозії металів – електрохімічної корозії.

Для отримання електричного струму необхідно провести окисно-відновну реакцію в такій формі, щоб процеси окиснення і відновлення відбувалися окремо (на різних електродах) і в результаті цього електроди переводилися в такі стани, за яких електричні потенціали їх були б різні.

2.1. Подвійний електричний шар

Уявімо собі, що пластинка якого-небудь металу, наприклад міді, опущена у воду. Іони міді в результаті дії сильно полярних молекул води, відриваючись від металу, починають переходити в шар води, що прилягає до поверхні пластинки. Унаслідок цього виникає електростатичне тяжіння між іонами, що перейшли в розчин, і протилежно зарядженою пластинкою металу. Це тяжіння перешкоджає подальшому перебігу процесу переходу іонів металу в розчин, і в системі встановлюється рівновага. Виникає різниця потенціалів між металом і навколишнім водним середовищем. Іони металу концентруються в просторі біля поверхні пластинки (рис. 1,а). Рівновага і в цьому випадку має динамічний характер, тобто розчинення іонів металу, досягнувши рівноваги, не припиняється, але перебігає з такою самою швидкістю, як і зворотний процес – виділення іонів з розчину на поверхні металу.

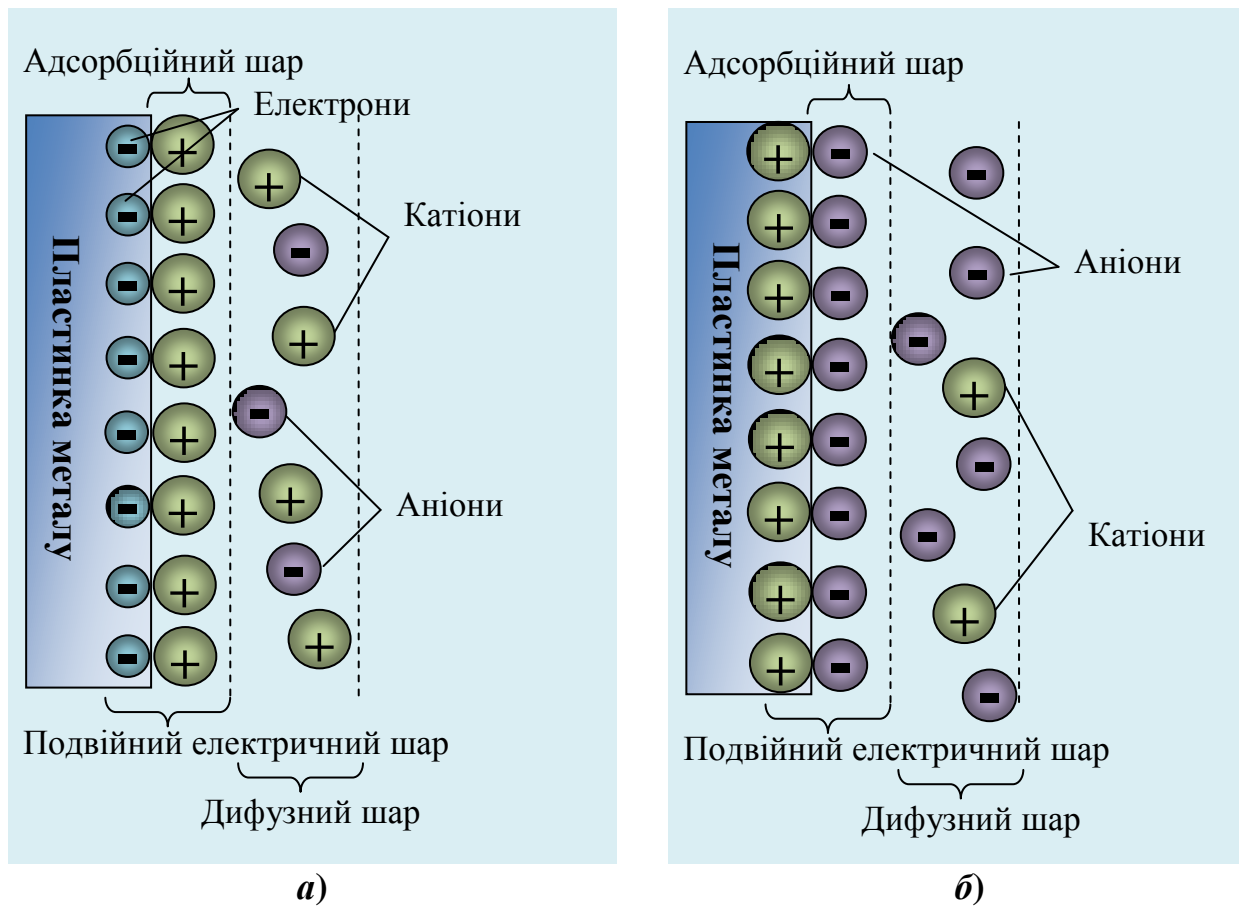


Рис. 1. Виникнення подвійного електричного шару:
 а) – активного металу; б) – малоактивного металу

Подібна взаємодія відбувається при зануренні металу не тільки в чисту воду, а і в розчин. Розглянемо рівновагу між металом і розчином будь-якої солі того самого металу. Підвищення концентрації іонів даного металу в розчині, вочевидь, полегшує процес переходу іонів з розчину в метал, і, отже, рівновага встановиться за іншого потенціалу металу.

Проте не всі метали здатні віддавати катіони у розчинник (розчин), наприклад, залізо. Пластинка заліза у розчині буде віддавати електрони, тобто покриється шаром електронів (рис. 1,б). При цьому метал заряджається негативно, а катіони, що знаходяться в розчині поблизу нього, притягаючись металом, концентруються біля нього, особливо в шарі, що безпосередньо прилягає до поверхні металу. Аніони ж відштовхуються металом, і їх концентрація в розчині поблизу металу буде знижена, особливо в шарі, що безпосередньо прилягає до поверхні металу. У результаті розчин поблизу металу набуває електричного заряду, протилежного за знаком заряду самого металу. Утворюється, як прийнято говорити, **подвійний електричний шар**. Він характеризується різним розподілом іонів різного знаку в поверхневому

шарі розчину і неоднаковим розподілом зарядів у поверхневому шарі металу, пов'язаний з певною різницею потенціалів (стрибком потенціалу) на поверхні розділу метал/розчин. Товщина цього шару в розчині *залежить від концентрації розчину, заряду металу і температури*. Шар у розчині має дифузну будову, тобто надмірна концентрація катіонів та нестача аніонів поступово зменшуються в міру віддалення від поверхні металу, тому що взаємне відштовхування катіонів та їх тепловий рух протидіють підвищенню їх концентрації під дією електричного поля розчину. Цей шар у розчині часто називають **дифузним шаром**.

Якщо метал при зануренні в розчин заряджається позитивно, то в дифузному шарі концентрація катіонів буде знижена, а аніонів – підвищена в порівнянні з концентрацією їх у розчині (рис. 1,б).

Крім зазначених відмінностей у концентраціях аніонів та катіонів, з утворенням подвійного електричного шару можуть відігравати роль і інші ефекти; наприклад, на поверхні електрода можуть адсорбуватися молекули розчинника і іони або молекули розчинених речовин. Необхідно враховувати також, що і катіони, і аніони, взаємодіючи з молекулами води, гідратуються; що електричне поле діє і на молекули води, надає їм певної орієнтації, деформує їх і змінює стан і структуру самої води. Рівновага за цих змін досягається не миттєво, а поступово, особливо за низьких температур.

Таким чином, при зануренні металу у воду або в розчин, що містить іони даного металу, на поверхні розділу метал/розчин утворюється подвійний електричний шар і виникає різниця потенціалів (стрибок потенціалу) між металом і розчином. Величина цієї різниці потенціалів залежить від властивостей металу і розчину, особливо від концентрації іонів даного металу в розчині і від характеру взаємодії між частками в подвійному електричному шарі.

2.2. Гальванічні елементи

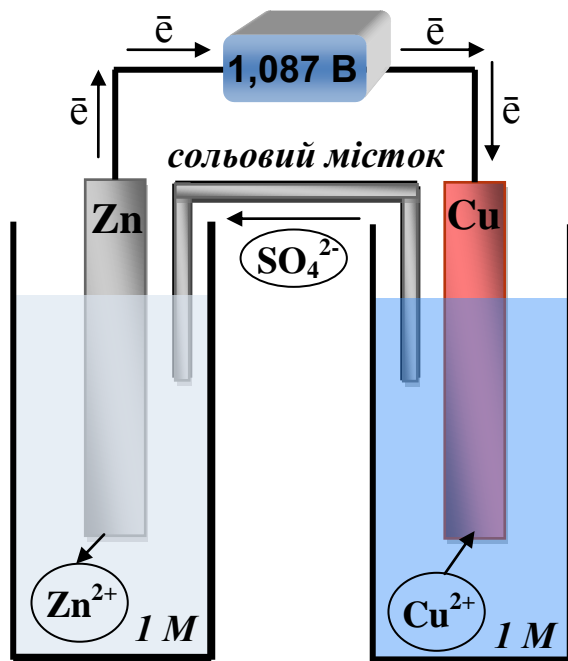


Рис. 2. Схема гальванічного елемента

Розглянемо систему, в якій не один, а два будь-яких метали, наприклад цинк і мідь, у вигляді пластинок занурені в розчини своїх солей і з'єднані між собою через вольтметр, а розчини їх солей з'єднані між собою сольовим містком (рис. 2). Кожен з металів може виділити в розчин певну кількість іонів до встановлення рівноваги його з розчином. Однак цинк має більш високу здатність виділяти іони в розчин, ніж мідь, і тому набуває більш високого негативного

заряду. Пластинки з'єднані дротом, тому різниця потенціалів цих пластинок спричиняє перехід електронів з цинкової пластинки на мідну. Це порушує рівновагу подвійного електричного шару на обох пластинках, і з цинкової пластинки виділиться знову деяке число іонів Zn^{2+} у розчин, а на мідній пластинці розрядиться відповідне число іонів Cu^{2+} . Таким чином, знову виникає різниця в зарядах пластинок, що викликає перехід електронів з цинкової пластинки на мідну і подальший перебіг описаних переходів іонів.

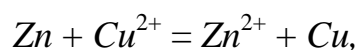
У результаті виникає самовільне протікання процесу, за якого цинкова пластинка буде розчинятися, а на мідній пластинці будуть розряджатися іони Cu^{2+} і виділятися металева мідь. Перехід електронів по дроту від цинкової пластинки до мідної – це електричний струм. Увімкнувши в електричне поле електровимірювальні прилади, цей струм можна кількісно характеризувати. Гальванічний елемент, що ґрунтується на цьому процесі, може слугувати джерелом отримання електричного струму. Такий елемент був запропонований в середині XIX ст. Д.Ф. Даніелем, М.Г. Якобі та ін. Відома велика кількість подібних гальванічних елементів.

Гальванічним елементом називається будь-який пристрій, що дає можливість отримувати електричний струм за рахунок протікання окисно-відновних реакцій.

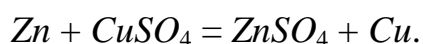
Різниця потенціалів між електродами елемента залежить від умов, в яких вона визначається. Робота, що отримується за ізотермічного проведення будь-якої хімічної реакції, буде найбільшою у тому випадку, коли реакція проводиться в умовах, найближчих до оборотних. Так і електрична робота, що отримується за допомогою гальванічного елемента, буде найбільшою, коли елемент працює в умовах, найбільш близьких до оборотних. У цих умовах різниця потенціалів між електродами елемента максимальна.

Найбільша різниця потенціалів даного елемента (за оборотних умов його роботи) називається його електрорушійною силою і позначається *EPC*. Гальванічним ланцюгом ми будемо називати послідовну сукупність всіх стрибків потенціалу на різних поверхнях розділу даного гальванічного елемента.

В основі будь-якого гальванічного ланцюга лежить окисно-відновна реакція, що проводиться таким чином, щоб на одному з електродів (негативному) відбувалося окиснення (в елементі Якобі – розчинення цинку), а на іншому (позитивному) – відновлення (в елементі Якобі – виділення міді). Так, в основі роботи елемента Якобі знаходиться реакція:



або



Джон Фредерік Даніель,
англійський фізик і хімік



Моріц Герман (Борис Семенович) Якобі, німецький і російський фізик-винахідник

Ця реакція за звичайних умов може протікати самовільно. Із останнього рівняння видно, що металевий цинк витісняє мідь з розчину купрум сульфату. У цьому випадку електрони переходять безпосередньо від атомів Цинку до іонів Купруму. За такої взаємодії процес стає необоротним. Якщо проводити зазначену реакцію в гальванічному елементі, то відбувається розділення процесів окиснення і відновлення, тобто здійснення їх на різних електродах. Окиснення цинку $Zn = Zn^{2+} + 2\bar{e}$ відбувається на негативному електроді, а відновлення $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$ – на позитивному, і в такому випадку процес стає оборотним.

EPC будь-якого здатного до роботи елемента є величиною позитивною. Однак у теорії гальванічних елементів реакції, що відбуваються під час роботи елемента, розглядаються як оборотні реакції, тобто як процеси, які можуть відбуватися і в прямому, і в зворотному напрямках. У зв'язку з цим виникає необхідність вказувати знаки *EPC* гальванічних ланцюгів.

Позитивний знак має *EPC* нормально працюючого (або здатного працювати) елемента, тобто для того напрямку реакції, в якому вона протікає (або може протікати) самовільно. *EPC* гальванічного ланцюга для зворотного напрямку цієї реакції має негативний знак. Він показує, що елемент може працювати, лише тоді, коли реакція здійснюється в протилежному напрямку, і не тільки не може слугувати джерелом роботи гальванічного елемента, але, навпаки, потребує докладання *EPC* ззовні і може здійснюватись шляхом електролізу. При цьому гальванічний елемент буде мати ту саму величину *EPC*, але з протилежним знаком.

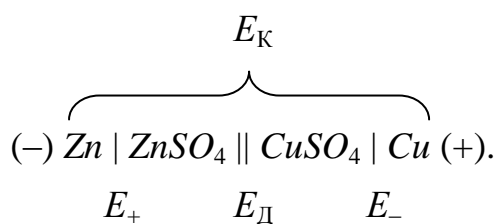
EPC гальванічного елемента, тобто найбільша різниця потенціалів між його електродами, дорівнює алгебраїчній сумі окремих різниць (стрибків) потенціалу, існуючих на поверхнях розділу між різними фазами, що утворюють елемент. Іншими словами, *EPC* дорівнює різниці потенціалів катода і анода

$$E_{PC} = E_K - E_A.$$

Зазначений елемент Якобі складається з двох електродів – мідного і цинкового, опущених відповідно в розчини сульфатів купруму і цинку. Цей ланцюг запишемо у такий спосіб:



Зазвичай прийнято записувати схему гальванічного елемента так, щоб анод (негативний електрод) розташовувався ліворуч, а катод (позитивний електрод) – праворуч. Всі фази, що становлять елемент, записуються підряд в один рядок і відзначаються всі наявні поверхні розділу між ними вертикальними лініями. Подвійною лінією позначають сольовий місток (напівпроникну мембрану). Подібний запис показує, що метали занурені в одномолярні розчини своїх солей. Якщо концентрації розчинів відрізняються від 1 моль/л, то після формули солі у квадратних дужках вказують її, наприклад запис $(-) Zn | ZnSO_4 (0,1 M) || CuSO_4 | Cu (+)$ означає, що концентрація солі цинк сульфату становить 0,1 моль/л, а купрум сульфату – 1 моль/л.



Між двома металами, що з'єднані між собою, виникає контактна різниця потенціалів E_K , яка називається в теорії гальванічних елементів контактним потенціалом; E_D – різниця потенціалів, яка встановлюється на поверхні двох розчинів, що розрізняються за типом розчиненого електроліту або за концентрацією, і називається дифузійною різницею потенціалів або просто дифузійним потенціалом. Різниці потенціалів між електродом і розчином E_+ , E_- ми будемо називати такими різницями потенціалів, які відповідають цим електродам (не плутати з електродними потенціалами металів). Таким чином, електрорушійна сила гальванічного ланцюга дорівнює

$$E = E_+ + E_- + E_D + E_K.$$

Гальванічний елемент працює оборотно за дотримання двох умов:

1) якщо його EPC лише на нескінченно малу величину перевищує прикладену до нього ззовні і протилежно спрямовану EPC (оборотність умов роботи);

2) якщо реакція в елементі може бути повністю обернена в протилежному напрямку, якщо прикласти до нього ззовні протилежно спрямовану EPC , яка лише на нескінченно малу величину перевищує EPC даного елемента (оборотність самого ланцюга, тобто хімічних реакцій, що відбуваються на електродах).

Слід чітко розрізняти необоротність роботи даного елемента, викликану лише умовами роботи елемента (за принципової оборотності самого ланцюга), і необоротність самого ланцюга.

Ланцюг гальванічного елемента Даніеля-Якобі є оборотний, оскільки він задовольняє другій умові. Якщо до нього прикласти протилежно спрямовану EPC , що перевищує EPC елемента, то буде відбуватися електроліз, за якого на лівому електроді буде виділятися цинк з розчину, а на правому – розчиняться мідний електрод, тобто відбуватимуться процеси, що є зворотні до нормальної роботи цього елемента.

Прикладом необоротного ланцюга може бути ланцюг, що відрізняється від розглянутого тим, що обидва електроди занурені в розчин купрум сульфату. У цьому випадку хімічна реакція, що перебігає під час роботи елемента, залишається тією самою, але якщо прикласти ззовні EPC , що перевищує EPC елемента, то на лівому електроді буде виділятися мідь, а не цинк, тобто буде проходити процес, який не є зворотний тому процесу, який відбувається під час роботи елемента.

Як зазначено, гальванічний елемент працює оборотно лише в тому випадку, коли EPC тільки на нескінченно малу величину перевищує протилежно спрямовану EPC , прикладену до нього ззовні. Отже, тільки в таких умовах здійснена ним робота буде дорівнювати максимальній роботі реакції і різниця потенціалів на електродах буде найбільшою. Чим більше реальні умови роботи відрізняються від цього, тим меншою буде EPC елемента і тим більше буде відрізнятися робота, що фактично отримується від нього, від максимальної роботи реакції.

Надалі будуть розглядатися лише оборотні ланцюги і тільки в оборотних умовах роботи елемента.

2.3. Електродні потенціали та EPC гальванічних елементів

Гальванічний елемент складається з двох напівелементів, кожен з яких містить по одному електроду. Із таких напівелементів можна скласти найрізноманітніші гальванічні елементи. У більшості випадків для практичних цілей достатньо мати умовні величини, що характеризують потенціали різних електродів по відношенню до потенціалу будь-якого електрода, обраного за

стандарт. Знаючи ці величини для двох напівелементів, можна визначити *EPC* складеного з них ланцюга.

Нині як електрод порівняння завжди застосовується стандартний водневий електрод (рис. 3), і за умовну величину, що характеризує потенціал розглянутого електрода, приймають *EPC* гальванічного елемента, складеного з цього електрода і водневого електрода. Її називають електродним потенціалом даного електрода (*E*).

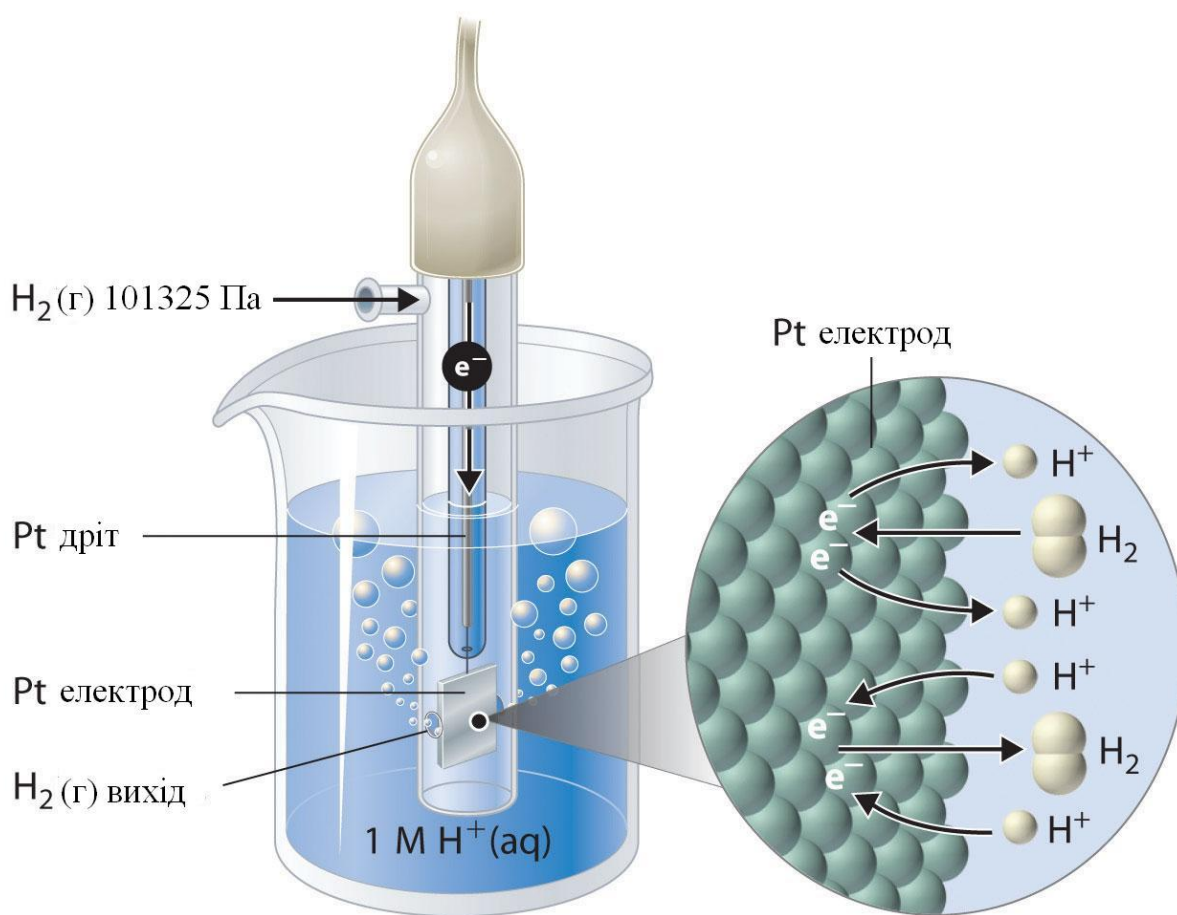


Рис. 3. Стандартний водневий електрод

Прийнято електродному потенціалу надавати знак, однаковий зі знаком його заряду відносно стандартного водневого електрода. Таким чином, електродним потенціалом даного електрода називається величина, що дорівнює його потенціалу відносно стандартного водневого електрода. Електродний потенціал водневого електрода для порівняння з потенціалами інших електродів вважається нульовим за невисоких температур. Цей електрод складається зазвичай з платинованої платинової пластинки (покритої шаром

платинової черні, тобто шаром високодисперсної платини, яку одержують зазвичай електролітичним шляхом безпосередньо на самій пластинці), яка занурена у розчин з іонами Гідрогену і омивається струмом газоподібного водню (рис. 3).

У водневому електроді відбувається реакція



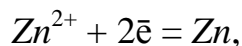
Платина тут відіграє роль тільки інертного провідника і може бути замінена паладієм, іридієм, золотом або деякими іншими металами. Електродний потенціал такого електрода залежить від концентрації іонів водню в розчині, від тиску водню в газовій фазі і від температури:

$$E_H = -\frac{2,303RT}{2F} \cdot \lg P(H_2) + \frac{2,303RT}{F} \cdot \lg a(H^+), \text{ або}$$

$$E_H = -\frac{2,303RT}{F} \cdot \left(\frac{1}{2} \lg P(H_2) - \lg a(H^+) \right) = -\frac{2,303RT}{F} \cdot \left(\frac{1}{2} \lg P(H_2) + pH \right).$$

Як стандартний (нормальний) водневий електрод (для якого електродний потенціал вважається рівним нулю) приймається водневий електрод, який працює в умовах активності іонів водню в розчині $a(H^+) = 1$ і тиску водню в газовій фазі, що дорівнює 760 мм рт.ст. (101,325 кПа), за будь-якої температури. Водневий електрод вельми чутливий до умов роботи. На отримання цілком правильних і відтворюваних результатів впливають також високий ступінь чистоти водню і стан поверхні платини.

Визначимо залежність величини електродного потенціалу E від концентрації іонів у розчині на прикладі цинкового електрода, зануреного в розчин з активністю іонів цинку $a(Zn^{2+}) = 1$ (рис. 4). Розглянемо гальванічний ланцюг з двох напівелементів стандартного водневого електрода і цинкового електрода. Під час роботи елемента на цинковому електроді відбувається реакція



а на водневому електроді – $H_2 - 2\bar{e} = 2H^+$.

Отже, цинковий електрод заряджається негативно.

У сумарній формі реакція, що здійснюється під час роботи цього елемента, виражається рівнянням $Zn^{2+} + H_2 = Zn + 2H^+$.

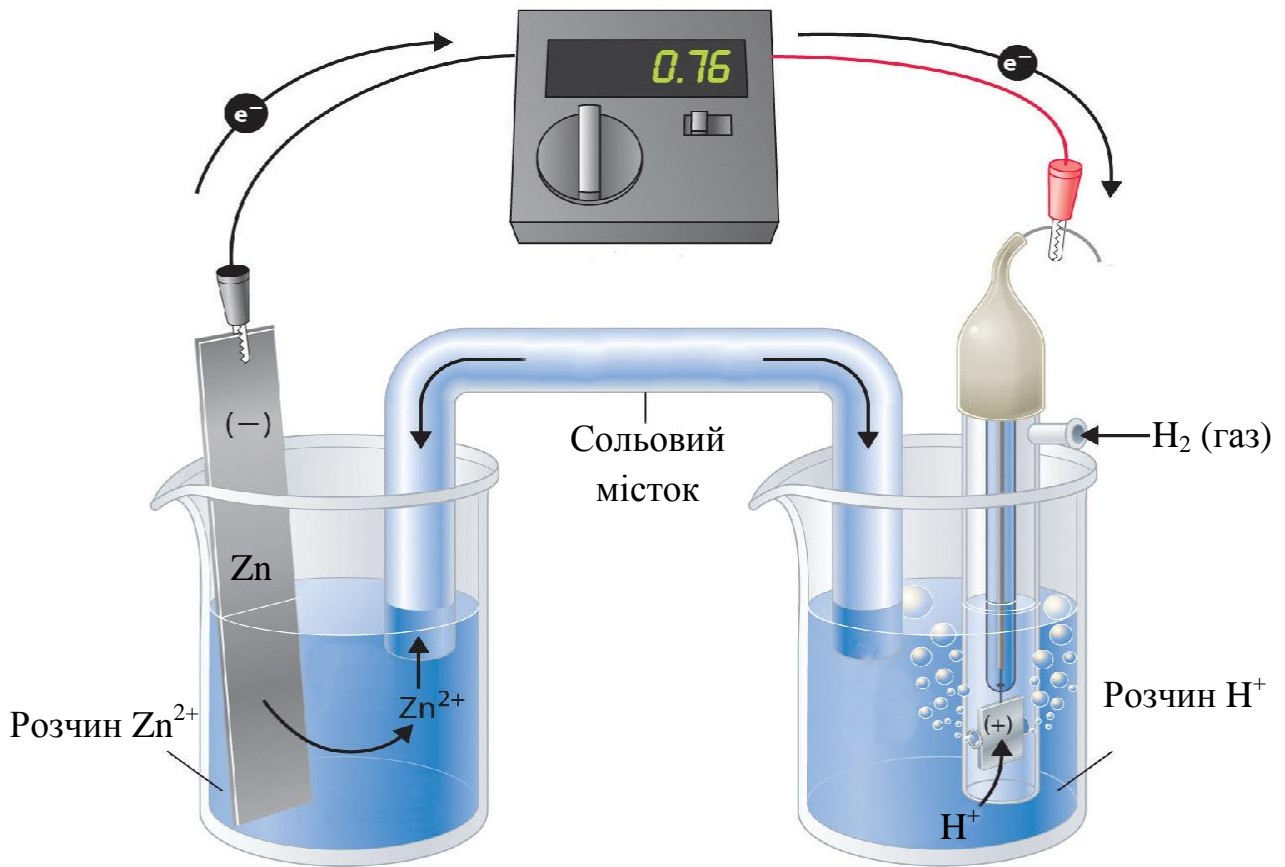


Рис. 4. Гальванічний елемент, складений із стандартного водневого і цинкового електродів

Електродний потенціал цинкового електрода дорівнює E_{PC} цього елемента. Знак електродного потенціалу в загальному випадку залежить від співвідношення концентрацій (точніше – активностей) іонів у розчині. Електродний потенціал позитивний, якщо ці концентрації такі, що реакція в даних умовах може самовільно протікати в прямому напрямку. У протилежному випадку електродний потенціал негативний. Реакція $Zn^{2+} + H_2 = Zn + 2H^+$ відповідає останньому випадку. У межах концентрацій, доступних у звичайних умовах, вона може протікати самовільно тільки у зворотному напрямку. Відповідно до цього електродний потенціал цинку у звичайних умовах негативний. Тому, враховуючи, що активності металевого цинку та іонів водню в нормальному водневому електроді дорівнюють одиниці: $a(Zn^{2+})=a(H^+)=1$, то залежність електродного потенціалу цинкового електрода від активності іонів цинку в розчині визначається рівнянням

$$E_{Zn/Zn^{2+}} = E_{Zn/Zn^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a(Zn^{2+}),$$

де E^0 – електродний потенціал цинку при активності іонів його в розчині 1 моль/л називається стандартним потенціалом металу і є його характерною константою за даної температури. Можна натуральний логарифм замінити на десятковий

$$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{2,303RT}{2F} \cdot \lg a(\text{Zn}^{2+}).$$

Для досить розбавлених розчинів активність у цьому рівнянні можна замінити концентрацією. У загальному вигляді залежність потенціалу металу від концентрації його катіонів у розчині виражається рівнянням:

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 + \frac{2,303RT}{nF} \cdot \lg C(\text{Me}^{n+}).$$

Наведе рівняння називають **рівнянням Нернста**.

Якщо вимірювання потенціалу проводять при 25°C, то рівняння Нернста можна представити у вигляді:

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 + \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 298}{n \cdot 96484} \cdot \lg C(\text{Me}^{n+}), \text{ або}$$

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C(\text{Me}^{n+}).$$

Стандартні електродні потенціали при 25°C для деяких металів наведено в табл. 1. Слід звернути увагу на те, що нормальний електродний потенціал залежить не тільки від виду металу, але і від заряду його іонів у розчині.

Згідно з прийнятою системою знаків, негативний стандартний потенціал належить тим електродам, які відносно стандартного водневого електрода заряджаються негативно, тобто під час роботи відповідного елемента іони металу цього електрода переходять з електрода в розчин. Отже, перехід іонів металу з розчину на даний електрод вимагає прикладення зовні електрорушійної сили, що перевищує стандартний потенціал цього електрода, тобто може здійснюватися тільки шляхом електролізу. І навпаки, позитивний нормальний потенціал означає, що відносно стандартного водневого електрода



Вальтер Герман Нернст – німецький хімік, лауреат Нобелівської премії

даний електрод заряджається позитивно, тобто під час роботи елемента іони металу переходять з розчину на електрод.

Таблиця 1. *Стандартні електродні потенціали металів E^0 (за 25 °C)*

Метал	Електрод (ОФ/ВФ)	E^0 , В	Метал	Електрод (ОФ/ВФ)	E^0 , В
Li	Li ⁺ /Li	-3,045	Co	Co ²⁺ /Co	-0,277
Rb	Rb ⁺ /Rb	-2,925	Ni	Ni ²⁺ /Ni	-0,250
K	K ⁺ /K	-2,924	Mo	Mo ³⁺ /Mo	-0,200
Cs	Cs ⁺ /Cs	-2,923	Sn	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Ba	Ba ²⁺ /Ba	-2,906	Pb	Pb ²⁺ /Pb	-0,126
Sr	Sr ²⁺ /Sr	-2,888	W	W ³⁺ /W	-0,105
Ca	Ca ²⁺ /Ca	-2,866	H ₂	2H ⁺ /H ₂	-0,000
Na	Na ⁺ /Na	-2,714	Sb	Sb ³⁺ /Sb	+0,200
La	La ³⁺ /La	-2,372	Bi	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Mg	Mg ²⁺ /Mg	-2,363	Cu	Cu ²⁺ /Cu	+0,337
Be	Be ²⁺ /Be	-1,847	Cu	Cu ⁺ /Cu	+0,520
Al	Al ³⁺ /Al	-1,663	Hg	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,789
Ti	Ti ²⁺ /Ti	-1,630	Ag	Ag ⁺ /Ag	+0,799
Mn	Mn ²⁺ /Mn	-1,179	Pd	Pd ²⁺ /Pd	+0,830
Zn	Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Hg	Hg ²⁺ /Hg	+0,850
Cr	Cr ³⁺ /Cr	-0,744	Pt	Pt ²⁺ /Pt	+1,188
Fe	Fe ²⁺ /Fe	-0,440	Au	Au ³⁺ /Au	+1,498
Cd	Cd ²⁺ /Cd	-0,403	Au	Au ⁺ /Au	+1,692
Tl	Tl ⁺ /Tl	-0,340	ОФ – окиснена; ВФ – відновлена форми		

Знаючи нормальні електродні потенціали E^0 , неважко, користуючись рівнянням Нернста, розрахувати і електродні потенціали даного металу в розчинах будь-яких концентрацій, якщо для них відома активність електроліту в розчині або розчин настільки розбавлений, що можна користуватися концентраціями замість активностей. E_{PC} будь-якого елемента, якщо нехтувати дифузійним потенціалом, легко визначається як різниця електродних потенціалів:

$$E_{PC} = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \cdot \ln C_1 - \left(E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \cdot \ln C_2 \right) \text{ або}$$

$$EPC = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{F} \left(\frac{\ln C_1}{n_1} - \frac{\ln C_2}{n_2} \right) = E^0 + \frac{RT}{F} \left(\frac{\ln C_1}{n_1} - \frac{\ln C_2}{n_2} \right)$$

де $E^0 = E_1^0 - E_2^0$ і є EPC елемента за концентрацій (активностей) іонів у розчинах, рівних одиниці, називається стандартною EPC даного елемента.

Для гальванічного елемента Даніеля-Якобі (рис. 1)



значення стандартних електродних потенціалів дорівнюють

$$E_{Cu/Cu^{2+}}^0 = 0,337 \text{ В}, \quad E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,763 \text{ В}.$$

Тоді стандартна EPC даного елемента становитиме

$$E^0 = E_{Cu/Cu^{2+}}^0 - E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = 0,337 - (-0,763) = 0,337 + 0,763 = 1,1 \text{ В}.$$

Експериментальне значення $E^0 = 1,087 \text{ В}$ (рис. 1) відрізняється від розрахованого на $0,013 \text{ В}$ внаслідок того, що нами не врахований дифузійний потенціал.

Якщо відомі EPC двох ланцюгів з одним однаковим електродом, то різниця їх (або сума, залежно від знаку) дає EPC ланцюга, складеного з двох інших електродів цих ланцюгів. Розглянемо, наприклад, два ланцюги:

- 1) $(-) Zn | ZnSO_4 || CuSO_4 | Cu (+)$, $E_1^0 = E_{Cu/Cu^{2+}}^0 - E_{Zn/Zn^{2+}}^0$;
- 2) $(-) Cd | CdSO_4 || CuSO_4 | Cu (+)$, $E_2^0 = E_{Cu/Cu^{2+}}^0 - E_{Cd/Cd^{2+}}^0$.

Тоді можна визначити EPC ланцюга:

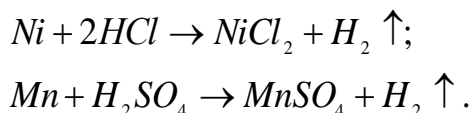
$$3) \quad (-) Zn | ZnSO_4 || CdSO_4 | Cd (+)$$

$$E_3^0 = E_1^0 - E_2^0 = E_{Cu/Cu^{2+}}^0 - E_{Zn/Zn^{2+}}^0 - (E_{Cu/Cu^{2+}}^0 - E_{Cd/Cd^{2+}}^0) = E_{Cd/Cd^{2+}}^0 - E_{Zn/Zn^{2+}}^0.$$

Якщо значення стандартних електродних потенціалів металів розташувати в порядку збільшення їх алгебраїчної величини, то утвориться **ряд стандартних електродних потенціалів**, або **електрохімічний ряд напруг металів** (ряд активності металів):

Li, Rb, K, Cs, Ba, Ca, Na, La, Mg, Be, Al, Ti, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Tl, Co, Ni, Mo, Sn,
Pb, W, H₂, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Метали, які стоять у ряді напруг вище за водень, витискують його з розчинів кислот, наприклад:



У верхній частині табл. 1 (лівий край ряду напруг) розміщені лужні та лужноземельні метали, які є сильними відновниками і дуже активні. Отже, чим менша алгебраїчно величина E^0 металу, тим вищі його хімічна активність і відновна здатність.

Метали, які мають менше алгебраїчне значення E^0 , витискують із солей метали, які мають більше алгебраїчне значення стандартного електродного потенціалу. Тому легко відбуваються реакції витіснення, наприклад цинком свинцю, міді та інших малоактивних металів із розчинів їхніх солей. Навпаки, хімічна активність іонів металів зростає в ряді напруг зліва направо (зверху вниз). Отже, іони лужних і лужноземельних металів відновлюються гірше, ніж іони металів, що стоять після водню. У такому самому напрямку зростають окисні властивості іонів металів. Так, іони Pt^{2+} , Au^+ , Au^{3+} є сильні окисники і легко відновлюються до простих речовин – вільних металів.

Якщо енергія сольватації іонів металу в різних розчинниках неоднакова, то величина стандартного електродного потенціалу має значною мірою залежати від природи розчинника, зокрема його сольватуючої дії. Було показано, що в деяких випадках хімічна природа розчинника впливає на величину E^0 металу не менше, ніж природа самого електрода. Навіть для більшості металів значення E^0 у метанолі та етанолі (які за хімічною природою близькі до води) і у воді не збігаються. Бувають випадки, коли метали в ряді напруг міняються місцями. Так, в ацетонітрилі CH_3CN у ряді напруг мідь стоїть до водню, активніша за свинець і витискує водень з кислот-неокисників. Це пояснюється тим, що іони Купруму сольватуються молекулами ацетонітрилу сильніше, ніж іони Плюмбуму.

2.4. Типи електродів

Перейдемо до розгляду деяких типів і видів електродів та ланцюгів, попередньо ознайомившись з їх класифікацією і номенклатурою.

Всі електроди, з якими ми зустрічалися раніше, працювали на основі обміну катіонами між електродом і розчином. Такі електроди називаються *електродами, оборотними відносно катіона*. Поряд з ними існують і *електроди, оборотні щодо аніона* (наприклад, Cl^- , Br^-).

Електроди, оборотні відносно аніона, можуть бути різних видів. Для всіх них залежність електродного потенціалу від активності аніона в розчині виражається рівнянням

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln a.$$

Дане рівняння є аналогічне до рівняння Нернста, але відрізняється від нього знаком після E^0 тому, що утворення негативних іонів (Cl^- , Br^- і т.д.) з нейтральних атомів є процесом відновлення їх, а не окиснення, як у випадку утворення позитивних іонів. Існують газові електроди (кисневі, хлорні, бромні), які за принципом дії подібні водневому електроду, але працюють оборотно відносно відповідних аніонів, а не катіонів. Однак набагато стійкішими в роботі і точнішими є електроди другого роду.

Розрізняють електроди першого і другого роду. **Електрод першого роду** – це простий металевий електрод, занурений в розчин, що містить однойменний з ним іон (наприклад, срібло в розчині аргентум нітрату). Рівноважний потенціал цього електроду є функцією концентрації катіону електродного металу в розчині. **Електродами другого роду** називають системи, в яких метал електрода (наприклад, Ag) покритий малорозчинною сіллю цього металу ($AgCl$) і знаходиться в розчині, що містить добре розчинний електроліт з тими самими аніонами.

Існують також електроди, що не обмінюються з розчином ні катіонами, ні аніонами, а тільки забезпечують підведення і відведення електронів для окисно-відновної реакції, що перебігає в розчині між розчиненими речовинами. Такі електроди називаються **окисно-відновними** або **редокс-електродами**.

Елементи, складені з двох електродів того чи іншого із зазначених видів, працюють за рахунок здійснення хімічних реакцій. Тому їх часто об'єднують загальною назвою **хімічні**.

Незалежно від розглянутих ознак своєрідну групу становлять **газові** електроди. У них провідник з інертного матеріалу (платина, графіт та ін.) У безперервний спосіб насичується газом, який вступає в обмін іонами з розчином. Газові електроди можуть, бути електродами, оборотними відносно катіона (водневий електрод) або оборотними щодо аніона (кисневий та ін. електроди).

За умови вірної роботи водневий електрод дає дуже точні результати, відтворювані до 0,00001 В. Але чутливість його до умов процесу значно ускладнює роботу з ним. Тому зазвичай користуються іншими електродами, для яких потенціал відносно нормального водневого електрода добре відомий і які не дуже примхливі в роботі. Вимірюючи потенціал відносно такого електрода, легко розрахувати необхідний потенціал відносно нормального водневого електрода тим самим шляхом, який був застосований у процесі отримання співвідношення розрахунку *ЕРС* двох гальванічних ланцюгів з одним однаковим електродом (підрозділ 2.3, стор. 27). Найважливішим із таких електродів є каломельний електрод.

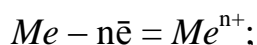
Концентраційний гальванічний елемент. Існують також елементи, робота яких обумовлюється лише різницею в концентрації електроліту в різних зонах розчину (за однакового матеріалу електродів) або відмінністю в концентрації самих електродів, занурених в один і той самий розчин. Такі елементи називаються *концентраційними*. Струм у таких електродах отримується внаслідок вирівнювання концентрацій між різними зонами розчину або різними електродами.

Концентраційний гальванічний елемент складається з однакових електродів, занурених у розчини одного і того самого електроліту (солі цього металу) з різною концентрацією. Схема концентраційного гальванічного елемента така: (I) $Me | Me^{n+}, C_1(Me^{n+}) || Me^{n+}, C_2(Me^{n+}) | Me$ (II);

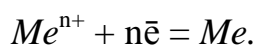
$$\text{де } C_1(Me^{n+}) < C_2(Me^{n+}).$$

Аналізуючи рівняння Нернста, можна зробити висновок, що анодом (електродом з меншим потенціалом) є електрод, який знаходиться в розчині солі з меншою концентрацією іонів Me^{n+} . Оскільки $C_1(Me^{n+}) < C_2(Me^{n+})$, то $E(I) < E(II)$. Отже, електрод (I) є анодом, електрод (II) – катодом.

Анодний процес – окиснення атомів металу електрода (I):



катодний процес – відновлення іонів Me^{n+} на поверхні електрода (II):



Електрорушійна сила концентраційного гальванічного елемента:

$$\Delta E = E_K - E_A = E(II) - E(I) =$$

$$\left(E_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_2(Me^{n+}) \right) - \left(E_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_1(Me^{n+}) \right) =$$

$$\frac{0,059}{n} \cdot \lg C_2(Me^{n+}) - \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_1(Me^{n+}) = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_2(Me^{n+})}{C_1(Me^{n+})}$$

Каломельний електрод. Розглянемо насичений каломельний електрод (НКЕ). Термін «насичений» відноситься до концентрації калій хлориду. При 25 °С потенціал електрода дорівнює 0,242 В відносно стандартного водневого електрода. На рис. 5 наведено схему НКЕ.



Рис. 5. Конструкція насиченого каломельного електрода

НКЕ містить ртуть, тверду Hg_2Cl_2 (каломель) і твердий KCl , змочений насиченим розчином KCl . Суміш контактує з насиченим розчином KCl , що містить трохи твердого KCl для підтримки концентрації розчину. Для забезпечення контакту зі ртуттю в пасту занурюють платиновий електрод, забезпечений свинцевим токовідводом, через який його приєднують до приладу

для вимірювання потенціалу. Контакт між розчином KCl і аналізованим розчином здійснюється за допомогою рідинного сполучення. Зазвичай це азбестова або пориста скляна пробка, просочена насиченим розчином KCl . У нижній частині електрода знаходиться пробка з пористої кераміки або азбестового волокна, що виконує роль рідинного сполучення і запобігає витіканню помітних кількостей насиченого розчину калій хлориду. Ртутний контакт має невелику площу, тому перебіг тільки слабких струмів не викликає помітної зміни потенціалу.

Хлоридсрібний електрод (рис. 6) належить до типу електродів метал-сіль металу. Завдяки стабільності потенціалу і простоті конструкції є одним з електродів порівняння, що часто використовуються в лабораторній практиці.



Рис. 6. Конструкція хлоридсрібного електрода

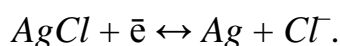
У скляній трубці, що має сольовий місток, запаяний срібний дріт, покритий осадом аргентум хлориду. Такий осад на срібній дротині можна отримати, наприклад, за електролітичного окиснення срібла в розчині, що

містить хлорид-іони. Оскільки срібний дріт під час занурення у розчин, що містить хлорид-іони, моментально покривається тонким шаром аргентум хлориду, то попередньої підготовки електрода зазвичай не потрібно. Внутрішнім розчином електрода порівняння слугує зазвичай насичений розчин KCl , який, повільно проникаючи через рідинне сполучення, забезпечує контакт електроду з розчином. Скляна трубка електрода має отвір для того, щоб доливати або замінити внутрішній розчин KCl (насичений).

У загальному вигляді схему електродів типу метал-сіль металу можна представити в такий спосіб: $M | MX | X^{n-}$,

де MX – малорозчинна сіль. Для електрода срібло-аргентум хлорид (хлоридсрібного): $Ag | AgCl (тв.) | Cl^-$,

де (тв.) – позначення для малорозчинної сполуки. Вертикальною лінією позначають границю розділу двох різних твердих фаз або твердої фази і розчину. Для відповідної напівреакції



Потенціал електроду розраховують за формулою:

$$E = E_{AgCl/Ag}^0 - \frac{2,303RT}{F} \lg \alpha(Cl^-).$$

За $25\text{ }^\circ C$ потенціал насиченого хлоридсрібного електрода становить $0,22234\text{ В}$. Значення стандартних потенціалів хлоридсрібного електрода залежить від температури:

$t, \text{ }^\circ C$	$E^0, \text{ В}$	$t, \text{ }^\circ C$	$E^0, \text{ В}$	$t, \text{ }^\circ C$	$E^0, \text{ В}$
0	0,23655	40	0,21208	95	0,16511
5	0,23413	45	0,20835	125	0,1330
10	0,23142	50	0,20449	150	0,1032
15	0,22857	55	0,20056	175	0,0708
20	0,22557	60	0,19649	200	0,0348
25	0,22234	70	0,18782	225	-0,0051
30	0,21904	80	0,17873	250	-0,054
35	0,21565	90	0,16952	275	-0,090

Хлоридсрібний електрод придатний і для вимірювання активності (концентрації) хлорид-іонів у розчині. Підкреслимо, що зі збільшенням активності хлорид-іонів потенціал зменшується. Це справедливо для будь-якого електрода, придатного для визначення аніонів.

Сольовий місток. Зазвичай сольовий місток заповнюють 3 %-вим розчином агар-агару в насиченому розчині калій хлориду. Готують його додаванням 100 мл холодної води до 3 г гранульованого агар-агару і нагрівають розчин на водяній бані до отримання гомогенної суміші. Потім додають 25 г твердого KCl і перемішують до розчинення. Охолоджуючи, отримують гель. Існують різні способи створення рідинного сполучення або сольового містка, що використовуються в конструкціях електродів: скляні трубки зі шліфами, скляні пробки з упаяними в них азбестовими волокнами, пористі скляні або керамічні пробки, тонкі капіляри.

2.5 Задачі

Приклад 1. Скласти схему гальванічного елемента, в якому *талій* буде катодом. Написати рівняння електродних реакцій, які відбуваються під час роботи цього елемента, розрахувати EPC , враховуючи, що концентрація солі *металу* дорівнює $C = 0,001$ моль/л.

Дано:

Tl – катод

$$E_{Tl^+/Tl}^0 = -0,34 \text{ В}$$

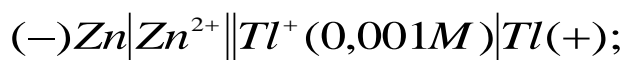
$$C_{Tl^+} = 0,001 \text{ моль/л}$$

EPC – ?

Розв'язок.

Для того, щоб талій був катодом, необхідно вибрати для гальванічного елемента другий метал з меншим значенням електродного потенціалу. У **таблиці 1, стор. 26** це усі метали, що знаходяться вище за талій (у ряді напруг – лівіше). Нехай це буде цинк.

Схема даного гальванічного елемента:



анод: $Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$, окиснення;

катод: $Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$, відновлення.

Концентрація солі цинку не вказана в умові задачі, тоді вважатимемо, що вона дорівнює 1 моль/л. Отже, потенціал цинкового електрода буде дорівнювати стандартному

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В.}$$

Оскільки концентрація солі талію не дорівнює 1 моль/л, то його потенціал розраховуємо за формулою (заряд іона талію +1, тому $n=1$)

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C = -0,34 + \frac{0,059}{1} \lg 0,001 = -0,34 + 0,059 \cdot (-3) = -0,517 \text{ В.}$$

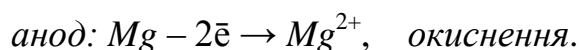
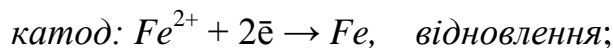
Розраховуємо EPC гальванічного елемента:

$$EPC = E_{\text{кат.}} - E_{\text{ан.}} = -0,517 - (-0,763) = 0,246 \text{ В.}$$

Приклад 2. Запишіть реакції анодного та катодного процесів, обчисліть EPC залізо-магнієвого гальванічного елемента.

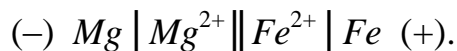
Розв'язок.

Оскільки стандартний електродний потенціал заліза є більшим, ніж потенціал магнію, то на катоді буде відновлюватися залізо, а на аноді – окиснюватися магній:



$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440 \text{ В}; \quad E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,370 \text{ В.}$$

Схема гальванічного елемента:



Для розрахунку EPC від значення стандартного електродного потенціалу катода віднімаємо значення стандартного електродного потенціалу анода:

$$EPC = E_{\text{кат.}} - E_{\text{ан.}} = -0,440 - (-2,370) = 1,93 \text{ В.}$$

Приклад 3. Складіть схему, напишіть рівняння електродних процесів та обчисліть EPC гальванічного елемента, складеного з нікелевого та залізного електродів, занурених у 0,1 М розчини їх солей.

Розв'язок.

Оскільки стандартний електродний потенціал нікелю є більшим, ніж потенціал заліза, то на катоді буде відновлюватися нікель, а на аноді – окиснюватися залізо:

катод: $Ni^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Ni$ відновлення;

анод: $Fe - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$ окиснення.

$$E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,250 \text{ В}; E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,440 \text{ В}.$$

Схема гальванічного елемента:



Для розрахунку EPC від значення стандартного електродного потенціалу катода віднімаємо значення стандартного електродного потенціалу анода:

$$EPC = E_{кат.} - E_{ан.} = -0,250 - (-0,440) = 0,19 \text{ В}$$

Задачі для самостійного розв'язання

1. Наскільки зміниться потенціал свинцевого електрода, якщо розчин солі плюмбуму(II), в який він занурений, розбавити в 1000 разів?

2. Скласти схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких залізо було б катодом, а в іншому – анодом. Написати відповідні рівняння реакцій, які відбуваються під час роботи цих елементів.

3. Гальванічний елемент складається з металічного цинку, зануреного в 0,01 М розчин цинк нітрату, і металічного свинцю, зануреного в 0,1 М розчин плюмбум(II) нітрату. Скласти схему цього елемента, розрахувати EPC .

4. Наскільки зміниться потенціал цинкового електрода, якщо розчин солі цинку, в який він занурений, розбавити в 10 разів?

5. EPC елемента, що складається з мідного та свинцевого електродів, занурених у 1 М розчини солей цих металів, становить 0,47 В. Чи зміниться EPC , якщо взяти 0,001 М розчини? Відповідь обґрунтувати розрахунками.

6. Розрахувати електродні потенціали магнію в розчині його солі, якщо концентрація іонів Mg^{2+} становить 0,01; 0,001 та 0,0001 моль/л.

7. Який з металів олово чи кобальт буде повніше взаємодіяти з розбавленою хлоридною кислотою? Написати відповідні рівняння реакцій. Відповідь мотивувати розрахунками EPC .

8. Для протравлення насіння застосовують сулему ($HgCl_2$). Чи можна для приготування її розчинів використовувати залізний посуд? Відповідь мотивувати розрахунком *EPC*.

9. Визначити напрямок переміщення електронів у зовнішньому колі та *EPC* гальванічного елемента: $Ag|AgNO_3(0,001M)||0,1M)AgNO_3|Ag$.

10. Гальванічний елемент складається з металічного цинку, зануреного в $0,1M$ розчин цинк нітрату, і металічного свинцю, зануреного в $0,01M$ розчин плюмбум(II) нітрату. Скласти схему цього елемента, розрахувати *EPC*.

Запитання для самоконтролю

1. Що таке гальванічний елемент? Яка головна умова отримання електричного струму?

2. Поясніть механізм виникнення подвійного електричного шару на межі метал – розчин. Що впливає на його будову і заряд?

3. Складіть гальванічний елемент з міді і цинку та розчинів їх солей. Поясніть реакції, що виникають при цьому.

4. Що таке електрорушійна сила (*EPC*), від чого вона залежить? Як розрахувати *EPC* гальванічного елемента? Який знак має *EPC*?

5. Як записують схеми гальванічних елементів? Поясніть на конкретному прикладі.

6. Як вимірюють електродні потенціали металів? Опишіть будову та принцип роботи стандартного водневого електрода. Яке значення потенціалу має водневий електрод і від чого він залежить?

7. Як розрахувати потенціал металу, якщо умови його вимірювання відрізняються від стандартних або концентрація розчину не дорівнює 1 моль/л ? Що таке електрохімічний ряд напруг? Як змінюються властивості металів та їх іонів у ряді напруг?

8. Які типи електродів Ви знаєте? Що таке концентраційний електрод і концентраційний гальванічний елемент?

9. Які електроди називають електродами першого і другого роду? Поясніть будову і принцип роботи каломельного електрода?

10. Яку конструкцію має хлоридсрібний електрод? Де він застосовується? Поясніть принцип його роботи, вкажіть переваги і недоліки його використання.

Лабораторна робота № 2

ГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ ДАНІЕЛЯ-ЯКОБІ

Обладнання та реактиви: вольтметр, штатив з пробірками, наждачний папір, мідний та цинковий електроди, металевий дріт, сольовий місток; розчини (1 М) солей цинку і купрум(II).

Хід роботи. Наждачним папером ретельно зачистіть поверхні мідного та цинкового електродів (пластин), промийте дистильованою водою. Складіть мідно-цинковий гальванічний елемент, для чого в різні стакани налийте 1М розчини купрум(II) сульфату та цинк сульфату з розрахунку, щоб не менше ніж 1/2 поверхні металічних пластинок міді та цинку були в них занурені (рис. 2, стор. 19). З'єднайте розчини сольовим містком (наприклад, *фільтрувальний папір, змочений насиченим розчином натрій хлориду*).

Заміряйте EPC мідно-цинкового гальванічного елемента некомпенсаційним методом. Для цього металевим дротом з'єднайте металеві пластини через вольтметр і запишіть отримане значення $EPC_{експ.}$. Обчисліть теоретичне значення EPC .

Розрахуйте похибку вимірювання за формулою

$$\Pi = \frac{EPC_{теор.} - EPC_{експ.}}{EPC_{теор.}} \cdot 100\%.$$

Накресліть конструкцію складеного гальванічного елемента. Покажіть на ньому стрілочками рух електронів та іонів, зазначте знаками (+) і (–) катод і анод. Складіть схему і реакції, що відбуваються під час роботи цього елемента. У висновку наведіть отримані дані та поясніть, чому експериментальне значення відрізняється від теоретичного.

3. АКУМУЛЯТОРИ

Нині людство використовує для своїх потреб в основному хімічну енергію природного пального. Хімічна енергія перетворюється в електричну на паротурбінних теплових електростанціях і в механічну енергію – у двигунах внутрішнього згорання, які використовують на транспорті. Однак згадані способи перетворення хімічної енергії не задовольняють потребам сучасної техніки з ряду чинників: велика кількість шкідливих викидів, низька ефективність (коефіцієнт корисної дії (*ККД*) не перевищує 15–40 %), обмеженість використання тощо.

Одним з найбільш перспективних є електрохімічний спосіб перетворення хімічної енергії в електричну, який здійснюється в хімічних джерелах струму. До їх позитивних якостей належать: високий *ККД*, безшумність, можливість використання в космосі і під водою, в переносних пристосуваннях, на транспорті і т.д. До хімічних джерел струму належать *гальванічні елементи, акумулятори та паливні елементи*.

Пристрій, в якому електрична енергія перетворюється в хімічну, а хімічна – знову в електричну, називається акумулятором.

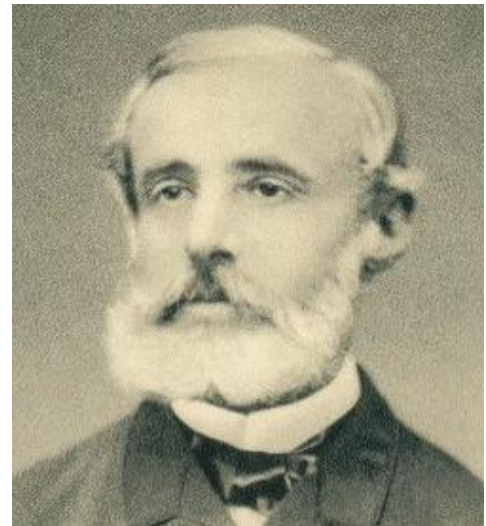
В акумуляторах під дією зовнішнього джерела струму накопичується (акумуляється) хімічна енергія, яка потім переходить в електричну енергію. Процеси накопичення хімічної енергії в електричну одержали назву *зарядження* акумулятора, процеси перетворення хімічної енергії в електричну – *розрядження* акумулятора. На відміну від гальванічного елемента, процеси розрядження–зарядження акумулятора відбуваються багаторазово.

Основною вимогою до окисно-відновної реакції, на якій ґрунтується дія акумулятора, є її оборотність, оскільки акумулятор – прилад багаторазового і тривалого користування. Крім того, потрібно, щоб окисно-відновна реакція відбувалася швидко і забезпечувала утворення струму значної сили. Жорсткі технічні вимоги до акумуляторів (габарити, маса, ємність на одиницю маси, вартість тощо) обмежують кількість окисно-відновних реакцій, які можна реалізувати в процесі їх створення. Найбільше поширення і практичне застосування мають *свинцеві, лужні та літій-іонні акумулятори*.

3.1. Свинцевий (кислотний) акумулятор

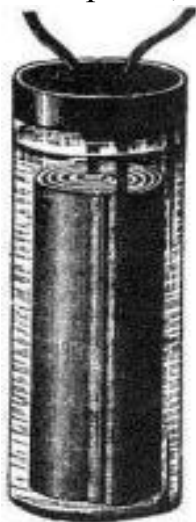
Свинцево-кислотну батарею (рис. 7,а) винайшов у 1859 році французький фізик Гастон Планте, співробітник лабораторії Олександра Беккереля.

Свинцево-кислотний акумулятор є найстарішим типом акумулятора. Два свинцевих листи були розділені полотняним сепаратором, згорнуті у спіраль і вставлені в банку з сульфатною кислотою. У 1878 році Камілл Фор удосконалив конструкцію акумулятора, покривши його пластини свинцевим суриком (свинцевий сурик – це тверда і хімічно стійка речовина, за своїм хімічним складом є плюмбум ортоплюмбатом Pb_2PbO_4 , сумарна формула Pb_3O_4 , має насичений червоно-помаранчевий колір і високу густину).

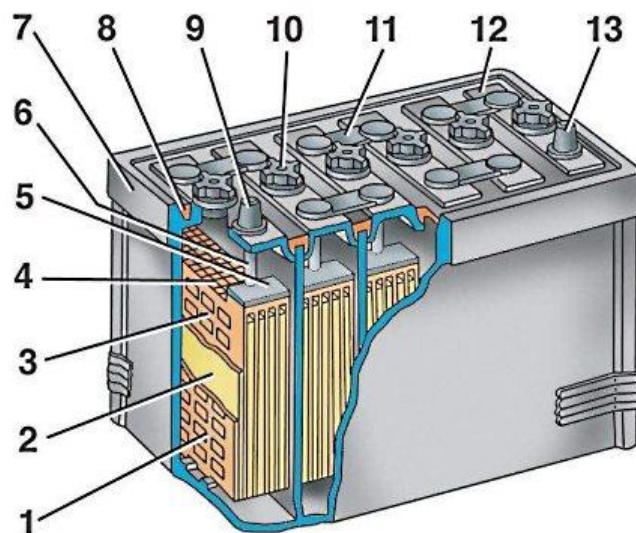


Гастон Планте – французький фізик, винахідник свинцевого акумулятора

Сучасний *свинцевий*, або кислотний, акумулятор (рис. 7,б) складається з двох електродів, занурених у розчин сульфатної кислоти (28–40 %).



а)



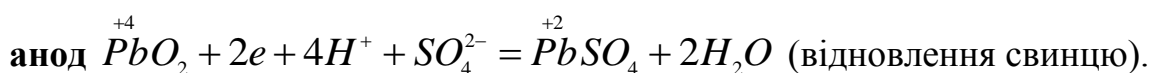
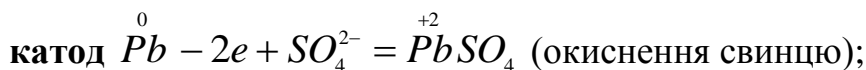
б)

Рис.7. Перший (а) та сучасний (б) свинцевий (кислотний) акумулятор: 1 – негативна пластина; 2 – сепаратор; 3 – позитивна пластина; 4 – запобіжна сітка; 5 – баретка; 6 – штир; 7 – ебонітовий корпус; 8 – ущільнююча мастика; 9 – позитивний вихід; 10 – пробка заливального отвору; 11 – міжелементна перемичка; 12 – кришка; 13 – негативний вихід.

Один електрод (спресований PbO_2) є позитивний полюс, а другий (решітчаста пластина металічного свинцю) – негативний полюс акумулятора. Схему свинцевого акумулятора можна записати так:



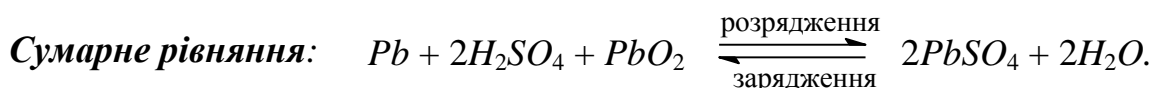
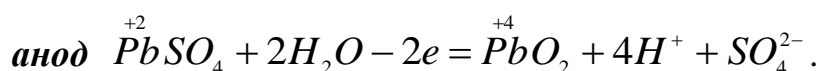
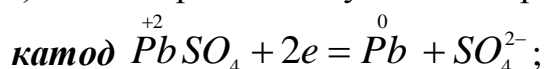
Під час роботи акумулятора (його приєднано до зовнішнього електричного кола) на електродах відбуваються електрохімічні процеси (розрядження акумулятора):



Ступінь розрядження акумулятора визначається зменшенням густини кислоти, оскільки її концентрація внаслідок утворення $PbSO_4$ при цьому зменшується:

ρ , г/мл	ЕРС, В
1,050	1,890
1,334	2,174

Під час зарядження акумулятора (майбутній анод зовнішнього ланцюга акумулятора приєднують до анода генератора постійного струму, а катод – до катода) на електродах відбуваються протилежні процеси:



Зазначимо, що в процесі зарядження акумулятора електрони за рахунок енергії зовнішнього джерела струму переміщуються від одного електрода до іншого, при цьому електрична енергія переходить у хімічну, яка накопичується в акумуляторі. Під час роботи останнього (розрядження) електрична енергія утворюється за рахунок електрохімічних процесів в акумуляторі, які зумовлені переміщенням електронів у зворотному напрямку.

Після зарядження свинцевий акумулятор має електрорушійну силу, яка дорівнює 2,007 В. Якщо під час роботи ЕРС зменшується до 1,85 В, то акумулятор треба зарядити, приєднавши до зовнішнього джерела струму.

Напруга на клеммах, нижча за 1,85 В, викликає псування акумулятора. На електродах утворюється неактивна плівка $PbSO_4$ особливої кристалічної структури (процес *сульфатації*), яка ізолює активну масу електрода від електроліту (рис. 8). Причини сульфатації: підвищення густини електроліту, різкий перепад температури, тривале перебування акумулятора в розрядженому стані, знижений рівень електроліту, виникнення великих розрядних токів, які утворюються з розшаруванням електроліту за густиною в умовах тривалого зберігання, спричиняє короблення пластин та випадання активної маси. Тривале перебування акумулятора в неробочому стані, сполучення губчастого свинцю з киснем повітря призводить до ущільнення активної маси. Крім того, в слабкому акумуляторі чи за глибокого його розрядження виникає *переполюсівка* пластин, що також призводить до сульфатації і *саморозрядження*. Саморозрядження, тобто втрату ємності в неробочому стані, провокують і забруднення поверхні кришки акумулятора, наявність сторонніх домішок в електроліті та на пластинах. Отже, акумулятор псується, якщо довго тримати його незарядженим або замкнути накоротко.

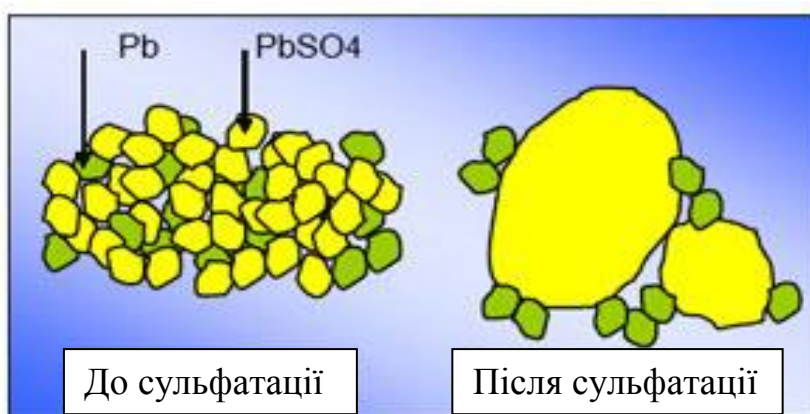


Рис. 8. Процес сульфатації електродів свинцевого акумулятора

Позитивні якості свинцевих акумуляторів: високий ККД (80 %), висока ЕРС і відносно мала її зміна при розрядженні, невисока вартість, проста конструкція. Недоліки: велика маса, невисока питома енергія (20–30 Вт·год/кг), саморозрядження акумулятора під час зберігання, короткий термін служби (2–5 років).

Свинцеві акумулятори широко використовують на електростанціях, телефонних вузлах, підводних човнах, літаках, автомобілях, тракторах, електрокарах, в електрохімічних лабораторіях і т. ін..

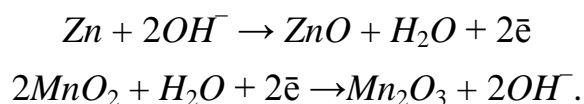
3.2. Лужні акумулятори

Промисловість випускає також лужні акумулятори, електролітом в яких є розчин лугу (KOH або $LiOH$). Зараз найбільш широко серед них використовують марганцево-цинковий акумулятор. Раніше також використовували залізо-нікелевий, кадмієво-нікелевий та срібно-цинковий акумулятори. Проте зараз вони практично не використовуються внаслідок використання дорогих (срібло, нікель) або небезпечних для людини та екології (кадмій) металів. Зараз вони рідко використовуються, переважно у ракетобудівній та військовій промисловостях.

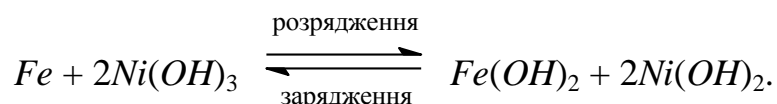
Марганцево-цинковий акумулятор вид акумуляторів, принцип дії яких пов'язаний з реакцією цинку з MnO_2 . Однією з перших компаній, що налаштували їх промисловий випуск є «DURACELL» (США). Найбільш поширеними розмірами цих акумуляторів є: AA, AAA, C і D.

Стандартні батареї складаються з чотирьох основних компонентів: анод, катод, електроліт та сепаратор. Анодом у цих акумуляторах є желеподібна суміш активного цинку і лужного електроліту. Порошкоподібний цинк високого ступеня чистоти дозволяє суттєво збільшити поверхню реакції. Катодом є суміш вугілля і манган(IV) оксиду, що розміщується навколо анода і електроліту і відокремлюється шаром нетканого матеріалу. Електролітом у цих акумуляторах є концентрований розчин калій гідроксиду з добавками ZnO , інколи також $LiOH$, який загущується природними або полімерними сполуками. Сепаратор – це іонопровідний матеріал, що забезпечує бар'єр між анодом і катодом з метою запобігання їхньому дотиканню.

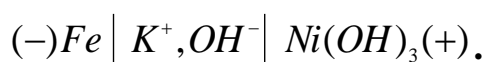
Під час роботи марганцево-цинкового акумулятора відбуваються наступні хімічні процеси:



Залізо-нікелевий акумулятор має ЕРС 1,36 В, принцип його дії можна виразити таким рівнянням:



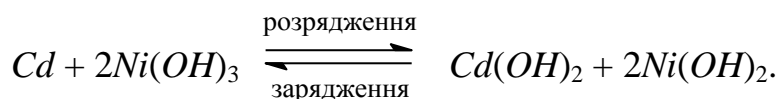
Негативним електродом є спресований порошок заліза з добавками (меркурій пероксид та ін.), а позитивним електродом – $Ni(OH)_3$, точніше, гідратований нікель(III) оксид $NiO(OH)$, або $Ni_2O_3 \cdot H_2O$. Схема залізо-нікелевого акумулятора така:



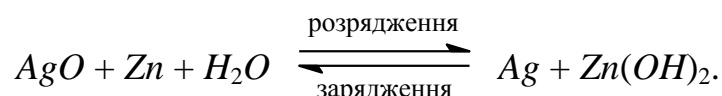
У **кадмієво-нікелевому акумуляторі** замість заліза катодом є губчастий кадмій. Схема такого акумулятора має вигляд



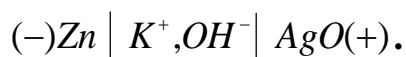
а заряджається і розряджається він за рівнянням:



У **срібно-цинковому акумуляторі** катодом є цинк, а анодом – аргентум(II) оксид. Хімічні реакції, що відбуваються при розрядженні і зарядженні акумулятора, описуються рівнянням



ЕРС срібно-цинкового акумулятора дорівнює 1,85 В. Схема такого акумулятора має вигляд



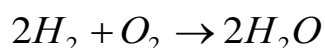
Лужні акумулятори зручніші в користуванні, але мають низький коефіцієнт видатності (~ 50 %). Ємність лужних акумуляторів взагалі нижча, ніж у свинцевих. Але срібно-цинковий акумулятор має високу ємність на одиницю маси, тому останнім часом широко використовується як автономне джерело.

Сьогодні в багатьох країнах проводяться пошуки можливостей конструювання так званих паливних елементів, в яких енергію горіння карбон(II) оксиду, водню та інших сполук можна було б безпосередньо

перетворювати в електричну енергію. Це складне, проте дуже важливе завдання, оскільки *ККД* паливних елементів наближається до 100 %. Так, цікавим є лужний воднево-кисневий паливний елемент, в якому здійснюється електрохімічне окиснення водню. Ефективність роботи такого елемента підвищується завдяки нанесенню на поверхню електродів різних каталізаторів, які прискорюють реакцію окиснення водню. На електродах відбуваються такі електрохімічні процеси:



При цьому енергія окисно-відновної реакції



безпосередньо перетворюється в електричну.

3.3. Літій-іонні акумулятори

Літій-іонний акумулятор (англ. Lithium-ion battery, скорочено Li-ion) — один із двох основних типів літієвих електричних акумуляторів з категорії вторинних електричних батарей. Широко розповсюджений в побутовій електроніці. Назву літій-іонні акумулятори одержали через те, що електричний струм у зовнішньому колі з'являється через перенос літієвих іонів від анода до катода на основі різних сполук.

Перший літій-іонний акумулятор поставила на ринок корпорація Sony в 1991 році. Спроби розробити літієві електричні батареї, що перезаряджаються, проводилися в 70-х роках ХХ ст., але вони були невдалими через неможливість забезпечити необхідний рівень безпеки під час їхньої експлуатації, оскільки літій занадто активний і настільки бурхливо реагує з водою, що може спалахнути. Було встановлено, що в ході циклів заряду–розряду електричної батареї з металевим літієвим електродом може виникнути коротке замикання всередині акумуляторної батареї. При цьому температура всередині акумулятора може досягти температури плавлення літію. У результаті бурхливої хімічної взаємодії літію з електролітом відбувається вибух.

Сучасні літій-іонні акумулятори мають високі показники: 100–180 Вт·год/кг і 250–400 Вт·год/дм³, робоча напруга – 3,5–3,7 В. Діапазон

робочих температур літій-іонних акумуляторів: від -20 до $+60$ °С. Чимало виробників уже розробили акумулятори, працездатні і за температур до -40 °С. Можливе розширення температурного діапазону і в бік вищих температур. Літій-іонні акумулятори надійно і тривало функціонують за кімнатної температури. Висока температура скорочує термін дії їх використання. Саморозряд становить 4–6 % за перший місяць, потім – значно менше; за 12 місяців акумулятори втрачають 10–20 % ємності. Втрати ємності в кілька разів менші, ніж у нікель-кадмієвих акумуляторів.

Для нормальної роботи будь-якої електрохімічної батареї необхідно як мінімум три компоненти: два електроди й електроліт, що забезпечує перенос іонів. У малогабаритних батареях *електроліт* може бути твердим, рідким і гелеподібним. Рідкі електроліти застосовуються, як правило, у клеєних циліндричних батареях, але через високу небезпеку займання вони не знайшли застосування в інших системах.

Конструктивно літій-іонні акумулятори, як і лужні, виготовляються в циліндричному (наприклад, батарейки АА) і призматичному (рис. 9) варіантах (наприклад, акумулятор мобільного телефону).

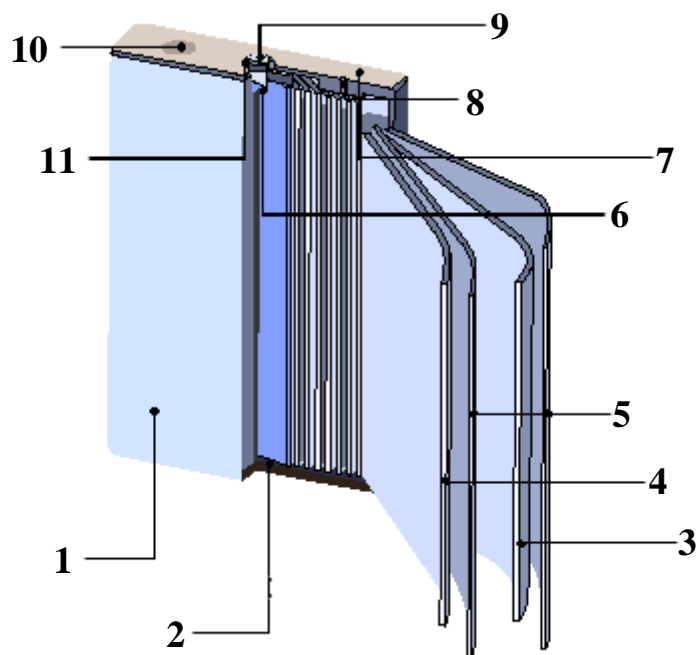


Рис. 9. Будова призматичного літій-іонного акумулятора:

1 – алюмінієвий корпус 2, 6 – ізолятори; 3- анод; 4 – катод; 5 – сепаратор; 7 – верхній ковпачок; 8 – отвір для інжекції електроліту; 9 – негативний вивід; 10 – вентиляційний клапан; 11 – підложка

У циліндричних акумуляторах згорнутий у вигляді рулону пакет електродів і сепаратора вбудований у сталевий або алюмінієвий корпус, з яким з'єднаний негативний електрод. Позитивний полюс акумулятора виведений через ізолятор на кришку.

Призматичні акумулятори виготовляються шляхом складання прямокутних пластин одна на одну. Вони забезпечують щільніше упакування в акумуляторній батареї, але, на відміну від циліндричних акумуляторів, складніше витримують стискуючі зусилля на електроди. У деяких призматичних акумуляторах застосовується рулонне складання пакета електродів, що скручуються в еліптичну спіраль.

Для підвищення рівня безпеки експлуатації літій-іонних акумуляторів у складі батареї обов'язково застосовується електронний захист, мета якого не допустити перезарядження й перерозрядження, короткого замикання і надмірного розігрівання. Конструкція літій-іонних та інших літієвих акумуляторів, характеризується абсолютною герметичністю для попередження витікання рідкого електроліту і потрапляння в акумулятор кисню і вологи з навколишнього середовища, оскільки вони можуть повністю вивести акумулятор із ладу.

Електроди сучасних акумуляторів виготовляються шляхом нанесення катодного матеріалу на алюмінієву фольгу (катод) і, відповідно, анодного матеріалу – на мідну фольгу. Найбільш поширеним у переносній електроніці є акумулятори з катодом із кобальт оксиду ($LiCoO_2$), що мають високу енергетичну густину, але мають недолік з точки зору безпеки експлуатації, особливо у разі пошкодження. Літій-ферум-фосфатні (відомі як літій-залізо-фосфатні, $LiFePO_4$), літій-манган-оксидні ($LiMn_2O_4$, Li_2MnO_3 або літій-манганові акумулятори LMO) та літій-нікель-манган-кобальт-оксидні ($LiNiMnCoO_2$ чи NMC) акумулятори, що теж названі за типом катода, характеризуються нижчими рівнями енергетичної густини, але мають довший робочий цикл та безпечніші з хімічної точки зору. Такі акумулятори широко застосовуються в електроінструментах, медичному обладнанні та ін. NMC, зокрема, є лідером використання в автомобільній промисловості. Літій-нікель-кобальт-алюміній-оксидні ($LiNiCoAlO_2$ або NCA), що теж названий за катодом,

та літій-титанатові ($Li_4Ti_4O_{12}$ чи LTO) акумулятори (назва останнього за анодом) спеціально розроблені для певних галузей використання.

До хімічного складу катодного матеріалу найчастіше входять літєві солі кобальтової кислоти і тверді розчини літєвих солей нікелевої кислоти. Для підвищення безпеки в акумуляторах великої ємності використовують змішані оксиди кобальту і нікелю (20–30 % нікелю). Як анодний матеріал використовують літєві солі фосфорної кислоти. Електроліт є гелеподібна маса, до складу якої входять солі літію. Електролітом просочуються так звані сепаратори – конструкції, що мають пористу структуру.

Процеси на негативному електроді літій-іонного акумулятора. Для всіх типів літій-іонних акумуляторів, які доведені до комерціалізації, негативний електрод виготовляється з вуглецевих матеріалів. Вуглецева матриця, яка застосовується в аноді, може мати впорядковану шарувату структуру, як у природного або синтетичного графіту, невпорядковану аморфну або частково впорядковану (кокс, піролізний або мезофазний вуглець, сажа та ін.). Іони літію за впровадження розштовхують шари вуглецевої матриці і розташовуються між ними, утворюючи інтеркаляти різноманітних структур. Питомий обсяг вуглецевих матеріалів у процесі інтеркаляції-деінтеркаляції іонів літію значно не змінюється. Крім вуглецевих матеріалів, як матрицю негативного електрода використовують структури на основі олова, срібла та їх сплавів, сульфід олова, фосфати кобальту, композити вуглецю з наночастками кремнію.

Процеси на позитивному електроді літій-іонного акумулятора. Під час заряджання літій-іонного акумулятора (рис. 10) відбуваються реакції:

на позитивних пластинах $LiCoO_2 \rightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + x\bar{e}$;

на негативних пластинах $C + xLi^+ + x\bar{e} \rightarrow CLi_x$.

Із прикладенням постійної напруги іони літію виходять з анода, проходять через електроліт і осідають у графіті, заряджаючи його (рис. 10). У разі відключення напруги в електроліті утворюється подвійний шар, який не дозволяє іонам перебігти назад. Розрядка відбувається практично тільки за рахунок електричного струму через зовнішнє коло.

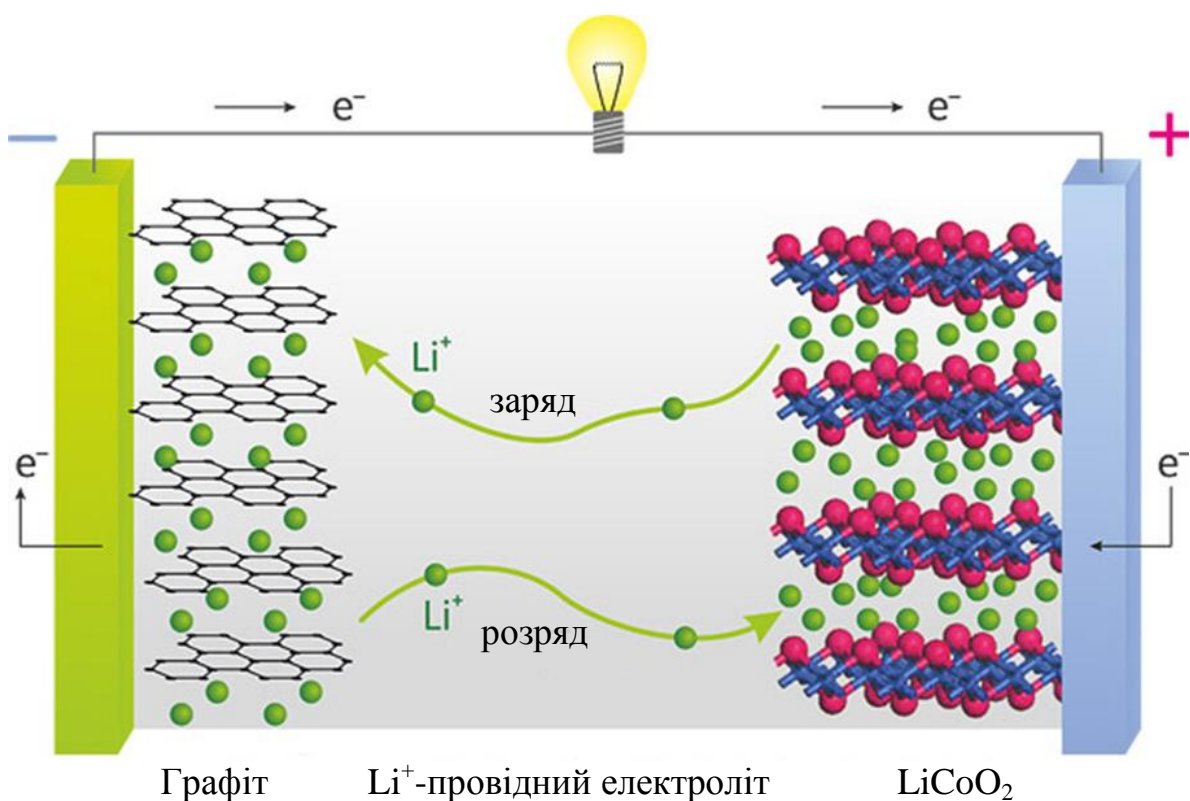


Рис. 10. Принцип роботи літій-іонних акумуляторів

До недоліків літій-іонних акумуляторів варто віднести чутливість до перезарядження і сильного розряду, через це вони повинні мати обмежувачі заряду й розряду. За перезаряду на аноді іони Li^+ відновлюються з утворенням металічного літію, при цьому формуються дендрити – складні кристалічні утворення деревоподібної розгалуженої структури (рис. 11,а), ріст яких може призвести до короткого замикання (рис. 11,б); на катоді виділяється газоподібний кисень, підвищується внутрішній тиск та відбувається окиснення електроліту.

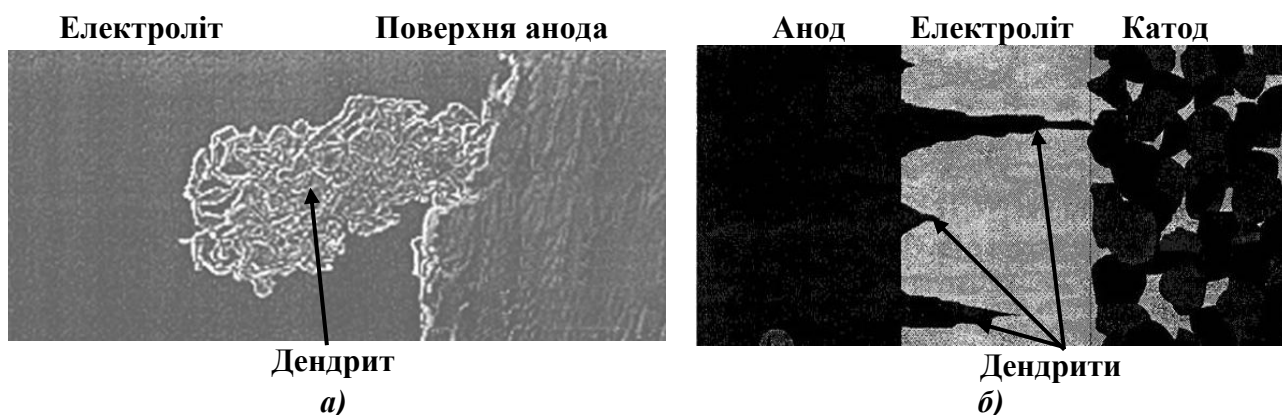


Рис. 11. Дендрити акумулятора: а – ріст дендриту; б – коротке замикання внаслідок утворення дендритів

У випадку перерозряду на катодах можуть бути сформовані неактивні фази катодного матеріалу, що призводить до зменшення вмісту активних речовин і зниження потужності акумулятора, виникнення «ефекту пам'яті» – втрати ємності акумулятора.

Запитання для самоконтролю

1. Що таке акумулятори? Які бувають типи акумуляторів? Поясніть терміни «зарядження» і «розрядження» акумулятора.

2. Поясніть будову і принцип роботи свинцевого (кислотного) акумулятора.

3. Що таке процес сульфатації? Які способи його уникнення?

4. Розкажіть про переваги і недоліки свинцевого акумулятора.

5. Які лужні акумулятори Ви знаєте?

6. Поясніть принцип роботи і будову залізо-нікелевого і кадмієво-нікелевого акумуляторів.

7. Яка будова срібно-цинкового акумулятора? У чому полягає принцип його дії?

8. Який принцип роботи і склад літій-іонних акумуляторів? Поясніть відмінності у конструкції циліндричних і призматичних акумуляторів.

9. Напишіть хімічні процеси, що відбуваються на катоді і аноді під час роботи літій-іонних акумуляторів.

10. Охарактеризуйте переваги і недоліки літій-іонних акумуляторів. Що таке дендрити, чому вони утворюються і як попередити їх виникнення?

Лабораторна робота № 3

ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ ЕЛЕКТРОЛІТУ ДЛЯ АКУМУЛЯТОРА

Обладнання та реактиви: набір ареометрів, мірний циліндр, конусна колба, скляна паличка, скляна воронка, розчин електроліту свинцевого акумулятора, дистильована вода.

Хід роботи. Електроліт в автомобільних акумуляторах є розчином сульфатної кислоти H_2SO_4 у дистильованій воді H_2O . Кислота максимальної концентрації має густину 1,84 г/мл, але для приготування електроліту найчастіше використовується водний розчин 1,40 г/мл. Розведення H_2SO_4 водою призводить до виділення тепла. Для приготування електролітів використовується тільки спеціальна сульфатна кислота, яка має високий ступінь очищення. Будь-які домішки, навіть у малих кількостях, скорочують термін служби акумулятора.

Дослід 1. Вимірювання густини електроліту.

Найважливіший показник в акумуляторі – це густина електроліту. Вона повинна бути в діапазоні від 1,07 до 1,30 г/мл, що відповідає масовій частці кислоти у воді від 28 до 40 %. Концентрація кислоти може змінюватися залежно від умов роботи акумулятора. Наприклад, в акумуляторах, які використовують в автомобілях, ця концентрація взимку вища, ніж улітку.

Отримайте в лаборанта розчин електроліту для акумулятора. Виміряйте: термометром його температуру і запишіть у таблицю як $t_{\text{кім}}$; ареометром його густину і занесіть до робочої таблиці як $\rho_{\text{кім}}$:

$t_{\text{кім}}$	$\rho_{\text{кім}}$	$\rho_{15^\circ\text{C}}$	ω_1	ω_2	V	V_1	$V(H_2O)$	$\rho_{2(\text{контр})}$	$\omega_{2(\text{контр})}$
				30 %	100 мл				

Показники густини електроліту в усіх довідникових виданнях та інструкціях завжди наводяться за температури 25 °С. Якщо температура відрізняється, то вносять поправку відповідно до наведеної таблиці:

Температура електроліту, °С	-25 ... -11	-10 ... +4	+5 ... +19	+20 ... +30	+31 ... +45
Поправка до густини, г/мл	-0,03	-0,02	-0,01	0	0,01

Визначте густину електроліту за кімнатної температури з використанням вище наведеної таблиці і запишіть як $\rho_{15^{\circ}\text{C}}$. Знайдіть концентрацію електроліту ω_1 за даними таблиці:

$\omega, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\omega, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\omega, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\omega, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$
4	1,027	28	1,206	52	1,419	76	1,687
8	1,055	32	1,239	56	1,460	80	1,732
12	1,083	36	1,273	60	1,503	84	1,776
16	1,113	40	1,307	64	1,547	88	1,808
20	1,143	44	1,342	68	1,593	92	1,830
24	1,174	48	1,380	72	1,640	96	1,840

Оцініть стан електроліту з урахуванням значення густини.

Дослід 2. Корекція густини електроліту методом розбавлення.

Обчисліть об'єми розчину електроліту і води, що необхідні для приготування 100 мл розчину сульфатної кислоти концентрації 30 %. Використовуйте для цього масову частку H_2SO_4 ω_1 та густину $\rho_{15^{\circ}\text{C}}$, що були отримані в досліді 1. Запишіть отримані значення у робочу таблицю як V_1 і $V(H_2O)$.

Відміряйте мірним циліндром розраховані об'єми електроліту і води. Змішайте їх у колбі. Приготовлений розчин перелийте в мірний циліндр. Рівень рідини повинен бути нижче краю циліндра на 3–4 см. Виберіть ареометр з відповідним діапазоном густин і обережно опустіть в рідину. Ареометр не повинен торкатися стінок циліндра! Відлік густини за рівнем рідини робиться зверху вниз. Запишіть значення густини у робочу таблицю як $\rho_{2(\text{контр})}$. У вище наведеній таблиці знайдіть відповідну цій густині відсоткову концентрацію розчину і занесіть до робочої таблиці як $\omega_{2(\text{контр})}$. Якщо таке значення густини відсутнє, то відсоткову концентрацію знаходять методом екстраполяції. Обережно витягніть ареометр і ретельно промийте його водою. Порівняйте отримані густину і концентрацію $\rho_{2(\text{контр})}$ і $\omega_{2(\text{контр})}$ з теоретичними значеннями.

4. ЕЛЕКТРОЛІЗ

Електролізом називається окисно-відновний процес, що відбувається на межі поділу електрод/розчин (або розплав) електроліту внаслідок дії постійного електричного струму.

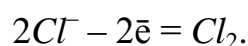
Електроліз супроводжується перетворенням електричної енергії в хімічну. Якщо занурені в розчин (розплав) електроліту електроди приєднати до джерела постійного електричного струму, то рух електронів стає напрямленим. При цьому одні іони рухаються до катода, на якому вони відновлюються, а інші – до анода, на якому вони окиснюються.

4.1. Електроліз розплавів

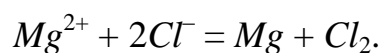
Найчастіше електролізу піддають розчини та розплави солей або лугів. Під час проходження струму крізь *розплав* $MgCl_2$ катіони магнію під дією електричного поля рухаються до негативного електрода та взаємодіють з електронами, які приходять по зовнішньому ланцюгу. Відбувається відновлення

$$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg.$$

Аніони хлору переміщуються до позитивного електрода, віддають електрони та окиснюються з утворенням молекулярного хлору



Ураховуючи наведені електродні процеси, отримуємо рівняння окисно-відновної реакції, яка відбувається при електролізі розплаву $MgCl_2$,



Ця реакція не може відбуватися самовільно. Енергія, яка необхідна для її проходження, надається від зовнішнього джерела струму.

Електроліз здійснюється в електролізерах, які складаються з певного посуду, двох електродів (катода та анода), занурених у розчин (розплав) електроліту, та джерела постійного електричного струму. Для електролізу використовують як металеві, так і неметалеві електроди. Аноди можуть бути активними (розчинними) та інертними (нерозчинними). Активний анод (Ni , Cu , Cr тощо) при електролізі окиснюється і надсилає до розчину іони, при цьому його маса згодом зменшується. Інертні електроди в електрохімічних

перетвореннях участі не беруть, вони здійснюють контакт електроліту зі зовнішнім ланцюгом. Їх виготовляють з графіту, вугілля, платини та ін.

4.2. Електроліз розчинів

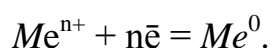
Розглядаючи механізм електролізу водних розчинів електролітів, необхідно враховувати наявність, крім іонів електроліту, також іонів Гідрогену і гідроксид-іонів, що утворюються внаслідок незначної дисоціації води за схемою



В електричному полі іони Гідрогену переміщуються до катода, а іони OH^- – до анода. Таким чином, на катоді можуть розряджатися як катіони електроліту, так і катіони Гідрогену. Аналогічно, на аноді може відбуватися як розряд аніонів електроліту, так і гідроксид-іонів. Крім цього, молекули води можуть електрохімічно окиснюватись або відновлюватись.

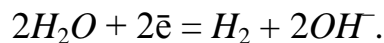
Електрохімічні процеси, які відбуваються на електродах під час електролізу, залежать від відносних значень електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем.

Процеси на катоді. Під час пропускання електричного струму через розчин будь-якого електроліту до катода прямують катіони Гідрогену і катіони металів. Окисно-відновні процеси на поверхні катода відбуваються згідно з величинами їх електродних потенціалів. На катоді відновлюються легше катіони металів, електродний потенціал яких більший за потенціал Гідрогену. Ці метали розміщені в ряді напруг після Гідрогену (від Cu^{2+} до Pt^{2+}). При електролізі розчинів їх солей на катоді відбувається лише відновлення катіонів металів



Однак на катоді можуть відновлюватись іони металів, що розміщені в ряді напруг до Гідрогену. Ступінь легкості, з якою розряджаються іони металів, для кожного металу індивідуальна. Відзначимо, що здатність іонів металів розряджатися на катоді визначається не тільки величиною їхнього електродного потенціалу, але і концентрацією їх у розчині. Якщо концентрація H^+ -іонів незначна, а іонів металу велика, то розряджаються іони металу. За

відповідних концентрацій іонів усі метали, крім розташованих на початку ряду напруг, можуть бути виділені на катоді при електролізі розчинів. Катіони металів, які мають електронегативні потенціали, при електролізі водних розчинів на катоді не відновлюються. При цьому відбувається відновлення Гідрогену води



При електролізі водних розчинів, які містять катіони металів, що знаходяться в ряді напруг між алюмінієм та Гідрогеном, відбувається одночасне відновлення катіонів металів і Гідрогену води, а при електролізі водних розчинів, які містять катіони металів з додатними значеннями стандартних електродних потенціалів, відбувається тільки їх відновлення на катоді.

Описуючи *процеси, що відбуваються на катоді* під час електролізу, керуйтеся переліченими нижче правилами.

Правило 1. Якщо відбувається електроліз нейтральних водних розчинів солей, то на катоді відновлюються катіони металів, потенціал яких суттєво більший за потенціал відновлення іонів водню, а саме:

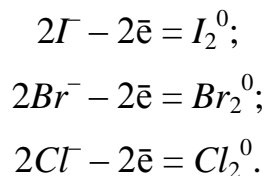
$$E_H = \frac{2,303RT}{nF} \cdot \lg a(H^+) = -0,059 \cdot pH = -0,059 \cdot 7 = -0,41; \quad (\lg a(H^+) = -pH).$$

Правило 2. Якщо відбувається електроліз кислих водних розчинів солей, то на катоді будуть відновлюватися катіони металів, що мають додатне значення потенціалу.

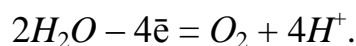
Зверніть увагу на те, що у кислих розчинах відновлюються катіони Гідрогену ($2H^+ + 2\bar{e} = H_2^0$), при цьому середовище поступово змінюється на нейтральне. У нейтральних розчинах відновлюється Гідроген води ($2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$), при цьому середовище стає лужним.

Правило 3. Якщо потенціал металу має значення, близьке до $-0,41 V$, то виділятимуться одночасно метал і водень або тільки метал, або тільки водень залежно від концентрації солі металу та умов електролізу.

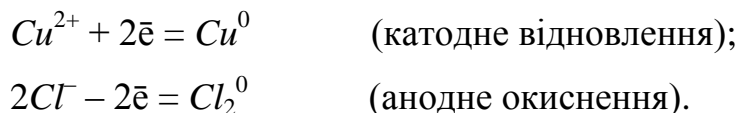
Процеси на аноді. Характер реакції, що відбуваються на аноді, залежить від природи аніонів розчинених солей. Так, у ряду аніонів S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- , OH^- , (H_2O) , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , MnO_4^- , F^- зменшується здатність аніонів окиснюватися (розряджатися на аноді). Якщо, наприклад, у розчині містяться аніони галогенів, то на аноді виділяються вільні галогени (крім F^-):



При електролізі водних розчинів, які містять аніони оксигеновмісних кислот (а також іони F^-), відбувається окиснення води



При електролізі розплавів солей безоксигеновмісних кислот, наприклад $CuCl_2$, електродні процеси можна подати такими рівняннями:



При електролізі розплавів основ та солей оксигеновмісних кислот на аноді виділяється кисень: $4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$.

Якщо катодні процеси при електролізі звичайно зводяться до відновлення тих або інших катіонів розчину електроліту, то анодні процеси можуть відбуватися по-різному, залежно від природи речовин самих анодів. У випадку нерозчинних електродів на аноді окиснюються аніони кислотних залишків, вода або гідроксид-аніони. Якщо процес електролізу відбувається на розчинних анодах, тоді відбувається їх анодне розчинення.

Отже, **процеси, що відбуваються на аноді** під час електролізу, викладають у такій послідовності:

- 1) передусім відбувається розчинення металів: $Me^0 - 2e^- = Me^{2+}$
(наприклад, наявність розчинних металевих електродів, таких як мідь та ін.);
- 2) якщо метали відсутні, то окиснюються прості аніони (наприклад, Cl^-);
- 3) далі відбувається окиснення гідроксид-іонів $4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$
або води $2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$;

4.3. Перенапруга

Мінімальна різниця потенціалів, яку треба створити, щоб електроліз відбувався, називається напругою розкладання E_p , а різниця між напругою розкладання і ЕРС утвореного гальванічного елемента називається перенапругою η , тобто

$$\eta = E_p - E.$$

Величина перенапруги η обумовлена різною швидкістю хімічних реакцій, що відбуваються на електродах, і залежить від перенапруг на катоді ($\eta_{\text{кат.}}$) і аноді ($\eta_{\text{ан.}}$), матеріалу електродів, їх поверхні та конфігурації, концентрації електроліту та інших факторів.

Перенапруга (її ще називають електрохімічна поляризація) зумовлюється сповільненістю власно електрохімічних стадій електродного процесу – окиснення та відновлення. Перенапруга виділення більшості металів на катоді, як правило, за мінімальної густини струму коливається в межах 10^{-3} – 10^{-1} В, а деякі метали (*Au, Hg, Sn, Pb*) виділяються з водних розчинів їх солей майже зовсім без перенапруги.

Високих значень перенапруга досягає під час виділення водню і кисню. Водень на катоді виділяється при потенціалі більш від'ємному, ніж рівноважний потенціал, який відповідає рН даного розчину. Перенапруга виділення водню залежить від природи катода і стану його поверхні. Найменшою є перенапруга виділення водню на золоті та гладкій платині; на губчастій платині вона взагалі відсутня. За збільшенням величини перенапруги виділення водню метали можна розташувати в ряд: *Ag, Ni, Fe, Cu, Cd, Pb, Zn, Hg*.

Перенапруга виділення кисню на аноді виявляється у зміщенні його потенціалу від рівноважного потенціалу кисневого електрода в бік додатних значень за відповідного рН. Воднева і киснева перенапруги відіграють подвійну роль в електрохімічних процесах. Їх негативна дія пов'язана з додатковою витратою електроенергії, наприклад, за промислового одержання H_2 і O_2 електролітичним способом. Однак у деяких випадках перенапруга є корисною, оскільки дозволяє проводити такі електрохімічні процеси, які без перенапруги

неможливі. Газову поляризацію зменшують за допомогою деполізаторів – речовин, що реагують з атомарними газами, утворюючи рідку речовину. Наприклад, катодними деполізаторами для атомарного водню можуть слугувати сильні окисники ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, MnO_2), які окиснюють H_2 до води, а анодними деполізаторами для атомарного кисню – сильні відновники (Na_2SO_3 , Na_3PO_3), які зв'язують атоми Оксигену в момент їх розрядки.

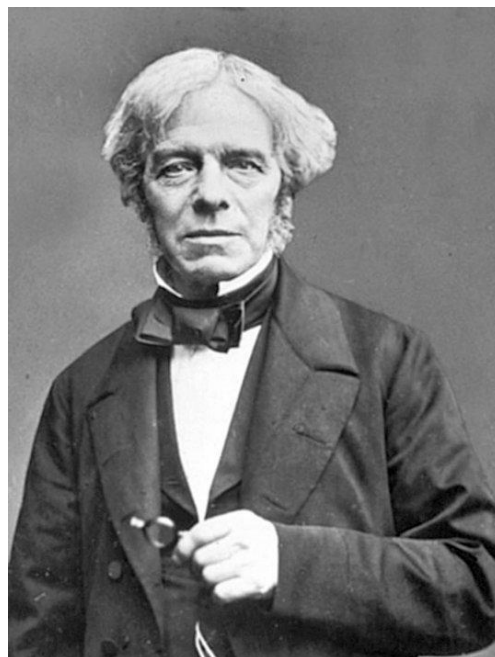
Підкреслимо, що явище поляризації (перенапруги) виникає не тільки під час електролізу, але і будь-яких електрохімічних процесів, у тому числі й роботи гальванічного елемента, і у випадку електрохімічної корозії.

Отже, на поляризацію впливають такі чинники: густина струму, природа і стан поверхні електрода, склад і концентрація електроліту, температура, швидкість перемішування тощо. *Концентраційна поляризація* зумовлюється різницею між концентрацією електроліту в об'ємі розчину і концентрацією безпосередньо біля електрода. Концентраційна поляризація підвищується, якщо зростає густина струму, сповільнюється дифузія, зменшується концентрація реагенту або збільшується розмір дифузійного шару – тонкого шару біля поверхні електрода, де перемішування не відбувається (конвекція відсутня), а молекули переміщуються лише завдяки дифузії. Концентраційна поляризація при електролізі – це шкідливе явище, яке призводить до непродуктивної витрати електроенергії. Певною мірою її можна знизити, перемішуючи електроліт і підвищуючи температуру, але повністю усунути її не вдається.

4.4. Закони Фарадея

та вихід за струмом

З кількісної сторони процес електролізу вперше вивчено в 30-х роках XIX ст. М. Фарадеєм.



Майкл Фарадей, англійський фізик і хімік

Маса речовини, що відновлюється на катоді або окиснюється на аноді, залежить від кількості електричного струму, який пройшов крізь розчин або розплав електроліту. Зв'язок між цими величинами встановлюють **закони Фарадея**, або **закони електролізу**:

1) маса речовини, що виділяється на електродах під час електролізу, пропорційна кількості електричного струму, який проходить крізь розчин, і не залежить від інших факторів.

Маса речовини, що виділяється при проходженні 1 Кл електричного струму, називається **електрохімічним еквівалентом**;

2) однакові кількості електричного струму виділяють на електродах під час електролізу еквівалентні маси різних речовин.

Для того щоб виділити на електроді 1 еквівалент будь-якої речовини, треба витратити 96487 Кл електричного струму. Ця кількість електричного струму називається **числом** (сталюю) **Фарадея** і позначається F .

Математичним вираженням законів Фарадея є рівняння:

$$m = \frac{E \cdot I \cdot \tau}{F},$$

де m – маса відновленої або окисненої речовини, г; E – хімічний еквівалент речовини; F – число Фарадея; E/F – електрохімічний еквівалент; I – сила електричного струму, А; τ – тривалість електролізу, с.

Рівняння Фарадея дає змогу обчислювати масу речовини, що виділяється на електроді, її еквівалент тощо.

На практиці доводиться зустрічатися з уявним відхиленням від законів Фарадея. Причини таких відхилень часто пов'язані зі побічними явищами на електродах і в об'ємі електроліту. Показником ефективності електролізу є вихід за струмом (ВС), який визначають за відношенням маси речовини, фактично одержаної за даних умов ($m_{\text{факт.}}$), до маси речовини, теоретично розрахованої на основі законів Фарадея ($m_{\text{теор.}}$):

$$BC = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теорет.}}} \cdot 100\%.$$

4.5. Практичне застосування електролізу

Анодне розчинення металів має широке практичне застосування, зокрема для добування металів високого ступеня чистоти (*рафінування*) і нанесення захисних покриттів на інші метали.

Процес електрохімічного нанесення шару одного металу (як правило, менш активного) на поверхню іншого називається *гальванотехнікою*. Гальванотехніку використовують для нікелювання, хромування, лудіння, сріблення металевих виробів, деталей та різних предметів, щоб захистити їх від корозії, а також для надання їм привабливого зовнішнього вигляду.

Якщо катодом є неметал, наприклад гіпс або віск, вкритий графітом для електропровідності, то електролітичне покриття таких неметалевих катодів металом розчинного анода називається *гальванопластикою*. Гальванопластику раніше широко використовували для виготовлення друкарських кліше, барельєфів тощо.

Електроліз широко використовують у металургії для добування металів із розчинів їх солей (*гідрометалургія*). Гідрометалургійним способом одержують мідь, цинк, кадмій, нікель, кобальт, марганець та інші метали. Електролізом розплавів солей (*електрометалургія*) одержують алюміній, магній, натрій, літій, берилій, кальцій.

Широко використовують електроліз і в хімічній промисловості: для добування водню та кисню – гідролізом води; хлору і лугів – гідролізом солей лужних металів; фтору – гідролізом розплаву NaF ; важкої води і т.д.

4.6. Задачі

Приклад 1. Напишіть рівняння електролізу розчину та розплаву KBr на інертних електродах.

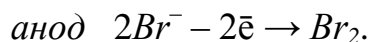
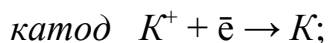
Розв'язок:

а) розплав KBr .

У розплаві сильні електроліти дисоціюють, як і в розчині, практично повністю на іони:



На катоді будуть відновлюватись іони калію, а на аноді – окиснюватись іони бромиду:



б) розчин KBr .

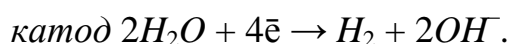
У розчині сильні електроліти дисоціюють практично повністю на іони:



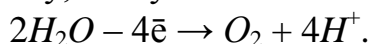
Проте, крім іонів калію та бромиду, в електродних процесах можуть брати участь і молекули води. Так, на катоді, крім іонів калію, можуть відновлюватися молекули води. Порівнюємо значення їх потенціалів:

$$E_{H_2O/H_2} = -0,41 \text{ В}; E_{K^+/K} = -2,925 \text{ В}.$$

Оскільки $E_{H_2O/H_2} > E_{K^+/K}$, тобто вода є більш сильним окисником, ніж іони калію, то на катоді будуть відновлюватися молекули води:



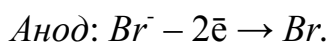
На аноді, крім іонів бромиду, можуть окиснюватися молекули води:



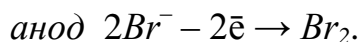
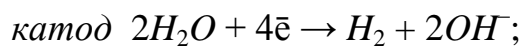
Порівнюємо значення їх потенціалів:

$$E_{H_2O/O_2} = +1,23 \text{ В}; E_{Br^-/Br_2} = +1,04 \text{ В}.$$

Оскільки $E_{Br^-/Br_2} < E_{H_2O/O_2}$, тобто бром є більш сильним відновником, ніж вода, то на аноді будуть окиснюватись іони бромиду.



Таким чином, електроліз розчину KBr буде протікати за такими рівняннями:



Відповідь: при електролізі розплаву калій бромиду будуть виділятися металевий калій (на катоді) і молекулярний бром (на аноді), а при електролізі розчину – водень (на катоді) і бром (на аноді).

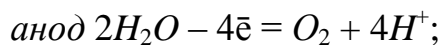
Приклад 2. Які продукти виділяться на інертних електродах при електролізі водного розчину аргентум нітрату? Напишіть рівняння відповідних електродних процесів.

Розв'язок:



Оскільки Аргентум стоїть у ряді напруг правіше за Гідроген, то він буде відновлюватися на катоді: $\text{катод } Ag^+ + e^- = Ag.$

На аноді при електролізі відбуваються процеси в такій послідовності:
 1) розчинення металів; 2) окиснення простих аніонів; 3) окиснення води;
 4) окиснення складних аніонів. Оскільки електроди інертні, а аніон складний, а не простий, то на аноді відбувається процес окиснення води:



Відповідь: при електролізі розчину аргентум нітрату на інертних електродах будуть виділятися срібло (на катоді) і кисень (на аноді).

Приклад 3. Електроліз розчину AgNO_3 проводили при силі струму 2 A протягом 4 год. Скільки грамів срібла виділилося на катоді?

Дано:	Розв'язок:
$\text{AgNO}_3, \text{H}_2\text{O}$ -розчин	Згідно із законом Фарадея, $m = \frac{E \cdot I \cdot \tau}{F}$;
$I = 2 \text{ A}$	$E(\text{Ag}) = M = 108 \text{ г/моль}; \tau = 4 \cdot 60 \cdot 60 \text{ с} = 14400 \text{ с}.$
$0,001 \text{ моль/л}$	Таким чином: $m = \frac{108 \cdot 2 \cdot 14400}{96487} = 32 \text{ г}.$
$EPC - ?$	

Відповідь: на катоді виділилося 32 г срібла.

Задачі для самостійного розв'язання

1. Які процеси відбуваються на електродах при електролізі водного розчину CdCl_2 : а) при кадмієвому аноді; б) при вугільному аноді?
2. Обчисліть масу міді, що виділилася на катоді під час пропускання струму силою 10 A крізь розчин купрум(II) сульфату протягом 50 хв .
3. Струм силою $2,5 \text{ A}$, проходячи крізь водний розчин електроліту, за 30 хв виділяє з розчину $2,77 \text{ г}$ металу. Знайдіть еквівалентну масу металу.
4. Струм силою 6 A пропускали крізь водний розчин сульфатної кислоти протягом $1,5 \text{ год}$. Обчисліть масу води, яка розклася. Напишіть рівняння анодного, катодного процесів.
5. Складіть рівняння процесів, що відбуваються при електролізі розплавів NaOH та NiCl_2 з інертними електродами.
6. Складіть схеми електролізу розплаву і водного розчину CuCl_2 з платиновими електродами.

7. Складіть схеми електролізу розплаву і водного розчину $Pb(NO_3)_2$ з платиновими електродами.

8. Обчисліть масу срібла, що виділилася на катоді при пропусканні струму силою 8 А крізь розчин аргентум(I) нітрату протягом 30 хв.

9. Скільки часу потрібно для повного розкладу 2 молей води струмом силою 2 А?

10. При електролізі розчину $CuCl_2$ на аноді виділилося 560 мл газу (н.у.) Знайдіть масу міді, що виділилася на катоді.

Запитання для самоконтролю

1. Який процес називають електролізом?

2. Що називають катодом і анодом при електролізі? Як здійснюється рух електронів при цьому?

3. Як відбувається електроліз розчинів? Поясніть на конкретному прикладі.

4. Поясніть вплив води на хід електролізу. Які процеси відбуваються на катоді і аноді під час електролізу розчинів?

5. Які бувають електроди?

6. З'ясуйте на конкретному прикладі послідовність написання процесів, що відбуваються на **катоді** в процесі електролізу розчинів.

7. Те саме, на **аноді**.

8. Що таке перенапруга? Чому вона виникає і від чого залежить? Як її розраховують? Які типи поляризації нам відомі?

9. Дайте визначення законам Фарадея. Як розрахувати вихід за струмом?

10. У чому полягає практичне застосування електролізу?

Лабораторна робота № 4.

ЕЛЕКТРОЛІЗ

Обладнання та реактиви: джерело струму, електролізер, (рис. 12), графітові електроди, штатив; розчини (1 M) калій йодиду, натрій сульфату, купрум(II) сульфату, крохмальний клейстер, розчини фенолфталеїну і лакмусу; дистильована вода.

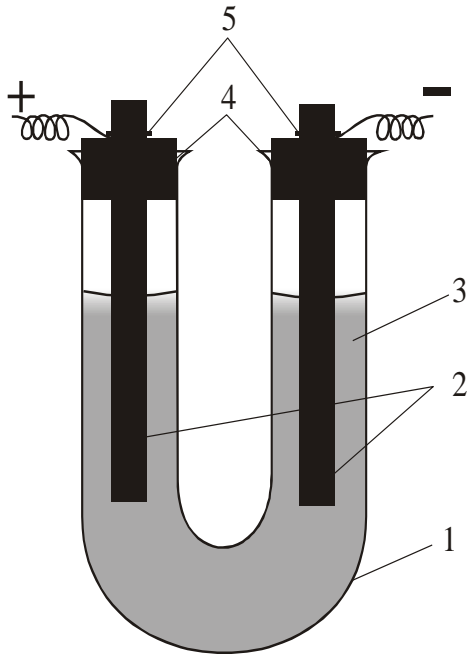


Рис 12. Електролізер:
1 – U-подібна скляна трубка;
2 – графітові електроди;
3 – електроліт;
4 – кришки – ізолятори;
5 – клеми

Дослід 1. Електроліз розчину калій йодиду.

Електролізер (рис. 12) приблизно на дві третини заповніть 1 M розчином калій йодиду, додайте декілька крапель крохмального клейстеру та 2–3 краплі фенолфталеїну. Вставте в обидва коліна графітові електроди. Закріпіть електролізер на штативі та підключіть до джерела постійного струму (акумулятор або випрямляч перемінного струму). Через декілька хвилин спостерігайте появу забарвлення розчину біля катода та анода.

Складіть схему електролізу водного розчину KI, рівняння електродних процесів, пояснити появу забарвлення біля анодного та катодного простору.

Дослід 2. Електроліз розчину натрій сульфату.

Електролізер заповніть приблизно на дві третини 1M розчином натрій сульфату, додати декілька крапель фіолетового лакмусу. Вставте в обидва коліна графітові електроди. Закріпіть електролізер на штативі та підключіть до джерела постійного струму. Через декілька хвилин спостерігайте зміну забарвлення розчину біля катода та анода.

Складіть схему електролізу водного розчину Na_2SO_4 , рівняння електродних процесів, поясніть появу забарвлення біля анодного та катодного простору. Які гази виділяються на електродах?

Дослід 3. Електроліз розчину купрум(II) сульфату.

Електролізер заповніть приблизно на дві третини 1 М розчином купрум(II) сульфату. Вставте в обидва коліна графітові електроди. Закріпіть електролізер на штативі та підключіть до джерела постійного струму. Через 4–5 хв спостерігайте виділення міді на катоді. Що виділяється на аноді?

Складіть схему електролізу водного розчину $CuSO_4$, напишіть рівняння електродних процесів.

Дослід 4. Електроліз з розчинним анодом.

Не витягуючи електродів з електролізеру, приєднайте електрод, на якому виділилася мідь, до позитивного полюса джерела струму (анод), інший електрод – до негативного полюса (катод). Пропустіть через електролізер постійний струм. Спостерігайте розчинення міді на аноді. Складіть схему електролізу.

5. КОРОЗІЯ

Під час експлуатації виробів з металів та їх сплавів доводиться стикатися з явищем руйнування їх під дією навколишнього середовища. Причина цього руйнування – у хімічній взаємодії: метали вступають в окисно-відновний процес з речовинами, які знаходяться в навколишньому середовищі та окиснюються з утворенням оксидів, гідроксидів, солей.

*Самовільне руйнування металів (сплавів) унаслідок взаємодії їх з навколишнім середовищем називається **корозією**.*

Корозія завдає дуже великої шкоди. Вона знищує майже від 10 до 20 % усього виплавленого металу. Ще більших економічних збитків зазнає господарство від корозії готових виробів (обладнання, машин, механізмів, конструкцій), які значно дорожчі, ніж самі метали. Витрати на ремонт або заміну деталей суден, автомобілів, сільгосптехніки, апаратури хімічних виробництв, приладів тощо набагато перевищують вартість металів, з яких вони виготовлені. Щорічно прямий збиток від корозії оцінюється сотнями мільярдів доларів (США, 2005 р.). І, нарешті, суттєвими можуть бути непрямі збитки, викликані корозією: витік нафти та газу з трубопроводів, підвищення витрат пального, погіршення якості продукції або псування в результаті її забруднення продуктами корозії, простоювання обладнання в результаті аварії, загроза людині та природі – екологічне забруднення. Тому боротьба з корозією є одним з найважливіших завдань. І щоб ефективно боротися з корозією, треба знати механізм окисно-відновних перетворень, які відбуваються в процесі корозії металів та сплавів.

Корозія металів – це гетерогенний процес, який відбувається на поверхні поділу метал–газ, або метал–розчинник (або розчин). На різних ділянках металевого предмету швидкість корозії неоднакова. Вона найбільша на вільних кінцях, місцях вигину та зазублинах, тоді як більш гладкі частини за інших однакових умов піддаються меншому псуванню.

Корозійну стійкість металів по відношенню до того чи іншого середовища звичайно оцінюють втратою маси зразка в грамах на 1 м^2 за годину обробки. Існує така шкала корозійної стійкості $g/(m^2 \cdot год)$:

<0,1 – цілком стійкий (ц.с.);

0,1–1 – задовільно стійкий (з.с.);

1–3 помірно стійкий (п.с.);

3–10 – малостійкий (м.с.);

>100 – метал вважають нестійким до даного середовища (н.с.).

Основні види корозії металів за характером руйнувань. Корозійне руйнування може охоплювати всю поверхню металу – *суцільна* (загальна) *рівномірна* та *нерівномірна* (рис. 13,а), або окремі ділянки – *місцева* (локальна) корозія (рис. 13,б,в,г). Корозійне руйнування металів може відбуватися між кристалітами металу – вглиб по межах зерен металу – *міжкристалітна* корозія (рис. 19, д). Цей вид корозії дуже небезпечний: з поверхні вона майже непомітна і розповсюджується вглибину металу, який втрачає цілісність, характерний металічний звук і за навантаження руйнується. *Транскристалітна* корозія (розтріскуюча) перетинає метал тріщиною крізь зерна (рис. 13,е). *Вибіркова* (селективна) корозія спостерігається у сплавах – руйнуються зерна одного з компонентів (рис. 13,ж).

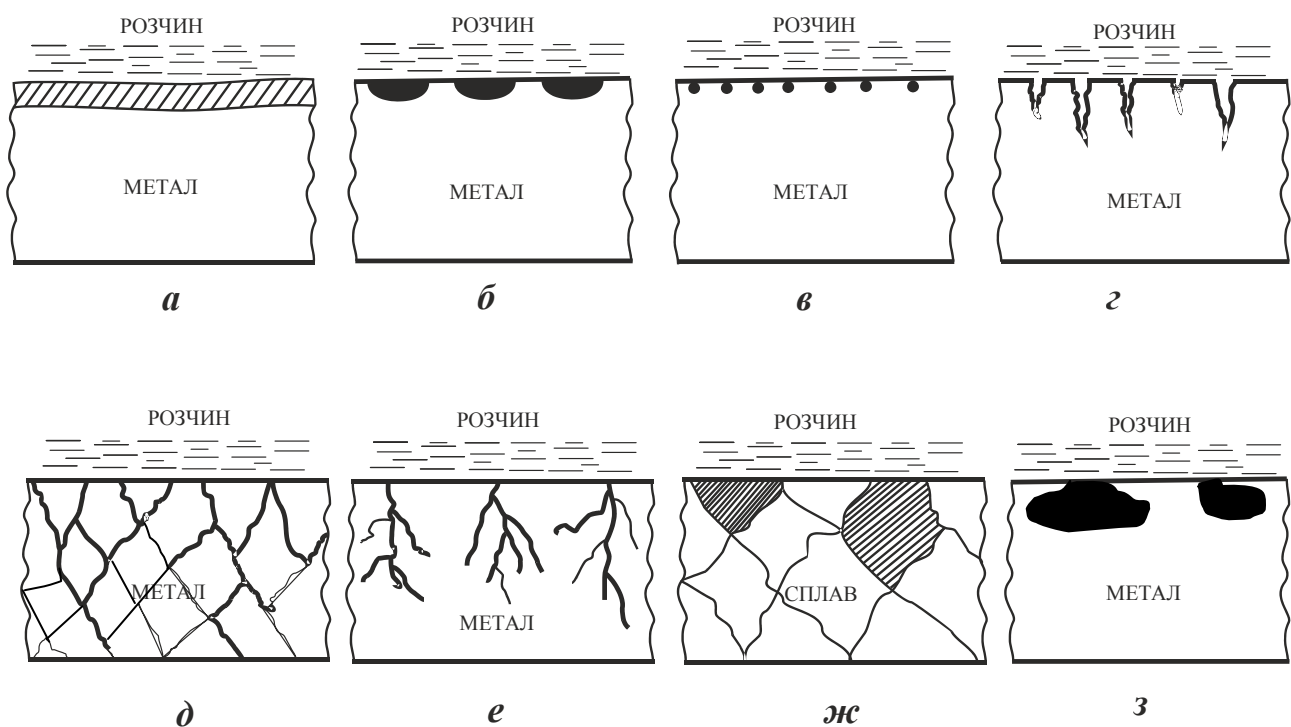


Рис. 19. Види корозійного руйнування: а – суцільна рівномірна корозія; б – плямиста корозія; в – крапкова корозія; г – пітинг; д – міжкристалітна корозія; е – транскристалітна корозія; ж – вибіркова корозія; з – виразкова корозія

Залежно від характеру навколишнього середовища на практиці розрізняють декілька видів корозії металів. Найважливіші з них: 1) атмосферна; 2) ґрунтова; 3) аераційна; 4) біохімічна; 5) контактна корозія.

Атмосферна корозія – корозія металів в атмосферних умовах. Цей тип самовільного окиснення металів на практиці є одним із найпоширеніших. У сухому та чистому повітрі корозійні процеси відбуваються повільно. Поверхня металу, що знаходиться у вологому середовищі, вкрита плівкою води, в якій розчинений кисень. У промислових районах до складу повітря входить досить велика кількість CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 , іноді NO_2 . Розчиняючись у воді, вони прискорюють корозію. У приморських районах висока концентрація хлоридів у повітрі також значно інтенсифікує корозійне руйнування металів. Інтенсивність корозії збільшується з підвищенням вологості повітря і вмісту в ньому газів, пилу, кіптю. Наявність мікрощілин, пор, жорсткостей та ін. деформацій поверхні металу підсилює конденсацію вологи, отже, сприяє корозії.

Ґрунтова корозія – це корозія металів у ґрунті, яка призводить до руйнування трубопроводів, оболонки кабелів, металевих палів, деталей будівельних споруд. Метал у цих умовах стикається з вологою ґрунту, яка містить розчинене повітря. Залежно від складу ґрунтових вод, структури та мінералогічного складу ґрунту швидкість цього виду корозії може значно змінюватися. Так, металеві вироби кородують дуже швидко, якщо вміст води у ґрунті досягає 20–25 %. Якщо вологість ґрунту незначна або значно більше, ніж 30 %, то корозія уповільнюється. Це пояснюється зменшенням у ґрунті вмісту кисню, оскільки пори ґрунту заповнюються водою. Підвищеною агресивністю відрізняються кислі ґрунти, особливо болотисті та торф'яні. У таких умовах трубопроводи руйнуються за півроку. Найменш активні піщані, сухі, з великим омичним опором ґрунти.

Аераційна корозія – руйнування металу, яке викликане неоднаковим доступом повітря (різною аерацією) до його окремих частин. При цьому ті частини металу, доступ кисню до яких мінімальний, кородують значно сильніше частин з більшим доступом кисню. В основі процесу аераційної корозії лежить елемент (*аераційна пара*) з електродами з одного і того самого металу: ділянка металу, яка більше вкрита адсорбованими молекулами кисню, виконує роль катода, а ділянка, до якої доступ кисню ускладнено, стає анодом.

До аераційної корозії відносяться випадки корозії трубопроводів під шаром вологи різної товщини, місця впуску і виводу води.

Біокорозія – руйнування металу продуктами життєдіяльності деяких мікроорганізмів. Так, ряд ґрунтових бактерій виробляє речовини, які агресивно діють на метали: CO_2 , SO_2 , H_2S та інші.

Контактна корозія спостерігається в теплофікаційних установках, коли, наприклад, мідні нагрівачі зміювика з'єднані із залізними кип'ятильниками або трубами. Інтенсивна корозія заліза відбувається біля місця з'єднання.

За механізмом окиснення металів або сплавів розрізняють **хімічну** та **електрохімічну** корозію.

5.1. Хімічна корозія

Хімічна корозія – це руйнування металу внаслідок його взаємодії зі середовищем, яке не проводить електричний струм.

Середовища, які викликають хімічне руйнування металів, називають **агресивними**. Хімічна корозія супроводжується переходом електронів безпосередньо від металу до окисника, при цьому в системі не виникає електричний струм. Хімічна корозія з'являється під час контакту металу з неелектролітами (**рідинна корозія**) або сухими газами за високих температур (**газова корозія**).

Рідинна хімічна корозія – корозія металів у рідкому середовищі, що не проводить електричний струм. У таких середовищах, як нафта, бензин, гас, мастила звичайно розвивається хімічна корозія. **Газова корозія** трапляється досить часто: при корозії металів у печах, вихлопних трубах, деталях двигунів внутрішнього згорання, лопатях газових турбін тощо. Газова корозія відбувається за термічної обробки металів. Вона виникає внаслідок дії на метал сухих газів (кисню, азоту, галогенів, карбон(IV) оксиду CO_2 , сульфур(IV) оксиду SO_2 або їх сумішей (O_2 та SO_2 , O_2 та H_2S тощо). У результаті газової корозії на поверхні металу утворюються відповідні сполуки: оксиди, сульфіді та ін.

Найчастіше хімічна корозія відбувається за високих температур, наприклад, корозія двигунів внутрішнього згорання, ракетних двигунів тощо. У пальному завжди містяться домішки (сірка, її сполуки), які, згоряючи,

перетворюються на SO_2 чи SO_3 – корозійно активні речовини. Вони руйнують елементи двигунів, сопла і т.д.

Швидкість хімічної корозії залежить від температури, природи середовища і металів. З підвищенням температури, як правило, інтенсивність корозії зростає. Це зумовлено збільшенням швидкості дифузії, зокрема кисню і металу, крізь оксидну плівку на поверхні металу, і утворенням тріщин, через які кисень проникає в метал і окиснює його далі.

Оксидні плівки у багатьох випадках захищають метал від подальшої корозії (*пасивація поверхні* металу). Так, поверхня алюмінію, цинку, хрому, кадмію, олова, берилію, танталу, міді вкрита тонкою (декілька *нм*), але дуже міцною плівкою їхніх оксидів, що перешкоджає корозії цих металів. Стійкими бувають плівки сполук металів з азотом – нітридні плівки. Пасивуванням пояснюється корозійна стійкість нержавіючих сталей та сплавів. Стійкі проти корозії захисні плівки можна добути і штучно, наприклад дією на метал (залізо, алюміній та інші) концентрованою нітратною кислотою.

Інтенсивність корозії металів зростає, якщо повітря містить значні кількості SO_2 , H_2S , HCl та ін. Тоді на поверхні металів утворюються різні солі, які за наявності води значно прискорюють корозію. Навіть за невеликої кількості вологи хімічна корозія набуває електрохімічного характеру.

5.2. Електрохімічна корозія

Електрохімічна корозія – це руйнування металу під час контакту з електролітами з виникненням у системі електричного струму. У цьому випадку поряд з хімічними процесами (окиснення) відбуваються й електричні (перенесення електронів від однієї ділянки до іншої).

Електрохімічна корозія відбувається за двома механізмами:

1) *гальванокорозія* – окиснення металу, який є анодом самовільно виникаючого гальванічного ланцюга;

2) *електрокорозія* – окиснення металу, який є анодом електролізної системи, яка самовільно виникає під впливом струму від зовнішнього джерела струму;

3) корозія, що виникає внаслідок перенесення заряду на рівномірній поверхні *без утворення гальванічного елемента*.

Гальванокорозія зумовлена тим, що кожний метал містить домішки інших металів (наприклад, залізо містить домішки міді) або неметалів (наприклад, зерна цементиту FeC_3 – ферум карбїду, графіту в сталі, технічному залізі, чавуні) і практично завжди поверхня металу вкрита розчином електроліту. Розчини електроліту утворюються навіть у процесі розчинення газів навколишнього середовища (CO_2 , SO_2 , H_2S , тощо) у конденсованій на поверхні металу воді. Унаслідок цього утворюється гальванічний елемент, анодом якого є більш активний метал, що буде окиснюватися, тобто кородувати. Чим далі один від одного розташовані метал і домішки в ряді напруг, тим більша *ЕРС* гальванічного елемента і тим інтенсивніше кородує метал.

Відомий випадок катастрофічно швидкого руйнування американської яхти «Поклик моря». Корпус цієї яхти був побудований з малоактивного сплаву монель-металу, а заклепки виготовлені з активного металу – сталі. У морській воді утворилася велика кількість гальванічних елементів, в яких заклепки були анодами, а корпус – катодом. Унаслідок великої величини *ЕРС* виник струм великої сили, який концентрувався на відносно невеликих ділянках – заклепках. Тому вони швидко прокородували, і ще під час пробної поїздки струмені води почали проникати всередину крізь заклепкові отвори.

Виникнення таких гальванопар є основною причиною швидкої корозії забруднених домішками металів. Так, швидкість корозії магнію в розчині $NaCl$ різко підвищується під впливом незначних домішок ($\sim 0,02\%$) Fe , Co , Ni , тоді як навіть значні домішки Mn , Al , Cd чи Sn на швидкість корозії практично не впливають. У деяких випадках незначні присадки іншого металу (наприклад, $0,2\%$ міді в залізі), навпаки, охороняють основний метал від корозії.

Аналогічно відбувається корозія сплавів, які звичайно є неоднорідними. У присутності електролітів певні ділянки поверхні сплавів відіграють роль катоду, а інші аноду. Висока корозійна стійкість властива сплавам із структурою твердих розчинів, наприклад, у нержавіючих сталях.

Надчисті метали, які практично не мають домішок, також можуть кородувати, що зумовлено наявністю на поверхні металів різних за електрохімічною активністю ділянок, дефектів у кристалах металу, різних за розмірами кристалів тощо. Тому якісна механічна обробка запобігає передчасній корозії металів.

Залежно від розмірів ділянок на металі, який кородує, розрізняють **мікрогальванокорозію** та **макрогальванокорозію**.

При **мікрогальванокорозії** поверхня металу має велику кількість **мікрогальванопар**, які виникають під час дотику неоднорідної поверхні металу з електролітом – утворюється **багатоелектродна електрохімічна система**.

Прикладом мікрогальванокорозії може слугувати ржавіння технічного заліза у вологій атмосфері. Анодом у такій системі буде *Fe*, а катодом, наприклад, зерна графіту (*C*) або цементиту (*FeC₃*):

Анодний процес: $2Fe - 4\bar{e} \rightarrow 2Fe^{2+}$.

Вторинні процеси: 1) $2Fe^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_2$;

2) $4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3$;

3) $Fe(OH)_3 - H_2O \rightarrow FeO(OH)$ або $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ – часткова дегідратація, утворення **бурої іржі**.

Катодний процес: $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$ –

відновлення розчиненого у воді кисню (**корозія з кисневою деполяризацією**), або

$2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ –

відновлення у кислому середовищі (**корозія з водневою деполяризацією**).

Макрогальванокорозія характеризується великими розмірами кородуючого елемента. Приклад: корозія оцинкованого або лудженого заліза. У процесі руйнування суцільності захисного покриття виникають макрогальванопари: *Zn/Fe* та *Sn/Fe* (рис. 14).

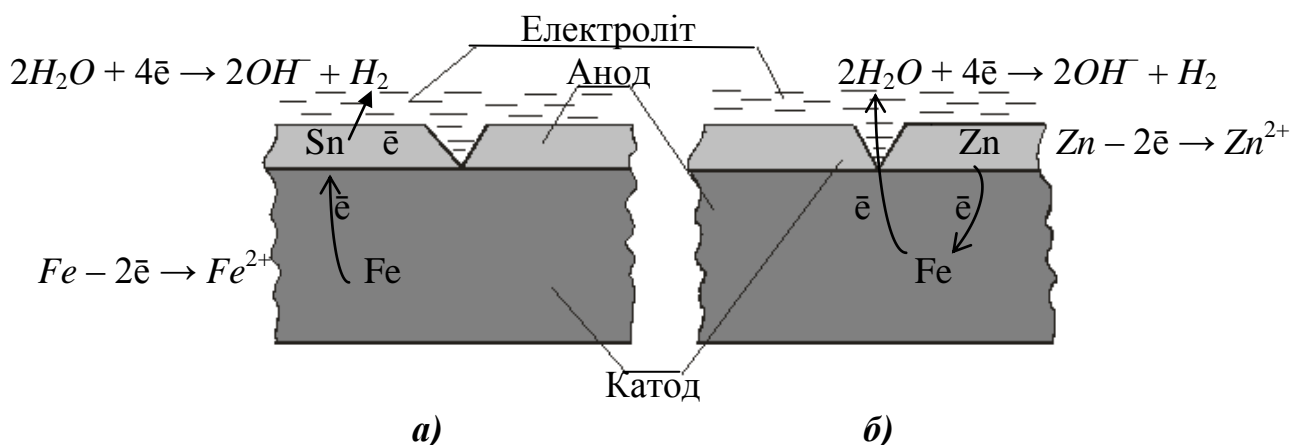


Рис. 14. Схеми макрогальванокорозії заліза: а – оцинкованого; б – лудженого

Під час роботи гальванопари Zn/Fe окиснюється (руйнується) цинк, як більш активний метал (Zn в ряді напруг розташований лівіше за Fe). За рахунок електронів цинку залізо захищається від корозії доти, доки Zn цілком не прокородує.

Анодний процес: $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$.

Вторинна реакція коронування: $2Zn^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Zn(OH)_2$.

Катодний процес (на Fe): $2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 2OH^- + H_2$.

У випадку гальванопари Sn/Fe залізо, як більш активний метал, буде анодом (окиснюється, руйнується), а катодом – олово (залишається без зміни).

На швидкість гальванокорозії впливає характер розчину електроліту. Чим вища його кислотність (тобто менший рН) і більший вміст у ньому окисників, тим швидше відбувається корозія. Значно зростає корозія з підвищенням температури.

За наявності деяких речовин корозія відбувається особливо енергійно. Речовини, які прискорюють корозію металів і сплавів, називаються **активаторами** або **стимуляторами корозії**. До енергійних стимуляторів корозії належать, наприклад, хлорид-іони, розчинений у воді кисень. Іони Cl^- , яких багато в морській воді, спричиняють активну корозію підводних частин кораблів.

Електрокорозія виникає під впливом електричного струму від зовнішнього джерела. Наприклад, електрокорозія металевого трубопроводу під впливом так званих **блукаючих струмів** (відгалуження струмів від рейок електротранспорту – трамваю, метро, електрозалізничних шляхів, на стиках з поганою ізоляцією, на різних електроустановках, які працюють на постійному струмі). Блукаючі струми руйнують підземні металеві споруди, трубопроводи, електрокабелі.

Електрокорозія пов'язана з тим, що ділянка конструкції, де входить струм, є катодом, а місце виходу – анодом, тобто в місцях виходу струмів метал кородує (рис. 15). Блукаючі струми досягають 300 А і діють у радіусі десятків кілометрів.

Від джерел перемінного струму блукаючі струми викликають слабку корозію в підземних виробів зі сталі і сильну у виробів з кольорових металів.

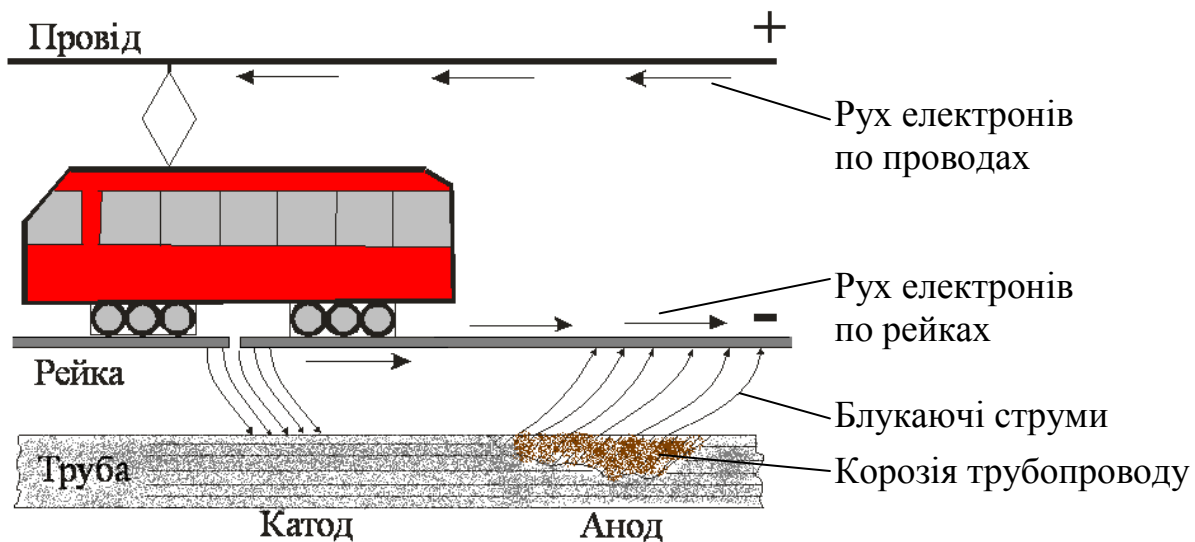


Рис. 15. Схема електрокорозії

5.3. Захист від корозії

Для того щоб запобігти корозії або усунути корозію металів і сплавів, найчастіше застосовують різноманітні методи захисту: ізоляція металів від навколишнього середовища, зміна корозійного середовища та електрохімічні методи.

Ізоляція металів від навколишнього середовища. Цей метод полягає в тому, що на поверхні металів наносять різні покриття:

- **органічні покриття:** фарби, лаки, полімерні покриття, гуми, бітуми, асфальти, технічний вазелін.
- **неорганічні покриття:** емалі, торкрети (покриття тонким шаром цементу).
- **хімічні покриття**, тобто:

1) обробка *перетворювачами іржі*, дія яких полягає в перетворенні продуктів корозії (різних модифікацій гідроксидів, сульфатів та хлоридів металу, які сприяють розвитку процесу корозії) у неактивні в корозійному відношенні сполуки. З цією метою використовують фосфатну кислоту, танін, солі лимонної кислоти, ферумціанідні солі, наприклад жовту кров'яну сіль $K_4[Fe(CN)_6]$. Інший принцип засновано на перетворенні та одночасній ізоляції оксидів металів з використанням сумішей, що містять плівкотвірні речовини, наприклад полівінілові емульсії, олії, алкідні смоли та добавки, які гальмують корозію (інгібітори). Перетворювачі іржі використовують для очищення покрівлі, внутрішніх поверхонь цистерн, баків, промислових споруд, тунелів

метро, відкритих, але важкодоступних місць автомобілів, сільгоспмашин, на які впливають волога, сіль, отрутохімікати. Експлуатаційна стійкість покриттів з використанням перетворювачів іржі у 2–3 рази вища, ніж без їх використання;

2) *пасивація* – хімічна обробка поверхні метала *пасиваторами* з утворенням на поверхні стійких до корозії хімічних сполук (оксидів, фосфатів, хроматів). Пасивація широко використовується в промисловості. Для захисту, наприклад, злитків магнію від атмосферної корозії їх обробляють розчином дихромату калію. За дії концентрованої нітратної кислоти на залізо останнє вкривається шаром оксиду, який запобігає подальшому впливу кислоти на метал. Крім заліза, концентрованою нітратною кислотою пасивуються алюміній, хром, титан. Це використовують для перевезення нітратної кислоти, меланжу (суміші концентрованих нітратної та сульфатної кислот), у виробництві металевої апаратури, потрібної для роботи з нітратною кислотою.

- ***Металеві покриття*** – метал ізолюють від навколишнього середовища нанесенням на його поверхню плівки іншого металу. Техніку осадження металевих покриттів електролізом називають *гальванотехнікою*. Існують два варіанти гальванічних покриттів: *катодне* та *анодне*. У першому випадку на поверхню активного металу наносять шар малоактивного металу, наприклад покриття *Sn, Pb, Ni* на залізі. За анодного покриття ізолюється менш активний метал, тобто на його поверхню наносять більш активний метал, наприклад, оцинкування, кадміювання заліза. Важливо, щоб поверхня покриття була суцільною, інакше на місцях тріщин і зломів починається інтенсивна корозія більш активного металу (анода).

Металічні покриття наносять не лише гальванічним способом:

1) *метод металізації* – за допомогою пульверизаторів розплавлений захисний метал (який призначений для захисту металевої деталі, виробу) наносять на поверхню металевого виробу або занурюють виріб у ванну з розплавом захисного металу; наприклад, залізні деталі занурюють у ванну з розплавами *Zn, Sn, Pb, Ni, Cu, Al*;

2) *дифузійний спосіб* покриття заснований на дифузії атомів захисного металу за високих температур у поверхневий шар виробу, який захищається. При цьому утворюється поверхневий сплав. У такий спосіб наносять покриття хрому – *термохромовання*, алюмінію – *алітування*.

Антикорозійне легування металів. Підвищують корозійну стійкість металів і антикорозійним легуванням – введенням до металу спеціальних *легуючих добавок* (*ligare* – пов’язувати, з’єднувати). Наприклад, домішки 0,2–0,5 % *Cu* у три рази підвищують стійкість сталі. Легуючими можуть бути домішки *Cr, Mo, Ni*, або, навпаки, вилученням з металу домішок, які прискорюють корозію, наприклад *Al*.

Зміна корозійного середовища. Зменшення корозії досягається усуненням або зниженням концентрації агресивних реагентів у навколишньому середовищі, а також введенням речовин, які значно уповільнюють корозію. Речовини, незначні добавки яких до корозійного середовища різко зменшують корозію металів (сплавів), називаються *уповільнювачами* або *інгібіторами корозії* (*inhibire* – гальмувати). Інгібітори уповільнюють корозію, не змінюючи при цьому агресивних властивостей середовища. На поверхні металу вони утворюють захисну плівку, яка ізолює метал, або так змінюють його електродний потенціал, що активність його зменшується. Інгібіторами можуть бути як органічні, так і неорганічні речовини та їх суміші: хромати, нітрати, фосфати металів, хромат циклогексиламонію $[C_6H_{11}NH_3]CrO_4$. Широко використовують інгібітори марок ПБ, ЧМ, «Катапін». Наприклад, «Катапін» – інгібітор кислотної корозії, уповільнює корозію сталі практично в усіх кислотах. У сульфатній кислоті, навіть за наявності калій йодиду, швидкість корозії в присутності цього інгібітору зменшується в 7000 разів. Інгібітори кислотної корозії надзвичайно важливі, оскільки більшість хімічних реакторів працює в агресивному кислому середовищі.

Електрохімічні методи захисту застосовують у випадках, коли металева конструкція працює в умовах вологого ґрунту або в агресивному водному середовищі (трубопроводи, пароплави, палі морських нафтопромислів тощо). Суть цих методів полягає в тому, що металеву конструкцію, яку захищають від корозії, використовують як катод. Розрізняють *катодний* і *протекторний* методи захисту.

За *протекторного захисту* штучно створюють гальванічний елемент, в якому катод – конструкція, яку захищають, а анод (*протектор*) – кусок більш активного металу, який контактує з катодом. Наприклад, до корпусу корабля

приєднується цинкова пластина, яка виконує роль протектора. Zn як більш активний, ніж залізо, метал (анод) розчинятиметься і захищатиме корпус від корозії – рис. 16,а).

Катодний захист (електрозахист) полягає у приєднанні об'єкта, який захищається, до катода – джерела постійного струму (рис. 16,б). До анода можна приєднати металеву балку, рейку, брухт (або графіт), які поступово кородують, захищаючи від корозії споруду.

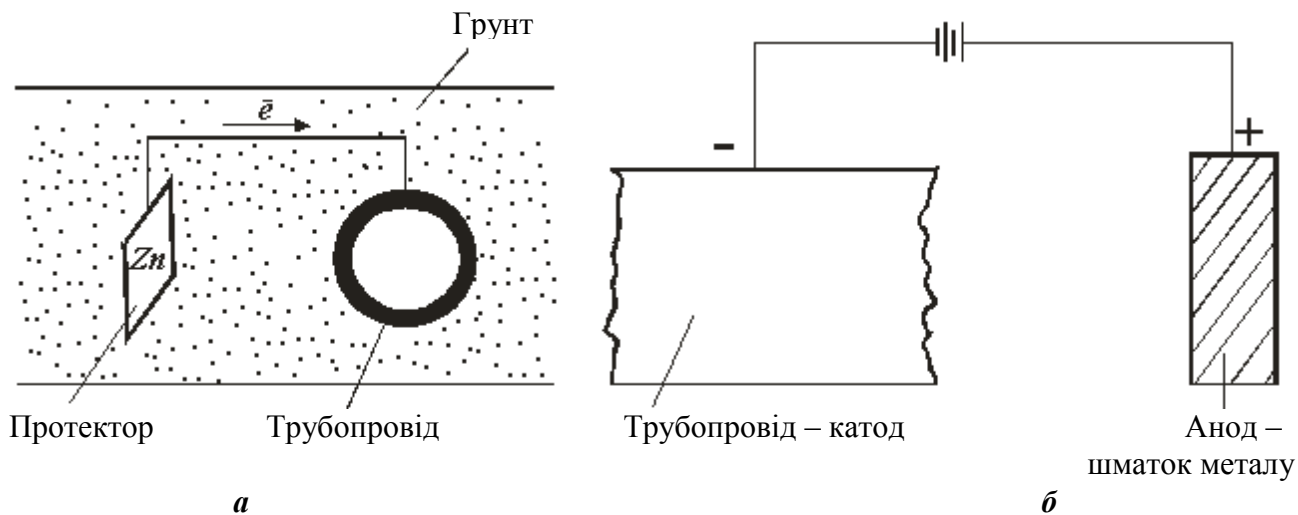


Рис. 16. Схема протекторного (а) та катодного (б) захисту

Композиційні матеріали. Найбільш перспективним сучасним методом захисту від корозії є заміна конструкцій, деталей з металів та сплавів на композиційні матеріали. **Композиційні матеріали** – штучно створені неоднорідні матеріали, властивості яких у широкому діапазоні змінюються на рівні структурної неоднорідності, на рівні сполучення різних та розподілених фаз: *матриці* та *наповнювача*, які під навантаженням працюють сумісно.

Особливе місце серед композитів займають полімерні композиційні матеріали (ПКМ), які мають комплекс цінних фізико-механічних, хімічних, теплофізичних та триботехнічних властивостей. Порівняльна оцінка конструктивних властивостей ПКМ з традиційними металічними матеріалами (сталь, алюміній, титан) показує, що за основними критеріями (густиною, модулем пружності, короткочасною та тривалою міцністю за різних видів навантажень, повзучістю, стійкістю до втоми, здатністю до демпфірування та корозійною стійкістю) ПКМ у діапазоні температур від -60 до $+200^{\circ}C$

перевершують алюмінієві сплави, а здебільшого – титанові сплави та сталі. У деяких випадках ПКМ здатні працювати в умовах, які виключають використання металів, тому композиційні матеріали знаходять широке застосування в аерокосмічній та військовій техніці, автомобіле- та суднобудуванні, машинобудуванні та робототехніці, в обладнанні хімічного комплексу та нафтовидобутку, електротехніці та спортивному спорядженні.

Запитання для самоконтролю

1. Визначте, що таке корозія. Якої шкоди вона завдає промисловості? Як оцінюють корозійну стійкість металів?
2. Охарактеризуйте основні види корозії по типах руйнувань.
3. Що викликає атмосферну корозію? Ґрунтову корозію? Від чого вони залежать?
4. З'ясуйте, що таке аераційна корозія? Поясніть її механізм. Що викликає біокорозію? Контактну корозію?
5. Розкажіть, унаслідок чого утворюється хімічна корозія? Які типи хімічної корозії Ви знаєте?
6. Що таке електрохімічна корозія? Які типи електрохімічної корозії Ви знаєте? Поясніть причини виникнення та механізм гальванокорозії.
7. Чим відрізняється мікрогальванокорозія від макрогальванокорозії? Які хімічні процеси відбуваються під час мікро- і макрогальванокорозії?
8. Що є причиною виникнення електрокорозії? Поясніть електрохімічні методи захисту металів від корозії?
9. Розкажіть про ізоляцію металів від навколишнього середовища. Назвіть типи покриттів.
10. Що таке легування металів? Інгібітори корозії? Композиційні матеріали?

Лабораторна робота № 5

ГАЛЬВАНOKOPOЗІЯ METALІB

Обладнання та реактиви: U-подібна трубка, дві чашки Петрі, наждачний і фільтрувальний папір, мідний дріт, сталевий цвях, пластинки оцинкованого та лудженого заліза, фероксил-індикатор, дистильована вода.

Хід роботи. Для виявлення продуктів корозії застосовують **фероксил-індикатор**. Він містить:

- 1) фенолфталеїн, що на катодних ділянках від надлишку іонів OH зафарбовується в малиновий колір;
- 2) $K_3[Fe(CN)_6]$, що утворює із іонами Fe^{2+} синій осад $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ на анодних ділянках;
- 3) $NaCl$ як електроліт.

Дослід 1. Гальванокорозія заліза в контакті з міддю.

В U-подібну трубку налийте розчин фероксил-індикатору. Опустіть в одне коліно трубки зачищений залізний цвях, а в інше – мідний дріт, з'єднаний із цвяхом. Як змінилося забарвлення розчину?

Поясніть явища, що спостерігали. Напишіть рівняння анодного і катодного процесів.

Дослід 2. Корозія лудженого заліза.

Шматок лудженого заліза (білої жерсті) із нанесеною на неї глибокою подряпиною, що оголює залізо, помістіть в чашку і залийте тонким шаром розчину фероксил-індикатору. Поясніть розподіл синього і червоного забарвлення, що спостерігається. Запишіть рівняння анодного і катодного процесів.

Дослід 3. Корозія оцинкованого заліза.

Випробуйте фероксил-індикатором шматок оцинкованого заліза з нанесеною подряпиною. З'ясуйте причину відмінності характеру корозії оцинкованого заліза від корозії лудженого заліза. Зокрема, поясніть, чому на оцинкованому залізі відсутні сині плями. Запишіть рівняння анодного і катодного процесів.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. **Байрачний Б.І.** Технічна електрохімія: підручник у 5-ти ч.: Сучасні хімічні джерела струму, електроліз розплавів, електросинтез хімічних речовин / Б.І. Байрачний, Г.Г. Тульський, І.А. Токарєва. – Харків: НТУ «ХП», 2016. – Ч.5. – 272 с.
2. **Герасимов В.В.** Прогнозирование коррозии металлов / В.В. Герасимов. – М.: Металлургия, 1989. – 152 с.
3. **Глінка М.Л.** Загальна хімія / М.Л. Глінка. – К.: Вища школа, 1988. – 639 с.
4. **Григор'єва В.В.** Загальна хімія / В.В. Григор'єва, В.М. Самійленко, А.М. Сич. – К.: Вища школа, 1991. – 431 с.
5. Загальна та біонеорганічна хімія / [О.І. Карнаухов, Д.О. Мельничук, К.О. Чеботько, В.А. Копілевич]. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 544 с.
6. **Кириченко В.І.** Загальна хімія / В.І. Кириченко. – К.: Вища школа, 2005. – 639 с.
7. **Кислова О. В.** Основи електрохімії: навч. посіб. / О.В. Кислова, І.С. Макєєва. – К.: КНУТД, 2017. – 128 с.
8. **Кристиан Г.** Аналитическая химия: в 2 т. / Г. Кристиан; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – Т. 1. – 623 с.
9. **Миронюк І.Ф.** Електрохімія та її практичні аспекти: навч. посіб. / І.Ф. Миронюк, І.М. Микитин. – Івано-Франківськ: Прикарпатський національний ун-т імені Василя Стефаника, 2016. – 174 с.
10. **Мустяца О.Н.** Окисно-відновні реакції та електрохімія: навч. посіб. / О.Н. Мустяца. – [3-тє вид., перероб. та доп.]. – К.: Арістей, 2007. – 148 с.
11. **Улиг Г.Г.** Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.И. Рєви. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
12. **Черкасова Н.Г.** Полімерні композиційні матеріали в сільгоспмашинобудуванні / Н.Г. Черкасова, О.І. Буря. – Дніпропетровськ: Січ, 2000. – 91 с.
13. **Черкасова Н.Г.** Хімія: практикум / Н.Г. Черкасова. – Дніпропетровськ: ІМА-Прес, 2014. – 187 с.
14. **Эрдей-Груз Т.** Химические источники энергии / Т. Эрдей-Груз. – М.: Мир, 1974. – 303 с.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	3
1. ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ	4
2. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ.....	16
3. АКУМУЛЯТОРИ.....	41
4. ЕЛЕКТРОЛІЗ.....	54
5. КОРОЗІЯ.....	69
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	83

Навчальне видання

ПЕТРУШИНА Галина Олександрівна

ЕЛЕКТРОХІМІЯ

Навчальний посібник

Редактор С.Г. Пустовгарова
Комп'ютерний набір і верстка Г.О. Петрушина

Дніпровський державний аграрно-економічний університет
49600, Дніпро, вул. Сергія Єфремова, 25
Телефон: (056)713-51-75; факс: (056)744-08-67.
E-mail: redviddsau@dsau.dp.ua, info@dsau.dp.ua
Web: www.dsau.dp.ua, www.ojs.dsau.dp.ua

Підписано до друку _____ . Формат _____ .
Обл.-вид. арк. 4,8. Ум. друк. арк. 4,5
Папір офсетний. Наклад _____ прим. Зам. № _____ .