

**Державний вищий навчальний заклад  
“Запорізький національний університет”  
Міністерства освіти і науки України**

Л.О. Омелянчик, Н.П. Синяєва, О.Л. Рачинська

## **ЕЛЕКТРОХІМІЯ**

### **НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК**

для студентів біологічного факультету спеціальності «Хімія»  
денної форми навчання

**ЗАПОРІЖЖЯ 2011**

**Державний вищий навчальний заклад  
“Запорізький національний університет”  
Міністерства освіти і науки України**

Л.О. Омелянчик, Н.П. Сияєва, О.Л. Рачинська

**ЕЛЕКТРОХІМІЯ**

**НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК**

для студентів біологічного факультету спеціальності «Хімія»  
денної форми навчання

Затверджено  
вченою радою ЗНУ  
Протокол №  
від                      року

Запоріжжя  
2011

УДК: 621.35: 544.6 (075.8)

Л.О. Омелянчик, Н.П. Синяєва, О.Л. Рачинська

**Електрохімія:** Навчально-методичний для студентів біологічного факультету спеціальності «Хімія» денної форми навчання / Укладачі: Л.О. Омелянчик, Н.П. Синяєва, О.Л. Рачинська. – Запоріжжя: ЗНУ, 2011. – с.

Навчально-методичний посібник містить навчальні завдання з підготовки до лабораторних занять з курсу «Електрохімії».

Призначений для студентів біологічного факультету спеціальності “Хімія” денної форми навчання.

Рецензент  
Відповідальний за випуск

Л.О. Гаврилова  
Л.О. Омелянчик

Навчально-методичне видання  
(українською мовою)

Омельянчик Людмила Олександрівна

Синяєва Ніна Петрівна

Рачинська Олена Леонідівна

## **ЕЛЕКТРОХІМІЯ**

### **НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК**

до лабораторних робіт та самопідготовки  
( для студентів біологічного факультету спеціальності «Хімія»)

Рецензент

Відповідальний за випуск

Корректор

Л.О. Омельянчик

О.Л. Рачинська

## Зміст

1. Вступ.....	5
2. Умовні позначення.....	6
3. Лабораторна робота № 1. Гальванічний елемент.....	10
3.1. Теоретична частина.....	10
3.2. Експериментальна частина.....	11
3.3. Контрольні питання.....	12
3.4. Приклади і завдання.....	12
А. Приклади розв'язання задач.....	12
Б. Задачі для самостійного рішення.....	16
4. Лабораторна робота № 2. Вимірювання потенціалів та ЕДС гальванічних елементів.....	17
4.1. Теоретична частина.....	17
4.2. Експериментальна частина.....	19
4.3. Контрольні питання.....	20
4.4. Приклади і завдання.....	20
А. Приклади розв'язання задач.....	20
Б. Задачі для самостійного рішення.....	22
5. Лабораторна робота № 3. Вимірювання електропровідності розчинів електролітів методом кондуктометрії.....	23
5.1. Теоретична частина.....	23
5.2. Експериментальна частина.....	26
5.3. Контрольні питання.....	28
5.4. Задачі для самостійного рішення.....	28
6. Лабораторна робота №4. Електроліз.....	28
6.1. Теоретична частина.....	29
6.2. Експериментальна частина.....	30
6.3. Контрольні питання.....	31
6.4. Приклади і завдання.....	31
А. Приклади розв'язання задач.....	31
Б. Задачі для самостійного рішення.....	34
7. Лабораторна робота №5. Електрохімічна корозія.....	34
7.1. Теоретична частина.....	35
7.2. Експериментальна частина.....	36
8. Лабораторна робота № 6. Електрохімічна корозія з оксигеновою деполяризацією.....	37
8.1. Теоретична частина.....	37
8.2. Експериментальна частина.....	38

8.3.Контрольні питання.....	40
8.4.Приклади і завдання.....	40
А.Приклади розв'язання задач.....	40
Б. Задачі для самостійного рішення.....	41
9.Питання до іспиту з дисципліни «Електрохімія».....	42
10.Тести для самостійної підготовки студентів з дисципліни «Електрохімія».....	45
10.1. Гальванічний елемент .....	45
10.2. Електродні потенціали та ЕДС гальванічних елементів.....	46
10.3. Вимірювання електропровідності електродитів методом кондуктометрії.....	47
10.4. Електроліз.....	48
10.5. Електрохімічна корозія.....	49
10.6. Електрохімічна корозія з оксигеновою деполяризацією.....	49
11. Глосарій.....	51
12. Додатки.....	57
12.1 Електрохімічна термінологія, яка використовується в розрахунках.....	57
13. Таблиці.....	69
14. Літературні джерела.....	81

## ВСТУП

Мета навчально-методичного посібника з курсу «Електрохімія» довести до студентів основні розділи теоретичної та прикладної електрохімії: класифікацію електролітів, виміри електропровідності розчинів та розплавів і твердих електролітів, кінетика та термодинаміка нерівноважних процесів в електролітах, гальванічний елемент, електроліз, електрохімічна корозія, методи захисту від корозії.

Завданням є ознайомлення з класифікацією електролітів, основними законами та рівновагою в іонних реакціях розчинів електролітів; хімічною термодинамікою електролітів; надати уяву про ЕРС гальванічних елементів, кінетику та термодинаміку електродних процесів, електроліз, процеси електрохімічної корозії.

Шість лабораторних робіт, які ввійшли до навчально-методичного посібника з курсу «Електрохімія» для студентів спеціальності «Хімія» відповідають шести основним темам курсу: гальванічний елемент, вимірювання електродних потенціалів та ЕРС гальванічних елементів, вимірювання електропровідності розчинів електролітів методом кондуктометрії, електроліз, електрохімічна корозія, електрохімічна корозія з оксигеновою поляризацією.

Теоретичний матеріал полегшує засвоєння курсу електрохімії та супроводжується тематично підібраними розв'язаними задачами і задачами для самостійного рішення.

Кожна тема лабораторної роботи сприяє опануванню практичних навичок та закріпленню набутих теоретичних знань, крім того надає можливість використовувати навички, одержані в процесі лабораторних занять до модельних ситуацій на прикладі розрахункових задач.

Навчально-методичний посібник підготовлений з урахуванням їх хімічної та фізико-математичної підготовки для студентів біологічного факультету спеціальності «Хімія»

### Умовні позначення

	Символ	Розмірність
Активність електроліту	$a$	моль/л
Атомна вага	$A$	
Вологість абсолютна повітря	$f$	г/м <sup>3</sup>
Час процесу	$\tau$	с
Вихід по речовині	$B_B$	%
Вихід по струму	$B_T$	%
Вихід по енергії	$B_E$	%
Грам-еквівалент	$\mathcal{E}$	
Тиск газів	$P$	Па
Тиск газів парціальний	$P_l$	Па
Довжина	$L$	м
Частка у струмоутворенні	$\Delta_l$	%
Кількість тепла	$Q_T$	Дж
Кількість електрики (ємність)		
теоретична	$Q_{теор}$	Кл
фактична	$Q_{факт}$	Кл
Кількість електронів, що беруть участь у реакції	$z$	
Концентрація електроліту	$C$	моль/л
Коефіцієнт активності	$\gamma_i$	
Коефіцієнт використання активної речовини	$K_{исп}$	%
Коефіцієнт електропровідності	$\alpha$	



температурний		
Маса речовини	$g$	кг
Машинний час роботи електролізу	$f$	доли, %
Молекулярна вага	$M$	
Потужність	$N$	Вт
Напруга	$V$	В
Напруга розкладання	$U_{HP}$	В
Об'єм	$v$	л, м <sup>3</sup>
Віддача по струму	$\gamma_T$	%
Віддача по енергії	$\gamma_e$	%
Густина речовини	$d$	кг/м <sup>3</sup>
Щільність струму	$j$	А*м <sup>-2</sup>
Поверхня	$S$	м <sup>2</sup>
Поляризація (катодна й анодна)	$\eta$	В
Пористість	$\Pi$	%
Потенціал електрода	$\varphi$	В
Розсіююча здатність електроліту	$PC$	%
Відстань міжелектродна	$l$	м
Витрата речовини		
	теоретичний	$g_{теор}$ кг
	фактичний	$g_{факт}$ кг
Саморозряд	$G_q$	%
Сила струму	$I$	А
Швидкість руху	$u$	м/с
Зміст речовини в суміші	$p_i$	%

Опір	омічний	$R$	Ом
	питомий	$\rho$	Ом*м
Ступінь розкладання солі		$K_o$	%
Темп виходу підвісок (з автомата або напівавтомата)		$\tau_{II}$	с
Температура		$t, T$	К
Теплова напруга розкладання		$E_T$	В
Теплоємність		$c$	<u>Дж/К</u>
Тепломісткість		$i$	кДж/кг
Термодинамічний потенціал Гіббса		$\Delta\Phi$	Дж/моль
Товщина (металу, осаду й т.д.)		$\delta$	м
Питома ємність джерела струму			
	по масі	$Q_g$	А*с/кг
	по об'єму	$Q_v$	А*с/ м <sup>3</sup>
Питома ємність речовини		$\sigma$	А*с/кг
Питома потужність			
	по масі	$N_g$	Вт/кг
	по об'єму	$N_v$	Вт/м <sup>3</sup>
Питома витрата речовини		$m$	кг/А*с
Питома витрата електроенергії		$W_g$	Вт*с/кг
Питома енергія джерела струму			
	по масі	$W_g$	Вт*с/кг
	по об'єму	$W_v$	Вт*с/ м <sup>3</sup>
Універсальна газова постійна		$R_r$	Дж*°С*моль
Число переносу		$n_i$	доли

Число Фарадея		$F$	Кл/моль
Число електрохімічних апаратів		$n$	
Крок підвіски (в автоматі або напівавтоматі)		$l_{II}$	м
Еквівалент електрохімічний		$q$	кг/А*с
Електрорушійна сила		$E$	В
Електропровідність			
	питома	$\chi$	См*см <sup>-1</sup>
	еквівалентна	$\lambda$	Ом <sup>-1</sup> *см <sup>2</sup> *г*экв <sup>-1</sup>
Энтальпия		$\Delta H$	Дж/моль
Энтропия		$S_s$	Дж/(моль*К)

## Лабораторна робота №1

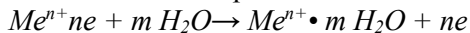
### Тема: Гальванічний елемент

**Мета:** навчитися визначати ЕРС гальванічного елемента, навчитися практично складати гальванічний елемент на прикладі концентраційного елемента.

**Прилади, розчини, матеріали:** вольтметр, пластини з цинку та купруму, хімічні стакани, U-образна трубка з електролітом КСІ з агар-агаром, 1 М розчин  $ZnSO_4$ , 1М розчин  $CuSO_4$ , 0,01 М розчин  $ZnSO_4$ .

### I. Теоретична частина

Причина виникнення струму в гальванічних елементах полягає в наступному, якщо занурити будь-який метал у воду, то іони, які входять до складу його кристалічної ґратки, за рахунок дії сильно поляризованих молекул води гідратуються, зв'язок їх з іншими іонами слабшає, вони переходять в шар води, який прилягає до поверхні пластинки. При цьому виникає електростатична взаємодія між іонами, які перейшли у розчин із негативно зарядженої пластинки металу і в системі настає рівновага:



Подібна взаємодія виникає при зануренні металу в розчин своєї солі.

При зануренні металу в воду, або металу в розчин своєї солі виникає подвійний електричний шар, це явище обумовлює виникнення стрибку потенціалу – електричного потенціалу, величина якого залежить від природи металу, концентрації його іонів в розчині, температури.

Математично ця залежність визначається рівнянням Нернста :

$$E_{Me} = E^{\circ}_{Me} + RT/nF \ln c$$

$E_{Me}$  – рівноважний електронний потенціал;

$E^{\circ}_{Me}$  – нормальний (стандартний) електродний потенціал;

R – універсальна газова стала;

T – температура, К;

n – валентність іону;

F – число Фарадея (96500 Кл)

c – концентрація іонів в розчині;

Якщо підставити всі сталі величини рівняння Нернста

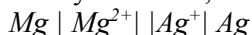
прийме вигляд:

$$E_{Me} = E^{\circ}_{Me} + 0,059/n \ln c$$

При  $C = 1$  г-іон/л рівноважний потенціал буде дорівнювати нормальному (стандартному) електродному потенціалу.

Рівняння Нернста можна використовувати тільки для металів, які занурені в розчин своєї солі.

Для умовного зображення гальванічних елементів прийнята така форма запису: всі речовини системи записують підряд в один рядок. Негативний електрод записують зліва, позитивний справа:



У гальванічному елементі окиснення відбувається на аноді, а відновлення на катоді.

Відомо, що ЕРС гальванічного елементу розраховують за різницею електродних потенціалів катоду та аноду. Величина ЕРС завжди має позитивне значення.

У процесі роботи гальванічного елементу ЕРС, як правило зменшується, тому що значення електродного потенціалу катоду та аноду, якщо через них проходить електричний струм, змінюється.

Зміна потенціалів електродів при роботі гальванічних елементів створює їх поляризацію. Поляризація електродів зменшує ЕРС і заважає нормальній роботі гальванічного елементу. Крім того поляризація електродів знижується деполяризацією.

## II. Експериментальна частина

### Дослід 1. Визначення ЕРС елементу Даніеля-Якобі.

В один стакан налити 100 см<sup>3</sup> 1 м розчину ZnSO<sub>4</sub>, а в інший стільки ж 1м розчину CuSO<sub>4</sub>. Зачистити цинкову пластинку та пластинку з купрум, занурити їх в розчини своїх солей і з'єднати U – образною трубкою з електролітом KCl, з агар-агаром. Зібрати електролітичну схему, витримуючи полярність (цинкова пластинка – негативний полюс) замкнути ланцюг електролітичним мостиком, одразу включивши секундомір. Записати данні вольтметра. Через п'ять хвилин данні вольтметра знову записують і дивляться зміну ЕРС від часу.

Розімкнути ланцюг.

### Дослід 2. Зібрати концентраційний гальванічний елемент.

Налити в один стакан 1 М розчину ZnSO<sub>4</sub>, в інший – розчином 0,01 М ZnSO<sub>4</sub> з'єднати стакани електричним мостиком, занурити в кожний стакан цинкові електроди і з'єднати проводами з

вольтметром.

За таблицею нормальних електронних потенціалів і за рівнянням Нернста розрахувати потенціал кожного електроду.

### **Контрольні питання:**

1. Замалювати схему гальванічних елементів.
2. Написати рівняння процесів на аноді та на катоді гальванічного елемента Даніеля-Якобі. Рівняння окисно-відновної реакції.
3. Відобразити подвійний електронний шар на межі розподілу метал –розчин його солі.
4. Розрахувати теоретичну величину ЕРС гальванічних елементів: Даніеля-Якобі і концентраційного.
5. Показати на схемі гальванічних елементів напрямок руху електронів та іонів.
6. Визначити який гальванічний елемент практично поляризується.

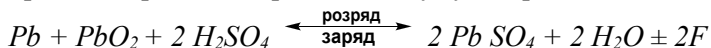
### **Приклади і завдання:**

#### **А. Приклади розв'язання задач:**

1. Щільність розчину сірчаної кислоти у зарядженому свинцем акумуляторі  $d_3$  повинна дорівнювати 1,28 (концентрація 36,87% по масі) у розрядженому акумуляторі  $d_p = 1,10$  (концентрація 14,35%). Скільки електроліту повинно бути залито у повністю розряджений акумулятор з фактичною ємністю  $Q_{\text{факт}} = 120 \text{ а} \cdot \text{ч}$ , щоб зміни щільності його електроліту у процесі заряду-розряду знаходилися у зазначених межах? Який буде при цьому коефіцієнт використання  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

*Розв'язання:*

- 1). Сумарна електрохімічна реакція в акумуляторі:



Згідно сумарній реакції, при проходженні одного фарадея (1 F) електрики у ході заряду акумулятора буде витрачений 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  і виділиться 1 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Звідси електрохімічні еквіваленти цих речовин:

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{zF} = \frac{18,0}{1 \cdot 26,8} = 0,672 \text{ г/а} \cdot \text{ч};$$

$$q_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{zF} = \frac{98,1}{1 \cdot 26,8} = 3,66 \text{ г/а} \cdot \text{ч}.$$

2). Розрахуємо зміну вмісту компонентів в електроліті акумулятора у ході його заряду. Витратиться води

$$g_{H_2O} = q_{H_2O} Q_{\text{факт.}} = 0,672 \cdot 120 = 80,5 \text{ г};$$

виділиться сірчаної кислоти

$$g_{H_2SO_4} = q_{H_2SO_4} Q_{\text{факт.}} = 3,66 \cdot 120 = 440 \text{ г}.$$

3). Позначимо масу електроліту у розрядженому акумуляторі  $A_1$ . Тоді кількість  $H_2SO_4$  в електроліті розрядженого акумулятора буде

$$b_{H_2SO_4} = A_1 \frac{14,35}{100},$$

а вміст  $H_2O$

$$b_{H_2O} = A_1 \frac{85,65}{100}.$$

В електроліті зарядженого акумулятора вміст  $H_2SO_4$  дорівнює

$$b'_{H_2SO_4} = (A_1 0,1435 + g_{H_2SO_4}) \text{ г},$$

а кількість  $H_2O$

$$b'_{H_2O} = (A_1 0,8565 - g_{H_2O}) \text{ г}.$$

Склад електроліту зарядженого акумулятора відповідає співвідношенню

$$\frac{b'_{H_2SO_4}}{b'_{H_2O}} = \frac{(A_1 0,1435 + 440)}{(A_1 0,8565 - 80,5)} = \frac{p_{H_2SO_4}}{p_{H_2O}} = \frac{36,87}{63,13}.$$

Звідси  $A_1 = 1365 \text{ г}$ .

Об'єм електроліту розрядженого акумулятора

$$V_p = \frac{A_1}{d_p} = \frac{1365}{1,10} = 1240 \text{ мл}$$

Маса електроліту зарядженого акумулятора

$$A_2 = A_1 - g_{H_2O} + g_{H_2SO_4} = 1365 - 80,5 + 440 = 1724,5 \text{ г}.$$

Об'єм електроліту розрядженого акумулятора

$$V_3 = \frac{A_2}{d_3} = \frac{1724,5}{1,28} = 1346 \text{ мл}.$$

4). Визначаємо коефіцієнт використання сірчаної кислоти, розраховуваємий як співвідношення кількості кислоти, що бере участь в електрохімічному процесі, до загальної кількості кислоти в електроліті зарядженого акумулятора:

$$K_{\text{ені}} = \frac{g_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{A_1 0,1435 + g_{\text{H}_2\text{SO}_4}} 100 = \frac{440}{1365 \cdot 0,1435 + 440} 100 = 69,2\%$$

2. Сухий повітряно-марганцево-цинковий елемент ємністю  $Q = 150 \text{ а}\cdot\text{ч}$ , обмежника ємності якого є позитивний електрод, містить позитивної агломератної маси  $g_M = 512 \text{ г}$ . Вихідна вугле-марганцева суміш складається з 35% марганцевої руди (що містить 90%  $\text{MnO}_2$ ), 45% графіту та 20% активованого вугілля. На 100 г вугле-марганцевої суміші береться 15,0 г нашатирую  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та на 100 г отриманої сухої суміші – 35,0 г електроліту. Які частки участі  $\text{MnO}_2$  й кисню повітря у струмоутворюючому процесі елемента, якщо коефіцієнт використання  $\text{MnO}_2$  дорівнює 60%? Яка вилучена витрата агломератної маси на одиницю знімаємої ємності?

*Розв'язання:*

- 1). Відсотковий вміст  $\text{MnO}_2$  у позитивно активній масі

$$p = 90 \frac{35}{100} \cdot \frac{100}{115} \cdot \frac{100}{135} = 20,3\%$$

- 2). Кількість  $\text{MnO}_2$  в одному елементі

$$g_{\text{MnO}_2} = g_M p = 512 \frac{20,3}{100} = 105,8 \text{ г}$$

- 3). Ємність, отримана з елемента за рахунок розкислення  $\text{MnO}_2$

$$Q_1 = \frac{g_{\text{MnO}_2} K_{\text{исн}}}{q_{\text{MnO}_2}};$$

електрохімічний еквівалент  $\text{MnO}_2$  дорівнює

$$q_{\text{MnO}_2} = \frac{M_{\text{MnO}_2}}{zF} = \frac{86,94}{1 \cdot 26,8} = 3,24 \text{ г/а}\cdot\text{ч}$$

Звідси

$$Q_1 = \frac{105,8 \cdot 60}{3,24 \cdot 100} = 19,6 \text{ а}\cdot\text{ч}$$

- 4). Частка  $\text{MnO}_2$  у струмоутворюючому процесі

$$\Delta_{\text{MnO}_2} = \frac{Q_1}{Q} = \frac{19,6}{150} 100 = 13,05\%$$

- 5). Частка ємності, яку отримуємо за рахунок кисню повітря



$$\Delta_{O_2} = 100 - \Delta_{MnO_2} = 100 - 13,05 = 86,95\%$$

6). Вилучена витрата агломератної маси

$$m = \frac{521}{150} = 3,47 \text{ з/а.ч.}$$

3. Галетна батарея типу 54 АСМЦГ-5П, що складається з  $n=43$  послідовно з'єднаних марганцево-цинкових елементів, має номінальну ємність  $Q=5,0$  а.ч.

Розрахувати коефіцієнт використання  $MnO_2$ , якщо на виготовлення позитивних електродів батареї витрачається 3870 з активної маси ( $g_M=3870$  з), одержуваної добавкою 13 в. ч. електроліту до 100 в. ч. сухої суміші. Остання готується змішуванням 100 в. ч. вугле-марганцевої суміші з 10 в. ч. нашатирю  $NH_4Cl$ . Вугле-марганцева суміш складається з 84% марганцевої руди (утримуючої 90%  $MnO_2$ ), 14,5% графіту та 1,5% сажі. Яка питома витрата вугле-марганцевої суміші на 1 а.ч номінальної ємності батареї?

*Розв'язання:*

1). Відсотковий вміст  $MnO_2$  у позитивно активній масі

$$p = 90 \cdot \frac{84}{100} \cdot \frac{100}{110} \cdot \frac{100}{113} = 60,8 \%$$

2). Кількість  $MnO_2$  у одному елементі батареї

$$g_{MnO_2} = \frac{g_M}{n} p = \frac{3870}{43} \cdot \frac{60,8}{100} = 54,7 \text{ з.}$$

3). Коефіцієнт використання  $MnO_2$

$$K_{\text{еїі}} = \frac{Qq_{MnO_2}}{g_{MnO_2}} 100 = \frac{5,0 \cdot 3,24}{54,7} 100 = 29,6 \%$$

4). Питома витрата вугле-марганцевої суміші

$$m = \frac{3870 \cdot 100 \cdot 100}{113 \cdot 110 \cdot 5,0} = 623 \text{ з/а.ч.}$$

У перерахунку на один елемент:

$$m_1 = \frac{m}{n} = \frac{623}{43} = 14,5 \text{ з/а.ч.}$$

4. Ємність свіжозарядженого лужного акумулятору типу КН-60 дорівнювала 68,3  $a \cdot ч.$  після місячної бездіяльності в зарядженому стані ємність того же акумулятору склала 53,4  $a \cdot ч.$  Визначити саморозряд акумулятору.

Розв'язання:

$$G_q = \frac{Q_0 - Q}{Q_0 \tau} = \frac{68,3 - 53,4}{68,3 \cdot 1} 100 = 21,8 \% / \text{місяць}$$

### Б. Задачі для самостійного рішення:

1. Габарити срібно-цинкового акумулятору типу СЦ-50 дорівнюють  $64 \cdot 49 \cdot 165$  мм, маса  $g=0,84$  кг. при розрядці струмом 5,0 а акумулятор проробив  $\tau=12$  ч 20 хв, з них 1 г 25 хв. ( $\tau'=1$  г 25 хв) при напрузі  $v'=1,75$  в, інший час  $\tau''$  при  $v''_{cp}=1,51$  в. Які питомі характеристики акумулятору?
2. Хлор-срібно-магнієва батарея розряджається струмом  $D_v=1,1$  см<sup>3</sup> об'єму батареї при середній напрузі 1,35 в. Яка питома потужність розряду батареї?
3. Батарея свинцових акумуляторів типу ЗСЕ-70 заряджалася струмом 6,5 а упродовж 14 г при середній напрузі 6,8 в. При розряді струмом 7,0 а батарея віддала свою ємність за 10 г 30 хв при середній напрузі 5,95 в. Яка віддача батареї по струму й енергії?
4. При заряді 6-годинним режимом (струмом 15 а) залізо-нікелевого акумулятора типу ЖН-60, запобіжником ємності якого є окисно-нікелевий електрод, за перші 3г процесу виділилось  $v'=5,1$  л газу (об'єм приведений до нормальних умов з відрахуванням парів води) з парціальним тиском кисню  $P'_{O_2}=0,192$  атм і водню  $P'_{H_2}=0,808$  атм. У наступні 3 г заряду виділилось  $v''=11,2$  л газу з  $P''_{O_2}=0,395$  атм і  $P''_{H_2}=0,605$  атм. Розрахувати віддачу акумулятора по струму за перші і наступні 3г заряду, а також загальну віддачу по струму, глибину розряду електродів прийняти однаковою по циклам.

## Лабораторна робота №2

**Тема:** Вимірювання електродних потенціалів та ЕРС гальванічних елементів.

**Мета:** вивчити механізм виникнення електродного потенціалу та фактори, що впливають на його величину. Навчитись вимірювати електродні потенціали, електрорушійну силу, силу гальванічного елементу.

**Прилади, розчини, матеріали:** рН-метр, хлор срібний електрод, склянка з насиченим KCl, електролітичний ключ з насиченим KCl, склянки з 0,1N розчином CuSO<sub>4</sub> та ZnSO<sub>4</sub>, пластинки купрум та цинку відповідно.

### I. Теоретична частина.

Електрохімічні процеси, як і окисно-відновні реакції (ОВР), пов'язані зі зміною ступеня окиснення речовини, яка приймає участь у реакції. Відмінність ОВР від електрохімічних процесів полягає в тому, що процеси відновлення та окиснення просторово розподілені і перенос електронів може бути зафіксований, як деякий струм (у гальванічному елементі, при корозії) чи навпаки, електрохімічний процес може відбуватися за рахунок зовнішнього джерела струму (електроліз).

У будь-якому випадку для протікання електрохімічної реакції необхідний електрохімічний ланцюг, істотними компонентами якого є електроди та електроліт (водний чи розплав).

Під електродами розуміють або власне провідник або систему, що складається з провідника, зануреного в розчин електроліту.

Величина електродного потенціалу металевого електроду залежить від температури і активності (концентрації) іона металу в розчині, в який опущений електрод, математично ця залежність виражається рівнянням Нернсту (тут  $F$  - стала Фарадея,  $Z$  - заряд іона)

$$E = E^0_{Me} + \frac{RT}{ZF} \ln \alpha_{Me} \approx E^0_{Me} + \frac{RT}{ZF} \ln [Me^{7+}]$$

При контакті металевого провідника з розчином електроліту на його поверхні виникає деякий заряд, за рахунок перенесення електронів, що призводить до виникнення різниці електростатичних потенціалів між електродом і електролітом, що знаходиться з ним в

контакті. Ця різниця називається електродним потенціалом.

Абсолютну величину електродного потенціалу окремого електроду виміряти неможливо, тому вимірюють завжди різницю потенціалів досліджуваного електрода і деякого стандартного електроду порівняння, тобто складають електрохімічний ланцюг. В якості електродів порівняння для водних середовищ використовують хлорсрібний або оборотний водневий електрод порівняння (електрод I-го порядку)

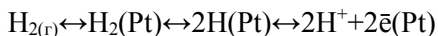
Водневий електрод є платиновою пластинкою, омиваною газоподібним воднем, зануреною в розчин, що містить іони водню. Адсорбований платиною водень знаходиться в рівновазі з газоподібним воднем, схематично електрод зображують таким чином: Pt, H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>

Електрохімічну рівновагу на електроді можна розглядати в наступному вигляді: 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>

Потенціал водневого електроду залежить від активності іонів H<sup>+</sup> в розчині і тиску водню; потенціал стандартного водневого електроду (з активністю іонів H<sup>+</sup> 1 моль/л і тиском водню 101,3 кПа) прийнятий рівним нулю. Тому для електродного потенціалу нестандартного водневого електроду можна записати:

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2}$$

встановлюється рівновага:



Потенціал цієї рівноваги у вказаних умовах прийнятий рівним нулю при будь-яких температурах.

Табличні значення стандартних електродних потенціалів (E<sup>0</sup>) (додатки) приведені відносно оборотного водневого електроду. Ці значення нормовані на один електрон і їх відносять до процесу відновлення: O<sub>x</sub> + ne = Red

На практиці найчастіше в якості електроду, порівняння використовують хлорсрібний електрод (електрод II - порядку), є срібним дротом, покритим хлоридом срібла і поміщеним в насичений розчин хлориду калію. Хлорсрібний електрод необратим відносно аніонів хлору



Величина потенціалу хлорсрібного електроду залежить від активності іонів хлору і при 298 К, ця залежність має вигляд

$$E_{Ag,AgCl/Cl^-} = E^0_{Ag,AgCl/Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-] \quad \text{або}$$

$$\varphi_{\text{Ag-}\frac{\text{AgCl}}{\text{Cl}^-}} = 0,2224 - 0,0591 \lg \alpha_{\text{Cl}^-}$$

та залежить лише від температури.

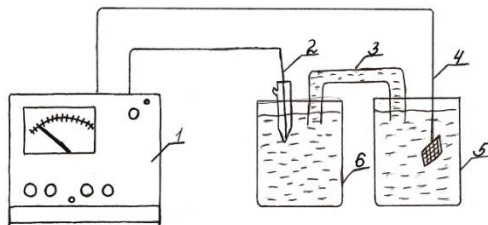
Для виміру електродних потенціалів використовують іонометричний метод, заснований на вимірі мілівольтметром (іономером) ЕДС гальванічного елемента, що складається з електроду, опущеного у відповідний електроліт і хлорсрібного електроду, поміщеного в насичений розчин КСІ. З'єднавши їх розчини електролітичним ключем, заповненим насиченим розчином КСІ.

Величина ЕДС гальванічного елемента одночасно електродний потенціал досліджуваного металу по відношенню до хлорсрібного електроду.

Вимір ЕДС складеного ГЕ роблять по черзі опускаючи робочі електроди в електроліт і підключаючи їх до клем іонометра, визначаючи таким чином електродний потенціал кожного електроду.

## II. Експериментальна частина

1. Зібрати схему для заміру ЕРС на базі іонометру згідно схеми :



мал. 2.1

1 – рН метр;

2 – хлорсрібний порівняльний електрод;;

3 – електролітичний ключ з насиченим розчином КСІ;

4 – досліджуваний електрод;

5 - склянка з 0,1Н розчином  $\text{CuSO}_4$  та  $\text{ZnSO}_4$ ;

6 – склянка з насиченим розчином КСІ

2. Підготувати пластинки електродів з купруму та цинку

3. Знайти в таблиці стандартних потенціалів знаки полярності металів і підключити їх до відповідних клем рН – метру.

4. Виміряти електродний потенціал цинку. Зібрати гальванічний

елемент з дослідного електродного цинку у розчині 0,1N ZnSO<sub>4</sub> і стандартного хлорсрібного електроду, зануреного у розчин KCl. Складання з'єднати електролітичним ключом.

Аналогічно визначити електродний потенціал мідного електроду.

5. Довести експериментальні дані виконаних дослідів. Розраховані значення теоретичних електродних потенціалів та визначених в розчинах 0,1 N солей.
6. Порівняти визначені величини з теоретичними значеннями. Розрахувати значення абсолютної та відносної похибки.

### **Контрольні питання:**

1. Яка система в електрохімії називається електродом?
2. Що таке електродний потенціал?
3. Від яких параметрів залежить величина електродного потенціалу?
4. Потенціал якого електроду прийнятий за 0?
5. Як записати рівняння Нернста для електродів Me<sub>n+</sub> / Me?
6. По якому принципу розподіляють провідники I та II-го порядку?

### **Приклади і завдання:**

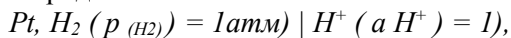
#### **А. Приклади розв'язання задач:**

1. Розрахуйте реальний потенціал електроду з купрум (електрод першого роду) Cu<sup>2+</sup> | Cu при кімнатній температурі, якщо концентрація і коефіцієнт активності катіонів купрум дорівнюють відповідно C(Cu<sup>2+</sup>) = 0,1 моль/л, f(Cu<sup>2+</sup>) = 0,45. Умовний стандартний потенціал електроду з купрум при кімнатній температурі дорівнює E = 0,345 В.

#### **Розв'язання:**

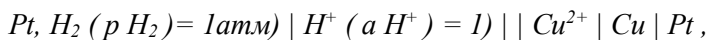
Абсолютне значення всякого електродного потенціалу визначити неможливо.

- 1). Умовні (відносні) потенціали визначають по водневій шкалі, тобто значення потенціалів відносно потенціалу стандартного водневого електроду.



потенціал якого приймають за нуль (але він відрізняється від нуля).

- 2). В такому разі умовний реальний потенціал Cu – електроду (в схемі його записують праворуч) і стандартного водневого електроду (в схемі записують ліворуч)

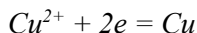


де

$p(H_2) = 1 \text{ атм}$  – парціальний тиск водню у виді газу.

3). В схемі записи на кінцях гальванічного ланцюга показується одна й та сама фаза (в даному разі  $Pt$ ) для того, щоб ланцюг був правильно роз'єднаний (без контактної різниці потенціалів) в зворотньо працюючому.

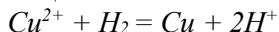
4). В гальванічному елементі, який ми розглядаємо на правому електроді протікає реакція



на лівому електроді



сумарна електродна реакція в елементі



5). ЕРС такого ланцюга (умовний реальний потенціал електроду з купруму) при кімнатній температурі дорівнює:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(Cu) \cdot a(H^+)^2}{a(Cu^{2+}) \cdot a(H_2)},$$

де  $E^0$  – стандартна ЕРС, яка дорівнює умовному стандартного потенціалу електроду з купруму.

6). Активність чистого металічного купруму  $a(Cu) = 1$  (приймається для всякої чистої речовини) з умови, що  $a(H_2) \approx p(H_2) = 1 \text{ атм}$ , тому що активність газу при малих тисках приймають рівною його парціального тиску,  $a(H^+) = 1$ ;  $E^0 = 3,45 \text{ В}$ .

7). Таким чином

$$E = 0,345 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{a(Cu^{2+})} = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg a(Cu^{2+})$$

8). Активність катіонів купруму дорівнює

$$a(Cu^{2+}) = f(Cu^{2+}) \cdot c(Cu^{2+}) = 0,45 \cdot 0,1 = 0,045$$

9). Взагалі величина умовного реального потенціалу електроду з купруму дорівнює

$$E = 0,345 + 0,0295 \lg 0,045 = 0,305 \text{ В}$$

2. Розрахуйте умовний реальний потенціал електроду другого роду каломельного електроду  $Hg \mid Hg_2 Cl_2, KCl$  при температурі  $T = 298 \text{ К}$ , якщо концентрація  $C(KCl) = 0,1$

моль/л, коефіцієнт активності хлорид – іонів  $f(Cl^-) = 0,755$ , стандартний потенціал каломельного електрода  $E^0 = 0,2682$  В.

*Розв'язання:*

Умовний реальний потенціал каломельного електрода є ЕРС гальванічного ланцюга – стандартний водневий електрод (в схемі елемента записують ліворуч) і каломельний електрод (в схемі елемента записують праворуч)

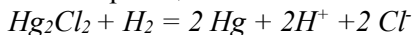
$Pt, H_2(p(H_2))_3 = 1 \text{ атм} \mid H^+(a(H^+) = 1) \mid \mid KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg \mid Pt$ ,

електродні реакції, що протікають в елементі

на правому електроді  $Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$

на лівому електроді  $H_2 = 2H^+ + 2e$

Загальна електрохімічна реакція



Рівняння Нернста для ЕРС має вид

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(Hg)^2 a(H^+)^2 a(Cl^-)^2}{a(Hg_2Cl_2) a(H_2)}$$

$E^0$  - стандартна ЕРС, яка дорівнює умовному стандартному потенціалу каломельного електрода:  $a(Hg) = 1$ ,  $a(Hg_2Cl_2) = 1$

(як взагалі для чистих твердих речовин);  $a(H^+) = 1$ ;

$a(H_2) \approx p(H_2) = 1$  (для стандартного водневого електрода).

$$\text{Тому } E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg a(Cl^-)^2 = E^0 - 0,059 \lg a(Cl^-)$$

по завданню  $E^0 = 0,2682$  В. Активність хлорид – іонів

$$a(Cl^-) = f(Cl^-) c(Cl^-) = 0,755 \cdot 0,1 = 0,0755$$

$$E = 0,2682 - 0,059 \lg 0,0755 = 0,3344 \text{ В.}$$

### **Б. Задачі для самостійного рішення:**

1. На підставі стандартних електродних потенціалів визначите, який з гальванічних елементів має велику ЕДС:

а)  $Zn \mid Zn^{2+} \parallel Ni^{2+} \mid Ni$

б)  $Cd \mid Cd^{2+} \parallel Ni^{2+} \mid Ni$

в)  $Al \mid Al^{3+} \parallel Ni^{2+} \mid Ni$



2. Обчисліть електродний потенціал магнію, зануреного в розчин  $\text{MgSO}_4$  з концентрацією іонів  $\text{Mg}^{2+}$ , що дорівнює 0,01 моль/л.
3. Обчисліть ЕДС гальванічного елемента, який складається з двох електродів:  $\text{Ti} \mid \text{Ti}^{2+} (0,01 \text{ моль/л}) \mid \text{Ni}^{2+} (1 \text{ моль/л}) \mid \text{Ni}$

### *Лабораторна робота №3*

**Тема:** *Вимірювання електропровідності розчинів електролітів методом кондуктометрії.*

**Мета:** вивчити особливості переносу електрики в провідниках II роду. Фізичний зміст і аналітичний вираз питомої та еквівалентної електропровідної залежності від концентрації та зв'язок між ними, суть Закону Кольрауша, закон розведення Освальда.

**Прилади та розчини електролітів для проведення досліджень:** кондуктометр, 0,01 Н розчин  $\text{KCl}$ , розчини оцтової кислоти з концентрацією 0,5 Н; 0,25 Н; 0,125 Н; 0,062 Н; спеціальні склянки (комірки) місткістю 100  $\text{cm}^3$ , електроди.

### *I. Теоретична частина*

Електричний опір розчину ( $R$ ) – величина, яку визначають за законом Ома:

$$I = U/R,$$

де,  $I$  – струм, який протікає крізь розчин;

$U$  – різниця потенціалів між електродами.

Одиницею виміру електричного опору є  $[\text{Om}]$ . Електропровідність розчину – величина, зворотня його опору. Її розмірність -  $[\text{Om}^{-1}]$  або те що і сименс  $[\text{Cm}]$ .

Питома електропровідність ( $\chi$ ) – це електропровідність шару розчину довжиною 1 см між електродами площиною  $1\text{cm}^2$ . Її розмірність  $[\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$  або  $\text{Cm}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Шкала кондуктометра, який використовують в досліді градуйована в  $\text{mCm}\cdot\text{cm}^{-1}$ . У системі Сі питома електропровідність вимірюється в  $\text{Om}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$  або  $\text{Cm}\cdot\text{cm}^{-1}$ . В розмінностях відомо Ом (система Сі, Cm (СГС)) та моль/л (яка є поміжсистемною одиницею).

Якщо в джерелах літератури доводять чисельні коефіцієнти без розмірності можуть привести до вірогідності похибок. Тому

необхідно в розрахунках додержуватись системи Сі, при цьому еквівалентна електропровідність визначають в  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-екв}^{-1}$ , концентрацію розчину вимірюють в  $\text{моль/см}^3$ .

Еквівалентну електропровідність можна представити у вигляді суми іонних електропровідностей  $\lambda_i$ . Для 1,1-валентного електроліту

$$\chi = \lambda_+ + \lambda_-$$

де  $\lambda_+$ ,  $\lambda_-$  - відносяться до катіону та аніону. Еквівалентна електропровідність розчинів електролітів збільшується зі збільшенням розведення розчинів і в дуже розведеному розчині має граничне значення, яке називається еквівалентною електропровідністю ( $\lambda_0$ ).

В розведених розчинах сильних електролітів виконується емпіричний закон Кольрауша (закон квадратного кореню)

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{n},$$

де  $\lambda$ ,  $\lambda_0$  - еквівалентна електропровідність розчину з еквівалентною концентрацією  $n$  і при дуже великим розведенням;

$A$  – константа Дебая-Хюккеля-Онзагера, яка зараховує міжіонні взаємодії;

для 1,1 – валентного сильного електроліту зв'язок  $\lambda$  і  $\lambda_0$

$$\lambda = \lambda_0 - (v_1 + v_2 \lambda_0) \sqrt{c} \quad \text{або}$$

$$\lambda_i = \lambda_{i0} - (v_1 + v_2 \lambda_{i0}) \sqrt{c},$$

де  $\lambda_0$  - крайнє значення  $\lambda_i$ ,

$c$  – концентрація,

коефіцієнти  $v_1$  і  $v_2$ , які залежать від температури, діелектричного проникнення розчинника і температури, розраховують по формулам

$$\epsilon_1 = \frac{F^2 \cdot B}{N_A \cdot 6\pi\eta} = 6,07 \cdot 10^{-3} (\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \sqrt{\frac{\text{л}}{\text{моль}}}) \quad (2)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega F^2 \cdot B}{N_A \cdot RT 8\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon} = 2,3 \cdot 10^{-1} (\sqrt{\frac{\text{л}}{\text{моль}}}) \quad (3)$$

$$B = F \sqrt{2/RT \epsilon_0 \cdot \epsilon} = 3,29 \cdot 10^9 (\text{м}^{-1} \sqrt{\frac{\text{л}}{\text{моль}}}) \quad (4)$$

У формулах (1) - (4)

$\omega$  – чисельний коефіцієнт, який для симетричного електроліту дорівнює 0,1953;

$F$  – число Фарадея;

$B$  – параметр;

$\eta$  – в'язкість.

Чисельні значення  $v_1$ ;  $v_2$ ;  $V$  розраховані для води при  $25^\circ\text{C}$ , використовують при  $25^\circ\text{C}$ , використовують систему СІ, але концентрація виражена в моль/л.

В формулах, де використовують формули (1) - (4) концентрацію визначають в моль/л.

В довідкових літературних джерелах залежність  $\lambda$  від концентрації для водних розчинів сильних електролітів доводять у виді

$$\lambda = \lambda_\infty(1 - a\sqrt{c} + b \cdot c),$$

де  $\lambda_\infty$ ,  $a$ ,  $b$  в можливе використання при концентраціях 0,001 – 0,1 моль/л, коефіцієнт  $\lambda_\infty$  практично співпадає з  $\lambda_0$ .

В розчинах слабких електролітів, які дисоціюють тільки відчасті, дійсне рівняння Арреніуса, яке пов'язує  $\lambda$  і  $\lambda_0$  зі ступінню дисоціації  $\alpha$

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_0 \quad (5)$$

Якщо врахувати в рівнянні Арреніуса міжіонні взаємодії, то для 1,1 – валентного електролітів, воно має вигляд

$$\alpha = \alpha[\lambda_0 - (v_1 + v_2)]\sqrt{ac} \quad (6)$$

Електропровідність електролітів пов'язана з швидкістю руху іонів в розчині. Швидкість руху  $V_i$  [м·с<sup>-1</sup>] іона в розчині пропорційна напрузі прикладеного електричного поля  $E$  [В·м<sup>-1</sup>]

$$V_i = W_i \cdot E$$

Коефіцієнти пропорційності  $W_i$  [м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>·В<sup>-1</sup>] – називається рухомістю іона.

Іонна проводимість пропорційна рухомості іона.

Якщо ступінь дисоціації  $\alpha = 1$ , коефіцієнтом пропорційності буде число Фарадея (96500 к/г-екв)

$$\lambda_+ = F W_+ \quad \text{та} \quad \lambda_- = F W_-$$

Частка струму, що переноситься даним іоном називається числом переносу  $t_i$  іона

$$t_+ = \frac{W_+}{W_+ + W_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} ; t_- = \frac{W_-}{W_+ + W_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Якщо враховувати закон Стокса при русі в рідині кульки частинки радіусом  $r$  під дією сили  $F$  швидкість її руху  $V$  залежить від в'язкості

$$V = \frac{F}{6\pi\eta r}$$

Використання закону Стокса в кондуктометрії доводить рівняння, яке пов'язує рухомість іона, його заряд і радіус

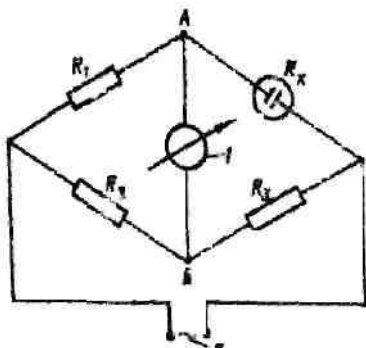
$$W_i = \frac{Z_i e}{6\pi\eta r_i}$$

де  $e$  – заряд електрона

## II. Експериментальна частина

Зібрати електричну схему для заміру електропровідності.

Увага! В схемах для визначення електропровідності використовують прилади з напругою 220 В. Прилади включають лише після перевірки схеми викладачем і лише в його присутності.



мал.3.1. Компенсаційна схема для заміру опору електроліту.

1 – нуль – індикатор  
(гальванометр, осцилограф);

$R_1 - R_3$  – змінні опори;

$R_x$  – опір вимірювальної комірки;

2 – джерело змінного струму.

Вмикають в електричний ланцюг кондуктометр. В склянку заливають  $50 \text{ см}^3$   $0,01 \text{ Н}$ , занурюють електроди в розчин, визначають опір розчину. Записують результат. Визначають постійні комірки за формулою:

$$Ke = R \cdot \chi_{KCl}$$

значення  $\chi_{KCl}$   $0,01 \text{ Н}$  розчину при  $20^\circ\text{C}$  дорівнює  $0,00127 \text{ см}^{-1}$ , або  $\text{Sm/м}$ . Визначивши постійну склянки, вливають розчин  $\text{KCl}$ , ретельно вимивають склянку дистильованою водою, ополіскують розчином досліджуваної оцтової кислоти, заливають розчин  $\text{CH}_3\text{COOH}$  об'ємом  $50 \text{ см}^3$  і заміряють опір розчинів з концентрацією  $0, 25 \text{ Н}$ ;  $0,125 \text{ Н}$ ;  $0,062 \text{ Н}$  (два рази). Розраховують значення питомої еквівалентної, електропровідності, ступені та константи дисоціації за рівняннями:

$$\chi = K/R, \text{ де}$$

$\chi$  – питома електропровідність;

$K$  – постійна склянки;

R – опір досліджуваного електроліту.

$$\lambda_v = \chi / C, \text{ де}$$

$\chi$  – питома електропровідність;

C – концентрація моль/л;

$\lambda_v$  – еквівалентна електропровідність

$$\lambda_{\infty} = l_k + l_A, \text{ де}$$

$\lambda_{\infty}$  - еквівалентна провідність при безкінечному розведенні;

$l_k$  - рухливість катіону;

$l_A$  - рухливість аніону;

$$l_k = l_{H^+} = 349,8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}^{-1}$$

$$l_A = l_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 40,9 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}^{-1}$$

$$\alpha = \lambda_v / \lambda_{\infty}, \text{ де}$$

$\alpha$  – ступень дисоціації слабого електроліту;

$\lambda_v$  – еквівалентна електропровідність при заданій концентрації;

$\lambda_{\infty}$  - еквівалентна електропровідність при безконечному розведенні.

$$K_{\text{дис}} = C\alpha^2 / 1 - \alpha, \text{ де}$$

C – концентрація розчину;

$\alpha$  - ступень дисоціації;

$K_{\text{дис}}$  – константа дисоціації електроліту.

Одержанні результати занести в таблицю 1.

**Таблиця 1.**

	R	$K_{\text{сосуд}}$	$\chi$ $\text{ом}^{-1}$ $\cdot \text{см}^{-1}$	$\lambda_v$ $\text{ом}^{-1}$ $\cdot \text{м}^2 / \text{моль}^{-1}$	$\lambda_{\infty}$ $\text{ом}^{-1} \cdot$ $\text{м}^2 / \text{моль}^{-1}$	$\alpha$	$K_{\text{дис}}$
KCl, 0,01 Н							
CH <sub>3</sub> COOH 0,5 Н							
CH <sub>3</sub> COOH 0,25 Н							
CH <sub>3</sub> COOH 0,125 Н							
CH <sub>3</sub> COOH 0,062 Н							
CH <sub>3</sub> COOH 0,031 Н							

### **Контрольні питання:**

1. На чому заснований кондуктометричний метод виміру електропровідності.
2. Довести фізичний зміст і аналітичний вираз питомої, еквівалентної електропровідності, залежності їх від концентрації та зв'язок між ними.
3. Пояснити суть закону Кольрауша.
4. Пояснити зміст закону розведення Освальда.
5. Назвіть одиниці виміру величин: опір, питома електропровідність, еквівалентна електропровідність, рухомість іона, число переносу.
6. Поясніть чому еквівалентна електропровідність розчину слабкої кислоти різко збільшується при зменшенні її концентрації.

### **Задачі для самостійного рішення.**

#### **Задача 1.**

Питома та еквівалентна електропровідність водного розчину хлориду барія при 25<sup>0</sup>С відповідно дорівнюють  $1,91 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  (якщо відняти електропровідність чистої води) і  $119,1 \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента і молярну концентрацію хлориду барію в розчині, який аналізують.

#### **Задача 2.**

Питома електропровідність насиченого водного розчину хлориду аргентуму при 25<sup>0</sup>С дорівнює  $\chi = 3,41 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ; питома електропровідність чистої води при тій же температурі дорівнює  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Визначте молярну розчинність та добуток розчинності хлориду аргентуму при 25<sup>0</sup>С, якщо крайня рухомість іонів аргентуму (I) та хлорид іонів дорівнюють  $\lambda_0 (\text{Ag}^+) = 62,2$ ,  $\lambda_0 (\text{Cl}^-) = 76,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

### **Лабораторна робота №4**

#### **Тема: Електроліз**

**Мета роботи:** виділення цинку електролізом із розчину на поверхні феруму.

**Прилади, матеріали, розчини:** устаткування для визначення виходу по струму. Електроліт для утворення цинкового покриття

ZnSO<sub>4</sub>• 7 H<sub>2</sub>O – 215г/л; Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>• 18 H<sub>2</sub>O – 30 г/л; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>• 10 H<sub>2</sub>O – 50-100 г/л; декстрин 10 г/л, зразок для утворення цинкового осаду (сталевий). Утворення цинкового покриття і визначення виходу по струму.

### ***I. Теоретична частина.***

Окислювально-відновлювальний процес, що протікає на електродах при пропусканні електричного струму через розчин чи розплав електроліту є ***електроліз***.

При електролізі позитивні іони розчину рухаються до катоду, а негативні – до аноду, де розряджається той іон, який має найбільшу величину електропозитивного потенціалу. Перенапряга металів при електролізі мала, то послідовність розряду їх іонів відбувається за допомогою ряду напруги. Якщо в розчині електроліту знаходяться одночасно катіони різних металів, то при електролізі вони виділяються послідовно, згідно ряду напруги.

Різниця між рівноважним потенціалом  $\varphi_p^{me}$  і потенціалом катоду  $\varphi_i^{me}$  при даній щільності струму  $\varphi_p^{me} - \varphi_i^{me} = \Delta\varphi$  щільність струму – відношення сили струму до поверхні зразка який покривають  $i = I/S$ , це катодна поляризація при утворенні осаду металу.

Якщо при електролізі відбувається тільки розряд іонів металу, то поляризація дорівнює перенапрузі, як то додаткової напрузі, яка прикладається до катоду.

***Перенапряга*** – це додаткова енергія, яка затрачується в процесі електролізу: на перехід гідротированого іону із водного розчину на катод; на дифузію іонів металу із розчину до катоду; на дегідратацію іонів; на впровадження утворившихся атомів в кристалічну ґратку катодного осаду тощо.

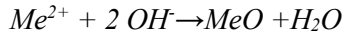
Високоякісні гальванічні покриття відбуваються при електролізі з високою поляризацією. Це явище можна пояснити тим, що кристалізація металів на катоді відбувається двічі: спочатку утворюється центри кристалізації, потім малі кристали збільшуються до будь-якої величини. Чим більше швидкість утворення центрів кристалізації, тим більше дрібнокристалічною буде структура гальванічного осаду. Катодна поляризація, тобто надлишкова кількість електронів утворює умови для збільшення швидкості розряду іонів металу і виникнення великої кількості центрів кристалізації. На аноді спочатку протікає процес з найбільшою

величиною електронегативного потенціалу. При електролізі водяних розчинів солей без кисневих кислот розряджаються іони (аніони  $S^{2-}$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $OH^-$ ). При електролізі водяних розчинів кислот, які містять кисень ( $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  тощо), на аноді окислюються не іони, а молекули води з виділенням кисню.

При електролізі з розчинним анодом протікають поступово реакції

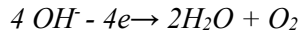
1. Анодний розчин металу  $Me-2e \rightarrow Me^{2+}$ . В відповідних умовах в цьому процесі відбувається утворення гладкої поверхні металу (електрополірована).

2. Утворення окисних плівок:



(при анодному окисленні Al, Cu тощо)

3. Виділення газового кисню:



Кількісно процеси електролізу підчиняються закону Фарадея.

Відношення маси металу (катодного осаду) –  $m_1$  до теоретичного  $m$ , вираженого згідно з законом Фарадея і помножене на 100 визначають вихід металу по струму, позначають

$$\eta: \eta = m_1 / m \cdot 100 \%$$

Вихід металу по струму не відповідаючий 100 % відбувається в результаті одночасного розряду на катоді металу та гідрогену.

## **II. Експериментальна частина**

1. Заміряти з двох сторін пластинку сталевого зразку, який підготували до покриття. Розрахувати силу струму в ланцюзі, необхідну для катодної густини струму, яка дорівнює 1 А/ дм<sup>2</sup>.
2. Зважити зразок на аналітичних терезах до 0,0001 г і записати його вагу.
3. Знежирити зразок в розчині  $Na_2CO_3$  - 25 г/л;  $Na_3PO_4$ - 25 г/л;  $NaCl$  – 10 г/л.
4. Залити в стакан електроліт цинкування:  $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$  – 215г/л;  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$  – 30 г/л;  $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$  – 50-100 г/л; декстрин 10 г/л.
5. Зняти з поверхні металу тонкі плівки оксидів (декапірування). Для цього занурити зразок на одну – дві хвилини в стакан з 3%-вим розчином  $H_2SO_4$ . Промити зразок з початку водою з під крану, а потім дистильованою водою.



6. Зразки з купрумy або сталі з'єднати з негативним полюсом зовнішнього джерела струму, цинковий – з позитивним і занурити в стакан з електролітом.
7. Занурити електрод з купрумy в стакан з електролітом, одночасно включити секундомір. За допомогою регулятора сили струму задати необхідну силу струму.
8. Через 25 хвилин виключити струм, вийняти зразок з електроліту, промити проточною водою, висушити фільтрувальним папером, потім 5 хвилин на повітрі.
9. Покритий цинком зразок знову зважити на аналітичних терезах і розрахувати добавку ваги. По цій величині розрахувати вихід по струму і товщину покриття (питома вага цинку – 7,14 г/см<sup>3</sup>).

**Контрольні питання:**

1. Подати визначення електроліз;
2. Пояснити анодне та катодне відновлення;
3. Послідовність розряду іонів;
4. Вторинні процеси при електролізі;
5. Електроліз з розчинними та нерозчинними анодами;
6. Пояснити явище поляризації електродів і ЕРС поляризації, поляризаційні криві, явище перенапруги;
7. Пояснити явище концентраційної та хімічної поляризації;
8. Закони електролізу

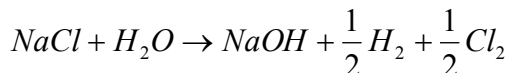
**Приклади і завдання:**

**А. Приклади розв'язання задач:**

1. З хлорного електролізерау діафрагменного типу навантаженням  $I = 22$  ка за 22 г отримано  $v = 5450$ л електролітичного лугу, який містить 138 г/л NaOH. Яке значення виходу по струму для лугу?

*Розв'язання:*

- 1). Реакція сумарного електролітичного процесу у ванні



- 2). Електрохімічний еквівалент для NaOH

$$q_{NaOH} = \frac{M_{NaOH}}{zF} = \frac{40,0}{1 \cdot 26,8} = 1,49 \text{ г/а} \cdot \text{ч}$$

- 3). Теоретична кількість NaOH, яка повинна була утворитися у ванні за добу

$$g_{\text{факт}} = q_{\text{NaOH}} I \tau = 1,49 \cdot 22 \cdot 24 = 787 \text{ кг}$$

4). Фактично отримана кількість NaOH

$$g_{\text{факт}} = \tilde{N} \nu = \frac{138 \cdot 5450}{1000} = 752 \text{ кг}$$

5). Вихід по струму для лугу

$$B_T = \frac{g_{\text{факт}}}{g_{\text{теор}}} 100 = \frac{752}{787} 100 = 95,5\%$$

2. Луги, що виходять з діафрагменного хлорного електролізера, повинні містити 130 г/л NaOH. Електродна щільність струму в електролізері  $D = 800 \text{ а/м}^2$ , вихід по напрузі для лугу  $B_T = 95\%$ . Яка повинна бути швидкість протікання розсолу крізь діафрагму електролізера (без урахування зміни об'єму розчину)?

*Розв'язання:*

1). Кількість NaOH, яку отримуємо з 1 м<sup>2</sup> електродної поверхні і приблизно рівну їй поверхні діафрагми

$$g_{\text{NaOH}} = q_{\text{NaOH}} D B_T = 1,49 \cdot 800 \cdot 0,95 = 1134 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч.}$$

2). Швидкість протікання розсолу

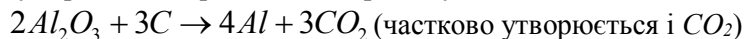
$$\nu_{\text{факт}} = \frac{g_{\text{NaOH}}}{C_{\text{NaOH}}} = \frac{1134}{130} = 8,72 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч.}$$

3. Серія з  $n=150$  безперервно працюючих алюмінієвих електролізерів навантаженням  $I = 65$  ка видала за місяць ( $\tau = 30$  діб) роботи  $g_{\text{факт}} = 2090 \text{ т}$  металу, який містить  $p_{\text{Al}} = 99,5\%$  Al. Середня напруга на серії (за рахунок періодичних «анодних спалахів») склала  $V = 718$  в.

Який вихід по струму та питомі витрати електроенергії для отриманого алюмінію (у розрахунку на 100% метал)?

*Розв'язання:*

1). Сумарний електрохімічний процес у ванні



2). Електрохімічний еквівалент алюмінію

$$q_{\text{Al}} = \frac{A_{\text{Al}}}{zF} = \frac{26,97}{3 \cdot 26,8} = 0,3355 \text{ г/а} \cdot \text{ч.}$$

3). Кількість алюмінію, яку можна отримати теоретично з серії за місяць

$$g_{\delta\dot{\alpha}\dot{\alpha}} = I\tau q_{Al} n = \frac{65 \cdot 24 \cdot 30 \cdot 0,3355 \cdot 150}{1000} = 2355 \text{ т.}$$

4). Вихід по струму на серії

$$B_T = \frac{g_{\delta\dot{\alpha}\dot{\alpha}} P_{Al}}{g_{\delta\dot{\alpha}\dot{\alpha}}} 100 = \frac{2090 \cdot 0,995}{2355} 100 = 88,3\%.$$

5). Питома витрата електроенергії

$$W_g = \frac{IV\tau}{g_{\delta\dot{\alpha}\dot{\alpha}} P_{Al}} = \frac{65 \cdot 718 \cdot 24 \cdot 30}{2090 \cdot 0,995} = 16150 \text{ квт}\cdot\text{ч/ т}\cdot\text{Al}$$

4. У цеху електролітичного отримання алюмінію річною продуктивністю  $g_{\text{ц}} = 90$  тис. т металу встановлені електролізери навантаженням  $I = 70$  ка. Ванни працюють з виходом по напрузі для алюмінію  $B_T = 89\%$  при середньо серійній напрузі на електролізер  $V_B = 4,7$  в. Машинний час роботи електролізерів складає  $f = 0,96$ ; втрати алюмінію при його переплавці дорівнюють  $2\%$  ( $K = 0,98$ ).

Скільки електролізерів та електролізних серій повинно бути у цеху для забезпечення його річної продуктивності?

*Розв'язання:*

1). Річна продуктивність одного електролізера (з урахуванням втрат при переплавці металу)

$$g = I\tau q_{Al} B_T f K = \frac{70(24 \cdot 365) \cdot 0,3355 \cdot 0,89 \cdot 0,96 \cdot 0,98}{1000} = 172 \text{ т/рік}$$

2). Необхідна кількість електролізерів у цеху

$$n_y = \frac{g_{\delta}}{g} = \frac{90000}{172} = 523$$

3). Сумарне напруга на всіх електролізерах

$$V_{\delta} = V_A n_y = 4,7 \cdot 523 = 2460 \text{ в}$$

4). Кількість послідовних серій у цеху розраховуємо виходячи з того, що напруга на кожній серії повинна складати  $600 \div 800$  в. Звідси кількість серій

$$n_c = \frac{2460}{600} \approx 4.$$

Кількість ванн у кожній серії

$$n = \frac{523}{4} \approx 131.$$

Напруга на серії

$$V_c = 4,7 \cdot 131 = 616 \text{ в.}$$

**Б. Задачі для самостійного рішення:**

1. При електрохімічному згорянні анодів алюмінієвого електролізера навантаженням  $I = 65$  ка утворюється по 50 об'єм. %  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$ . Анодна щільність струму в електролізері  $D_a = 0,9$  а/см<sup>2</sup>; вихід по струму  $V_r = 89\%$  (прийmemo рівним для катодного і анодного процесів) гадана щільність аноду  $d_a = 1,5$  г/см<sup>3</sup>; механічні втрати анодної речовини складають близько 15% ( $K=1,15$ ) від його витрати на електрохімічне згорання. Яка кількість анодної речовини (у перерахунку на чистий вуглець) витратиться за 3 доби у алюмінієвому електролізері на електрохімічний процес? На яку висоту при цьому «згорять» аноди?
2. Магнієвий електролізер навантаженням  $I = 70$  ка працює з середнім виходом по струму  $V_r \approx 90\%$  (прийняти рівним для катодного і анодного процесів); вміст Mg в одержуваному металі – сирці складає  $r_{Mg} = 99,0\%$ . Яка кількість магнія – сирця і хлору може бути отримана за місяць (30 діб) з такого електролізера при його безперервній роботі? Яка питома витрата електроенергії: а) на 1 т Mg; б) на 1 т  $\text{Cl}_2$ , якщо напруга на ванні  $V = 6,4$  в?
3. У цеху металічного натрію річною продуктивністю 8000 т Na встановлені ванни, працюючі на хлористому електроліті. Яка річна потреба цеху у технічній повареній солі ( $p_{\text{NaCl}} = 99,7\%$  NaCl), якщо втрати солі складають 5% ( $K=1,05$ ) від її витрати на електроліз?

**Лабораторна робота №5**

**Тема: Електрохімічна корозія.**

**Мета:** Проведення дослідів по визначенню мікрогальванічних елементів на поверхні металу; Утворення гальванопар; корозія яка виникає при контакті двох різних металів; корозія під

впливом неоднакового доступу кисню повітря до різних точок поверхні металу. Ознайомлення з активаторами корозії.

**Прилади, реактиви:** металеві пластинки феруму, алюмінію, гранульований цинк; 3 % розчин NaCl, 1Н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 1Н розчин CuSO<sub>4</sub>; K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] – 10 г/л; NaCl – 40 г/л, фенолфталеїн 1 мл/л, 20%- розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

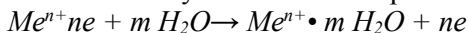
### ***1. Теоретична частина***

Електрохімічна корозія – це руйнування металів в середовищі, які проводять електричний струм в розчинах електролітів, в вологій атмосфері з розчинених в ній газів, в ґрунті.

Причиною електрохімічної корозії металів є присутність на їх поверхні мікроскопічних коротко замкнутих гальванічних елементів, які виникають коли поверхня металу неоднорідна і контактує з довкіллям. В одзнаку від гальванічних стандартних елементів вони виникають на поверхні металу самочинно.

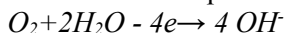
Основна різниця між електрохімічною та хімічною корозією в тому, що загальна реакція взаємодії металу з довкіллям допустима при існуванні іонів в розчині і вільних електронів в металі може поділитися на два самостійних процеси.

1. Анодний – перехід металу в розчин у виді гідратованих іонів, які замикають еквівалентну кількість електрона в металі:

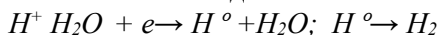


1. Катодний – асиміляція надлишкових електронів в металі якими-небудь деполяризаторами.

При корозії в нейтральному середовищі деполяризатором частіше всього служить розчинений в електроліті кисень:



При корозії в кислотах – іон водню



На поверхні металу в середовищі завжди існують умови для побудови гальванічного елементу: неоднорідність металічної фази (неоднорідність хімічного складу, структурна неоднорідність, неоднорідність деформації, внутрішньої напруги) або рідкої фази (різниця в концентрації електроліту, в аерації, доступу кисню повітря до окремих ділянок поверхні металу, або неоднакові фізичні умови (різниця температур, освітлення).

Електрохімічна корозія виникає дією мікрогальванічних елементів, тому можна зробити висновок, що фактори, які сприяють

дії цих елементів (значна ЕРС, висока електропровідність розчинів) посилюють корозію. Поляризація електродів навпаки перешкоджають процесу корозії так як електрони, які залишаються на аноді, утворюють з позитивними іонами, які перейшли у розчин повільний електричний шар і розчин металів зупиняється.

## ***II. Експериментальна частина.***

### ***Дослід 1. Визначення мікрогальванічних елементів на поверхні металу.***

Дві металічних пластинки феруму і алюмінію сильно зачистити наждачним папером. На поверхню пластинки нанести в різних ділянках кілька крапель 3%-вого розчину NaCl. По черзі доторкаючись до поверхні кожної пластинки в місці нанесення крапель вуглецевими електродами, при з'єднанні з гальванометром можна визначити струм. Промити пластинки водою з-під крану, протерти фільтрувальним папером.

Пояснити виникнення електричного струму. Пояснити чому на поверхні є різні ділянки з різними потенціалами.

### ***Дослід 2. Утворення гальванічних пар.***

Додати в пробірку шматочок гранульованого цинку і налити в неї декілька мілілітрів 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Зверніть увагу на повільне виділення H<sub>2</sub>. Долити в ту ж пробірку декілька крапель розчину CuSO<sub>4</sub>.

Чім пояснити енергійне виділення водню. Написати рівняння реакції і електронну схему процесів.

### ***Дослід 3. Корозія яка виникає під впливом неоднакового доступу кисню повітря до різних точок поверхні металу. Корозія феруму під краплею нейтрального розчину.***

Сталеву пластинку детально зачищають до блиску, промивають проточною водою, просушують фільтрувальним папером. На поверхню пластинки нанести дві краплі розчину складу K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] – 10 г/л; NaCl – 40 г/л, фенолфталеїн 1 мл/л.

Через декілька хвилин можна побачити синій колір в центрі краплі і рожевий по краям. Пояснити різний колір краплі. Написати рівняння реакцій.

### ***Дослід 4. Корозія, виникаюча при контакті двох різних металів.***

Взяти дві тонкі пластинки (сталеві) вставити в отвір одну з них цинкову пластинку, а в другу – пластинку з купрум. Налити в дві пробірки до половини дистильованої води, долити в кожную

пробірку по дві краплі 20%-вого розчину  $H_2SO_4$  і по дві краплі  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Розчини в пробірках перемінити. Пластинки закріпити до проволочки і занурити їх в розчин і спостерігати за тим, що була занурена в розчин тільки частина пластинки вставленої в пластину. Що при цьому відбувається? Напишіть рівняння реакції в яких випадках контакту феруму з іншими металами ступінь корозії зростає.

В скляну трубку, зігнуту під кутом, налити 0,5 об'єму 0,01 М розчину  $H_2SO_4$ . В одне коліно ввести пластинку цинку і спостерігати як повільно виділяються бульбашки газу, гідрогену. В друге коліно ввести мідну дротинку, не доводять до дотику її з цинковою пластинкою. Чи виділяється при цьому гідроген на міді, занурити проволочку з купрумів так, щоб вона доторкнулася цинкової пластинки, пояснити причину виділення гідрогену на купрумів. Зібрати схему дії гальванопар, що утворилися. Як впливає на корозію цинку контакт з купрумом.

### **Лабораторна робота № 6**

**Тема:** Електрохімічна корозія з оксигеновою деполяризацією.

**Мета:** побудова і аналіз катодної поляризаційної кривої у випадку корозії металів з кисневою деполяризацією.

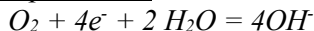
**Прилади і реактиви:** штангенциркуль, аналітичні ваги, наждаковий і фільтрувальний папір, зразки металу, сода або органічний розчинник, установка для визначення потенціалів, 1 % розчин NaCl.

#### **I. Теоретична частина**

З оксигеновою деполяризацією протікають такі види корозії як: атмосферна, ґрунтова, у водному середовищі (прісному і морському), у розчинах і розплавах солей і т. п.

Процес електрохімічної корозії металів з оксигеновою деполяризацією описується рівняннями:

у нейтральних і лужних розчинах:



у кислих розчинах:



Катодний процес відновлення  $O_2$  складається з декількох стадій:

1. Дифузія оксигену до поверхні катоду;
2. Відновлення оксигену на поверхні катоду;
3. Перехід іонів  $\text{OH}^-$  від катоду в електроліт.

Внаслідок малої розчинності і невеликої швидкості дифузії його через шар електроліту до катоду істотне значення має концентраційна поляризація. Іонізація оксигену пропікає з перенапругою, що зв'язано з ускладненням переносу заряджених часток через границю фаз метал-електроліт. Такий перехід зарядженої частки пов'язаний з подоланням енергетичного бар'єру, величина якого залежить від електродного потенціалу.

При дуже невеликій щільності струму ( $i_k \leq 10^{-6} \text{ А/см}^2$ ) залежність перенапруги оксигену від щільності струму виражається рівнянням:

$$\eta (O_2) = k \cdot i_k$$

де  $i_k$  – щільність струму корозії;

$k$  – постійна величина, чисельно дорівнює  $\eta (O_2)$  при  $i_k = 1 \text{ мА/см}^2$ .

З подальшим ростом щільності струму лінійна залежність переходить у логарифмічну (рівняння Тафеля):

$$\eta (O_2) = a + b \cdot \lg i_k$$

де  $a$  – постійна величина, залежна від матеріалу катода, складу розчину і температури (тобто характеризує ступінь нерівно важності даного електроду) і чисельно дорівнює  $\eta (O_2)$  при  $i_k = 1 \text{ мА/см}^2$ ;  $b$  – коефіцієнт, рівний

$$b = \frac{2RT}{nF} \cdot 2,3,$$

де  $n$  – число електронів, які беруть участь у процесі;

$F$  – постійна Фарадея (96500 Кл/моль).

Криві, що відображають зміну потенціалу при проходженні струму, або навпаки, зміну струму зі зміною потенціалу, називають поляризаційними кривими (анодними або катодними).

## **II. Експериментальна частина.**

Дослідження процесу оксигеном деполяризації на катодах з купрум, плюмбуму і цинку проводять у 1% розчині хлориду натрію.

Для виконання роботи використовують спеціальну установку.

Електролітичним осередком установки служить скляна Н-подібна судина ємністю 250-300мл. Анод електролізера –



платиновий; катод – з матеріалу досліджуваного металу.

Потенціал досліджуваного електроду вимірюють відносно каломельного електроду (КЕ) потенціометром.

Насамперед, вимірюють початкову величину потенціалу досліджуваного електрода в розчині відносно каломельного електроду (КЕ) (при розімкнутому рубильнику). Переконаються в її стаціонарності протягом 15-20 хв. і потім приступають до виміру поляризації. З цією метою збільшують силу поляризуючого струму на 5 мкА, вимірюють потенціал катоду, відзначають по гальванометру (мікроамперметру) і записують відповідну цьому потенціалу силу струму, знову підвищують за допомогою реостатів силу струму на 5 мкА і т. і.

Для зручності роботи застосовують мікроамперметр із шунтом, щоб потім можна було швидко змінити ціну поділки його шкали.

Дослід завершується по досягненні граничної щільності струму і початку виділення водню.

Результати заносять у таблицю 1.

**Таблиця 1.**

Зразок	Потенціал катода по відношенню до каломельного електроду, $E_k, В$	Сила струму, $I, мкА$	Катодна щільність струму, $i_k = I/S_k, мкА/см^2$	Потенціал катода по водню, $E_k = E_k + E_{калом}, В$

На підставі отриманих даних будують поляризаційні криві  $E_k - f(i_k)$ .

Ефективну товщину дифузійного шару  $\delta$  для умов дослідження розраховують з рівняння:

$$i_D = (k_1 n F C_{O_2}) / \delta,$$

де  $i_D$  – гранична дифузійна щільність струму за киснем (значення визначити за графіком);

$k_1$  – коефіцієнт дифузії кисню в даному розчині  $см^2/сек$  (для умов дослідження  $k_1 = 1,98 \cdot 10^{-5} см^2/сек$ );

$C_{O_2}$  – концентрація кисню в обсязі розчину,  $моль/см^3$ ,

$n$  – число електронів, що беруть участь у катодному процесі;

$E_{калом}$  – потенціал каломельного електроду, В.

У висновках аналізують хід поляризаційних кривих,

приводять значення  $i_d$  і  $\delta$  для умов досліду.

**Контрольні питання:**

1. Якими рівняннями описуються процеси електрохімічної корозії металів з оксигеновою деполяризацією в нейтральних, лужних і кислих розчинах?
2. З яких стадій складається цей процес?
3. Яка залежність перенапруги кисню від щільності струму?
4. Від яких факторів залежать значення постійних  $a$  і  $b$  в рівнянні Тафеля?
5. Охарактеризуйте поляризаційну криву для процесу оксигено – гідрогенної деполяризації.
6. Як можна виразити швидкість електрохімічної корозії через величину корозійного струму?
7. Загальна умова корозії металів має вигляд  $\varphi_p(\text{Me}) < \varphi_p(\text{O}_x)$ , де окисником буде той чи інший деполяризатор. Від чого залежить швидкість корозії?
8. В яких умовах протікає процес електрохімічної корозії?
9. З якою деполяризацією протікає процес корозії цинку?
10. Методи захисту металів від корозії.

**Приклади і завдання:**

**А. Приклади та розв'язання задач:**

Задача 1. Склепані 2 Ме. Вкажіть який з Ме піддається корозії.

а). Mn – Al;

б). Sn – Bi.

Рішення.

а). Al у ряді напруги знаходиться перед Mn і має більш негативне значення ст. електр. потенціалу, тому при контакті два Ме Al – анод; Mn – катод. Окислюватися (корродіровать) буде Al.

б). В цьому випадку корродірує Sn, оскільки у ряді напруги Sn належить попереду Bi і боєм електрохімічний активно.

Відповідь: Al, Sn.

Задача 2. Які з наведених металів виконують для свинцю роль анодного покриття: Pb, Al, Cu, Hg?

Рішення.

Анодне покриття – це нанесення на захищасмо деталь електрохімічно більш активного металу. З перерахованих металів

електрохімічно більш активним по зрівнянню з Pb буде Al.

Задача 3. Які з перерахованих металів виконують для свинцю роль катодного покриття: Ti, Mn, Ag, Cr?

Рішення.

Катодне покриття – нанесення на незахищену деталь електрохімічно менш активного металу. З перерахованих металів електрохімічно менш активними по зрівнянню з Pb буде Ag.

***Б. Задачі для самостійного рішення:***

Задача 1. При контакті в нейтральному середовищі двох металів

Zn – Ni різної електрохімічної активності виникає гальванічний елемент. Який продукт корозії при цьому утворюється?

Задача 2. Який продукт корозії утворюється при контакті Zn – Ni в кислому середовищі (HCl)?

*Питання до іспиту  
з дисципліни “Електрохімія”*

1. Розчини електролітів.
2. Теорія електролітичної дисоціації.
3. Закон розбавлення Оствальда.
4. Сильні та слабкі електроліти.
5. Основи теорії розчинів сильних електролітів.
6. Іонна сила розчину.
7. Активність та коефіцієнт активності.
8. Методи визначення коефіцієнта активності електролітів у розчинах.
9. Розплавлені та тверді електроліти.
10. Електропровідність розчинів електролітів.
11. Еквівалентна електропровідність електролітів.
12. Абсолютна швидкість руху та рухомість іонів.
13. Числа переносу.
14. Вимір електропровідності розчинів електроліту.
15. Експериментальне визначення чисел переносу. Розрахунок рухомості іонів.
16. Рух іонів в розчині зі змінюючим складом. Діафрагми, іоннообмінні мембрани.
17. Методи розрахунку і практичне використання величин електропровідності.
18. Електропровідність розплавлених та твердих електролітів.
19. Закони Фарадея. Проходження кризь кордон електрод – розчин.
20. Електрохімічний еквівалент.
21. Побічні та вторинні процеси при електролізі.
22. Рівновага іонних реакцій в розчинах електролітів.
23. Іонний добуток води.
24. Методи визначення кислотності та лужності розчинів.
25. Гідроліз солей.
26. Буферні розчини.
27. рН гідратуотворювання.
28. Обратимі та необратимі процеси.
29. Поняття про термодинамічний потенціал.
30. Рівняння Гіббса – Гельмгольца.
31. Хімічний потенціал.

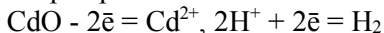
32. З'язок активності та коефіцієнта активності з хімічним потенціалом.
33. Поняття про електрохімічний потенціал.
34. З'язок між ПДС електрохімічної системи та максимальної корисної роботи процесу.
35. Рівноважний потенціал.
36. Залежність абсолютного потенціалу від складу розчину та температури.
37. Гідрогенна шкала потенціалів.
38. Правило Лютера.
39. Електродні потенціали в розплавлених електролітах.
40. Гальванічні елементи, концентраційний, газовий елемент, акумулятори.
41. Окисно-відновна рівновага води.
42. Нормальний елемент Вестона.
43. Вимір ПДС гальванічних елементів.
44. Визначення активності електролітів в розчинах виміром ПДС.
45. Подвійний електричний прошарок. Склад, об'єм.
46. Експериментальні методи вивчення подвійного електричного прошарку.
47. Вплив адсорбції ПАР на електрокапілярну криву.
48. Швидкість електрохімічної реакції.
49. Поляризація електродів.
50. Стадії електродних процесів. Концентраційна поляризація, електрохімічна поляризація. Струм обміну. Крайній струм.
51. Рівняння Тафеля.
52. Електрохімічна десорбція.
53. Змішана кінетика.
54. Методи дослідження електродних процесів.
55. Електроліз. Основні поняття. Напряга електролізу, вихід по струму, вихід по енергії.
56. Напряга розпаду та поляризація електролітів, остаточний струм.
57. Розсіювача здатність електролітів.
58. Використання електролізу в промисловості.
59. Основні типи катодних процесів.
60. Процеси з виділенням газів.
61. Процеси відновлення без виділення речовини на катоді.
62. Катодні процеси з виділенням твердої фази.
63. Залежність структури катодного осаду від умов електролізу.

64. Сумісний розряд іонів.
65. Сумісне виділення гідрогену з металом та явище гідрогенної хрупкості.
66. Виділення металу на рідкому катоді.
67. Анодні процеси, типи.
68. Процеси з утворенням на аноді твердих продуктів.
69. Анодний розчин металів та сплавів.
70. Потенціометрія, кондуктометрія, використання для визначення термодинамічних величин та аналітичної мети.
71. Теоретичні основи полярографії, якісний та кількісний полярографічний аналіз. Рівняння Ільковича і рівняння полярографічної хвилі.
72. Корозія металів та методи захисту.

**Тести для самостійної підготовки студентів  
з дисципліни “Електрохімія”**

**Тести до лабораторної роботи №1.**

1. При роботі якого гальванічного елемента протікають процеси:



1.  $\text{Cd} | \text{CdSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$
2.  $\text{Mg} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Cd}$
3.  $\text{Cd} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Cu}$
4.  $\text{Mg} | \text{MgSO}_4 || \text{CdCl}_2 | \text{Cd}$
5.  $\text{Cd} | \text{CdNO}_3 || \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$

2. Які електродні процеси протікають при роботі гальванічного елемента  $\text{Mg} | \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 || \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 | \text{Pb}$  ?

1.  $\text{Mg}^0 - 2\bar{e} = \text{Mg}^{2+}$      $\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}^0$
2.  $\text{Pb}^0 - 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+}$      $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Mg}^0 - 2\bar{e} = \text{Mg}^{2+}$      $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^0$
4.  $\text{Mg}^0 - 2\bar{e} = \text{Mg}^{2+}$      $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$
5.  $\text{Pb}^0 - 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+}$      $\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}^0$

3. На підставі стандартних електродних потенціалів визначте, який з гальванічних елементів має більшу ЕРС:

1.  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$
2.  $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+} || \text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$
3.  $\text{Al} | \text{Al}^3 || \text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$

4. В якому гальванічному елементі протікає процес  $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}^0$

1.  $\text{Mg} | \text{O}_2 || (\text{H}_2\text{O}) | \text{Zn}$
2.  $\text{Zn} | \text{HCl} | \text{Sn}$
3.  $\text{Mg} | \text{MgCl}_2 || \text{ZnCl}_2 | \text{Zn}$
4.  $\text{Mg} | \text{HCl} | \text{Zn}$
5.  $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 || \text{SnCl}_2 | \text{Sn}$

5. Які процеси протікають в гальванічному елементі



1.  $\text{AgO} - \bar{e} = \text{Ag}^-$      $\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
2.  $\text{AgO} - \bar{e} = \text{Ag}^-$      $\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}^0$
3.  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$      $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}^0$
4.  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$      $\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}^0$
5.  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$      $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$

**Тести до лабораторної роботи №2.**

- Стандартний електрод співвідношення (зрівнювання) у якого потенціал дорівнює нулю це
  - хлорсрібний електрод;
  - хінгідронний електрод;
  - елемент Вестона;
  - каломельний електрод;
  - гідрогенний електрод.
- Величина потенціалу гідрогенного електроду має вид
  - $E_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-} = E^0_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]$
  - $\varphi_{\text{Hg,HgCl}_2/\text{Cl}^-} = \varphi - 0,0591 \ln \alpha_{\text{Cl}^-}$
  - $\eta = \frac{RT}{F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_g} \right)$
  - $E_{\text{Me}^+/\text{Me}} = E^0_{\text{Me}^+/\text{Me}} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Me}_{n^+}]$
  - $\varphi_n = \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] + \frac{2RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2}$
- Потенціал гідрогенного електроду залежить від
  - активності іонів гідрогену;
  - температури;
  - тиску;
  - тиску і температури;
  - активності іонів  $\text{H}^+$  в розчині (1 моль/л) і тиску 101,3 кПа
- Який електрод співвідношенні використовують на практиці і чому?
  - хінгідронний електрод;
  - каломельний електрод;
  - елемент Вестона;
  - гідрогенний електрод;
  - хлорсрібний електрод.
- Абсолютну величину рівноважного електродного потенціалу можна
  - розрахувати;
  - поміряти;



- в) розрахувати та поміряти;
- г) можна визначити по різниці потенціалів двох електродів, тобто відносну величину електродного потенціалу.

### ***Тести до лабораторної роботи №3.***

1. Електроліти відносять до провідників
  - а) першого роду;
  - б) другого роду;
  - в) електроди, які поляризують;
  - г) електроди, які не поляризують.
2. Електричний опір шару розчину електроліту між електродами, як і електричний опір провідників першого роду розраховують по формулі...  
Дати пояснення до формули.
3. Питома електропровідність це...
4. Питома електропровідність залежить від
  - а) природи електроліту;
  - б) природи розчинника;
  - в) концентрації розчину і природи електроліту і розчинника, концентрації розчину та температури.
5. З підвищенням концентрації розчину питома електропровідність по-перше росте, потім проходить крізь максимум, а потім зменшується. Це явище називають:
  - а) збільшенням числа іонів;
  - б) збільшенням в'язкості розчину;
  - в) збільшенням числа переносу та в'язкості розчину;
  - г) підвищенням температури;
  - д) підвищенням опору розчину.
6. Кондуктометричні методи проводять:
  - а) необхідно проводити при якій температурі;
  - б) при температурі, яка коливається від 0 до 25<sup>0</sup>С;
  - в) при температурі більше 25<sup>0</sup>С;
  - г) при постійній температурі.Комірку потрібно термостатувати.

7. Еквівалентна електропровідність – це... Чому вона дорівнює, коли вона найбільша?
8. Еквівалентна електропровідність дорівнює сумі крайніх рухомостей катіона  $\lambda_0$  і аніона  $\lambda_0$  якщо розчин
  - а) концентрований;
  - б) насичений;
  - в) 15 %-вий;
  - г) безкінечно розведений.

***Тести до лабораторної роботи №4.***

1. При електролізі розчину солі у воді на електродах виділяється кисень та водень. Розчин якої солі використовують при електролізі:
  - а) NaCl;
  - б) CaBr<sub>2</sub>;
  - в) NaClO<sub>4</sub>;
  - г) CuSO<sub>4</sub>;
  - д) CuCl<sub>2</sub>.
2. Який метал неможливо одержати електролізом водного розчину солі:
  - а) Zn;
  - б) Cu;
  - в) Ag;
  - г) Ca;
  - д) Pb.
3. Довести анодні процеси при електролізі водних розчинів речовин **аоліта** кислоти, які містять без кисневі аніони типу  $X_n^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $S^{2-}$  (рівняння процесу)
  - а)  $X^{n-} - n\bar{e} = X$
  - б)  $2H_2O - 4\bar{e} = O_2 + 4H^+$
  - в)  $4 OH^- - 4\bar{e} = O_2 + 2H_2O$
  - г)  $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$
4. Характер анодного процесу визначається:
  - а) типом аніонів;
  - б) складом аніонів;

- в) типом та складом аніонів;  
 г) не залежить від типу і складу аніонів.
5. Характер катодного процесу при електролізі розподіляється на три групи значення  $E^0$   
 $E^0 \text{ Me}_{n+} / \text{Me}^0 \quad \text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^0$   
 Написати рівняння процесів, якщо
- а)  $E^0 > -0,15$   
 б)  $-0,15 < E^0 < -1,6$   
 в)  $E^0 < -1,6$

**Тести до лабораторних робіт №5,6.**

1. На катодних ділянках при контактній корозії свинцю і срібла в кислому середовищі утворюється
- а)  $\text{Pb}^{2+}$ ;  
 б)  $\text{OH}^-$ ;  
 в)  $\text{Ag}^+$ ;  
 г)  $\text{H}^+$ ;  
 д)  $\text{H}_2$ .
2. В якому гальванічному протікає процес  

$$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}^0$$
- а)  $\text{Mg} | \text{O}_2 | (\text{H}_2\text{O}) | \text{Zn}$   
 б)  $\text{Zn} | \text{HCl} | \text{Sn}$   
 в)  $\text{Mg} | \text{MgCl}_2 | \text{ZnCl}_2$   
 г)  $\text{Mg} | \text{HCl} | \text{Zn}$   
 д)  $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{SnCl}_2 | \text{Sn}$
3. Які процеси протікають на електродах в гальванічному елементі  $\text{Zn} | \text{ZnNO}_3 | \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$
- а)  $\text{Ag} - \bar{e} = \text{Ag}^+ \quad \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$   
 б)  $\text{Ag} - \bar{e} = \text{Ag}^+ \quad \text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}^0$   
 в)  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+} \quad \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}^0$   
 г)  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+} \quad \text{Ag} + \bar{e} = \text{Ag}^0$   
 д)  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+} \quad 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$
4. Як відбувається корозія цинку, який містить домішки заліза в кислому та нейтральному середі
- $E^0 \text{ Zn} = -0,76 \text{ В} \quad E^0 \text{ Fe} = -0,44 \text{ В}$

5. Яка частка утворюється на аноді при електрохімічній корозії у системі Mg – Al у нейтральному середовищі
- а)  $\text{OH}^-$
  - б)  $\text{Al}^{3+}$
  - в)  $\text{O}_2$
  - г)  $\text{H}_2\text{O}$
  - д)  $\text{Mg}^{2+}$

## Глосарій

**Активність іонів** — ефективна (що здається) концентрація іонів з урахуванням електростатичної взаємодії між ними в розчині. Активність відрізняється від загальної концентрації на деяку величину. Відношення активності до загальної концентрації речовини в розчині (в моль/л), тобто активність іонів при концентрації 1 моль/л, називається **коефіцієнтом активності**.

**Анодний процес** - перехід сольватіруємих катіонів металу в розчин.

**Аноліт** - електроліт, дотичний з анодом і відокремлений від катоду пористою перегородкою-діафрагмою.

**Електричний опір** - основна електрична характеристика провідника; величина, що характеризує протидію електричному ланцюгу або її ділянки електричному струму.

Електричний опір:

- обумовлено перетворенням електричної енергії в інші види енергії;
- вимірюється в омах.

**Електроліт** - провідник другого роду; речовина, що володіють іонною провідністю.

Електролітами є:

- розплави солей, оксидів або гідроксидов;
- розчини солей, кислот або підстав в полярних розчинниках; а також + тверді електроліти.

У електрохімічних системах електроліт служить іонопроводящою середовищем. Проходження струму через електроліт супроводжується хімічними реакціями на електродах.

**Електроактивна речовина** - в електрохімічній системі - речовина, що бере участь в окислювально-відновних реакціях на електродах.

**Електровідновлення** - відновлення металу з руди за допомогою електрохімічних процесів.

**Електроліз** - сукупність електрохімічних процесів, що відбуваються в електроліті при проходженні через нього постійного електричного струму. При електролізі позитивно заряджені іони (катіони) рухаються до катода, а негативно заряджені іони (аніони) - до анода. Кількість речовини, що виділилася на електродах при електролізі, визначається за законом Фарадея.

**Електролізер** - апарат для проведення електролізу.

**Електролітичний елемент** - агрегат, що складається з резервуару, електродів і електроліту, в якому може бути проведений електроліз.

**Електроочищення** - використання електролітичних методів перетворення неоднорідного металу в чистіший метал або виробництво сплавів з частково очищених сировинних матеріалів.

**Електричний струм провідності** - як явище - направлений рух вільних носіїв електричного заряду в речовині або у вакуумі.

**Електрохімія** - розділ хімії, що вивчає:

-фізико-хімічні властивості електрохімічних систем;

-перетворення речовин на межі розділу провідник-першого-роду/провідник-второго-роду (електронний-провідник/іонний-провідник), що відбуваються за участю вільних електронів.

**Електролітична дисоціація** - розпад молекул електроліту на іони при їх розчиненні. Розпад відбувається під впливом полярних молекул розчинника.

**Електрична постійна** - скалярна величина, що входить у вираз ряду законів електричного поля при записі їх в СІ.

Електрична постійна =  $8.854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м.

**Електрохімічний еквівалент** - відношення:

- маси речовини, що виділилася на електроді при електролізі; до

- електричному заряду, що пройшов через електроліт.

**Електрохімічний електрод** - один з двох представлених в електрохімічному елементі провідників, на поверхні якого відбувається реакція під впливом деякої зовнішньої схеми.

Електрохімічні електроди:

- виготовляються у вигляді металевих або вугільних пластин;

- є електронними провідниками першого роду;

- знаходяться у контакті з електронним провідником другого роду (іонним провідником);

- з'єднуються з полюсами джерела постійного струму.

**Електрохімічний елемент** - електрохімічна система, що складається з анода і катода, що знаходяться в металевому контакті і занурених в електроліт. Анод і катод можуть бути металами або різними ділянками однієї металевої поверхні. Між анодом і катодом іони рухаються в протилежні сторони.

**Електрохімічна обробка металів** - сукупність електрохімічних методів, призначених для додання оброблюваній металевій деталі певної форми, заданих розмірів або властивостей поверхневого шару. Розрізняють анодні і катодні методи електрохімічної обробки металів.

**Електрохімічна реакція** -

- реакція, викликана проходженням електричного струму через середовище, яке містить рухомі іони (при електролізі); або
- спонтанна реакція, що викликала електричний струм через зовнішній провідник в цьому середовищі (у гальванічному елементі).

**Електрохімічна система** - система:

- що складається з двох електродів і що знаходиться з ними в контакті провідника другого роду (електроліту);
- у якій можуть протікати як мінімум одна електрохімічна реакція окислення і одна електрохімічна реакція відновлення речовини.

**Закони Ампера** - закони взаємодії двох провідників із струмами, відповідно до яких:

- паралельні провідники із струмами одного напрямку притягуються;
- паралельні провідники із струмами протилежного напрямку відштовхуються.

**Закони Фарадея** - основні закони електролізу.

*Згідно першому закону Фарадея* маса речовини, що виділилася на електроді при проходженні електричного струму, прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла через електроліт.

*Згідно другому закону Фарадея* відношення мас різних речовин, що зазнають хімічні перетворення на електродах при проходженні однакових електричних зарядів через електроліт рівно відношенню їх хімічних еквівалентів.

**Залишковий струм електрохімічного інтегратора дискретної дії** (*залишковий струм*) - струм, що протікає через електрохімічний інтегратор дискретної дії при підведенні до нього постійної напруги після повного видалення речовини з робочого електроду.

**Іон** (греч. *ίόν* — що «йде») — електрично заряджена частинка (атом, молекула), що утворюється, зазвичай, в результаті втрати або приєднання одного або декількох електронів атомами або молекулами.

Заряд іону кратний заряду електрона.

Позитивно заряджені іони, рухомі в розчині до негативного полюса (катоду), - катіони, а негативно заряджені, рухомі до позитивного полюса (анода) — аніони.

У вигляді самостійних частинок вони зустрічаються у всіх агрегатних станах речовини — в газах (зокрема, в атмосфері), в рідинах (у розплавах і в розчинах), в кристалах і в плазмі (зокрема в міжзоряному просторі).

Будучи хімічно активними частинками, іони вступають в реакції з

атомами, молекулами і між собою. У розчинах іони утворюються в результаті електролітичної дисоціації і обумовлюють властивості електролітів.

**Іонна сила розчину** — міра інтенсивності електричного поля, що створюється іонами в розчині. Напівсума творів з концентрації всіх іонів в розчині на квадрат їх заряду. Поняття вперше було введено Льюїсом.

Іонна сила розчину має велике значення в теорії сильних електролітів Дебая — Хюккеля. Основне рівняння цієї теорії (граничний закон Дебая — Хюккеля) показує зв'язок між коефіцієнтом активності іона  $z_e$  і іонної сили.

**Катодний процес** - скріплення окислювачем електронів, що звільняються. Звідси витікає, що процес електрохімічної корозії можна уповільнити не тільки шляхом безпосереднього гальмування анодного процесу, але також впливаючи на швидкість катодного. Найбільш поширено два катодні процеси: розряд водневих іонів ( $2e + 2H^+ = H_2$ ) і відновлення розчиненого кисню ( $4e + O_2 + 4H^+ = 2H_2O$  або  $4e + O_2 + 2H_2O = 4OH^-$ ), які часто називають відповідно **водневою і кисневою деполаризацією**.

Анодний і катодний процеси з тією або іншою вірогідністю і в тій або іншій послідовності протікають в будь-яких точках металевої поверхні, де катіони і електрони можуть взаємодіяти з компонентами корозійного середовища.

Анодний і катодний процеси, як було відмічено вищим, зв'язані електричним балансом. Електрони, що залишаються катіонами, що йдуть, повідомляють металу негативний заряд, який утрудняє вихід катіонів в розчин, але одночасно прискорює катодний процес.

**Катодит** - електроліт, дотичний з катодом і відокремлений від анода пористою перегородкою-діафрагмою.

**Кілограм на кулон** - одиниця електрохімічного еквіваленту.

1 кг/Кл = електрохімічний еквівалент речовини, для якої при проходженні через електроліт заряду 1 Кл маса речовини, що виділилася при електролізі, рівна 1 кг

**Корозія металів** — мимовільне фізико - хімічне руйнування і перетворення корисного металу в даремні хімічні сполуки.

**Критична щільність струму** - в електролітичних процесах - щільність струму, при якій виникає обмін зарядами при операціях різної природи: від електроосадження до освіти тонкої поверхневої плівки.



**Кулонометр** - електролітичний осередок для вимірювання кількості електрики в результаті хімічної взаємодії, проведеної відповідно до закону Фарадея.

**Молізація** - возз'єднання іонів протилежних знаків в нейтральні молекули.

Молізація - процес, протилежний електролітичній дисоціації.

**Молярна електропровідність електроліту** - електрична провідність плоского шару розчину електроліту одиничної товщини, що містить 1 моль розчиненої речовини.

**Питома електропровідність електроліту** - електрична провідність одиничного об'єму розчину електроліту одиничної товщини, що містить 1 моль еквівалентів розчиненої речовини.

**Полярографія** - електрохімічний метод якісного і кількісного аналізу, а також вивчення кінетики хімічних процесів, заснований на вивченні вольт-амперних кривих (полярограм), що отримуються при електролізі досліджуваної речовини головним чином з ртутно-краплинним електродом. Застосовують, наприклад для визначення домішок металів.

**Постійна Авогадро** - число молекул, атомів, іонів і інших подібних частинок в одному молі речовини.

Постійна Авогадро =  $6.022045 \times 10^{23}$  1/моль.

**Постійна Больцмана** - фізична постійна (k), рівна відношенню універсальною газовою постійною до постійної Авогадро.  
до =  $1.380622 \times 10^{-23}$  Дж/К

**Постійна Планка** - фундаментальна фізична постійна (h):

- визначальна дискретність дії; і

- що грає фундаментальну роль в квантовій механіці.

$h = 6.626176 \times 10^{-34}$  Дж\*с. =  $4.136 \times 10^{-15}$  эВ\*с.

Часто використовується величина  $h/(2*\Pi) = 1.05 \times 10^{-34}$  Дж\*с.

**Постійна Фарадея** - фізична величина, чисельно рівна заряду, який треба пропустити через розчин електроліту, щоб виділити на електроді масу речовини, рівну відношенню молярної маси речовини до його валентності.

Постійна Фарадея =  $(96485.309 \pm 0.029)$  Кл/моль.

**Провідник** - речовина, що володіє високою питомою провідністю. Розрізняють:

- провідники 1 роду, в яких носіями заряду є вільні електрони (метали);

- провідники 2 роду, в яких заряди переносяться іонами (електроліти).

**Рівняння Тафеля** показує взаємовідношення швидкості електрохімічної реакції і перенапруження. Описувана рівнянням залежність була спочатку виявлена експериментально, і лише потім виведена теоретично.

Для одного електроду рівняння може бути записане у вигляді:

$$\Delta V = A \times \ln \left( \frac{i}{i_0} \right)$$

де

$\Delta V$  — перенапруження, V

A — величина, звана також коефіцієнт Тафеля, V

i — щільність струму, A/m<sup>2</sup>

i<sub>0</sub> — щільність обмінного струму, A/m<sup>2</sup>.

**Розчини** — однорідні системи (головним чином рідини), що складаються з двох або більш за речовини (компонентів). Зазвичай переважаючий по концентрації компонент називається розчинником, інші - розчиненими речовинами.

**Сильні електроліти** - електроліти, ступінь електролітичної дисоціації яких в розчинах близький до одиниці або рівний їй.

**Слабкі електроліти** - електроліти, ступінь електролітичної дисоціації яких в розчинах значно менше одиниці і сильно міняється із зміною концентрації розчину.

**Ступінь дисоціації** - відношення числа дісоціюваних молекул електроліту до загального числа розчинених молекул.

Ступінь дисоціації залежить від природи розчиненого електроліту і від концентрації розчину.

**Тверді полімерні електроліти** - полімери, до складу молекул яких входять функціональні групи, здібні до дисоціації з утворенням катіонів або аніонів, направлений рух яких усередині структури полімеру обумовлює його іонну провідність. До поліелектролітам відносяться найважливіші біополімери, білки і нуклеїнові кислоти.

**Універсальні фізичні постійні** - фізичні постійні, які входять у фундаментальні фізичні закони або є характеристиками елементарних частинок і процесів мікросвіту: гравітаційна постійна, швидкість світла у вакуумі, елементарний електричний заряд і ін.

**Хімічна дія електричного струму** - здатність електричного струму, що проходить по провідниках другого роду, викликати зміни структури цих провідників.

**Шлам** - порошкоподібний продукт, що містить благородні метали, що випадають у осад при електролізі міді та інших металів.

## ДОДАТКИ

### *Електрохімічна термінологія, яка використовується в розрахунках*

Електрохімічним еквівалентом  $\alpha$  називається теоретична кількість речовини, яка повинна брати участь в електрохімічному процесі при проходженні через електролізер (або елемент) одиниці кількості електрики. Електрохімічний еквівалент зазвичай висловлюють в кг/А\*с. Обчислення його ґрунтується на законах Фарадея, згідно з якими

$$q = \frac{M}{zF} = \frac{M}{z26,8'} \quad (1)$$

де  $M$  - вага моля речовини (або  $A$ -вага грам-атома речовини);  $z$  - число електронів в реакції; воно відповідає кількості фарадея електрики, яка приймає участь в електрохімічному перетворенні одного моля (грам-атома) речовини;  $F$  - число Фарадея, рівне 26,8 Кл/моль (або 96500 к).

Якщо  $q$  виражається в кг/А\*с, то формула набуває вигляду:

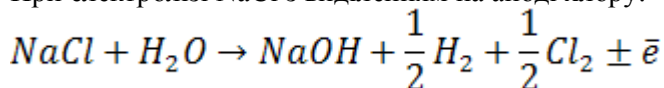
$$q = \frac{1000 M}{z 96500} \quad \text{кг/А*с.}$$

(1')

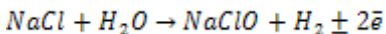
Розрахунки кількості речовини, яка реагує за його електрохімічним еквівалентом застосовні для всіх видів електрохімічних процесів - катодних і анодних: для виділення на катоді металів і газів, для розчинення анодного металу і виділення на аноді продуктів електрохімічного окислення, для електрохімічних процесів, що протікають без утворення нової фази і т. п.

Значення електрохімічного еквівалента для однієї і тієї ж речовини може бути різним в залежності від виду електрохімічного процесу, в якому дана речовина бере участь. Наприклад, для сірчаноокислих розчинів мідного купоросу, де мідь двохвалентна, її електрохімічний еквівалент дорівнює 1,185 кг/А\*с, а для мідноціаністих ванн, де мідь одновалентна, електрохімічний еквівалент міді вдвічі більше і дорівнює 2,37 кг/А\*с.

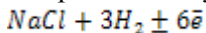
При електролізі  $\text{NaCl}$  з виділенням на аноді хлору:



число Фарадея електрики, що витрачається на кожен моль реагуючого NaCl, дорівнює 1, тобто  $z=1$ . При отриманні гіпохлориту  $z=2$ :



При електролітичному отриманні хлората  $z=6$



Електрохімічні еквіваленти NaCl для цих процесів будуть рівні відповідно 2,18 кг/А\*с, 1,09 кг/А\*с і 0,545 кг/А\*с.

Термін «електрохімічний еквівалент» іноді використовується і для речовин, хімічно взаємодіючих в ході вторинного процесу з продуктами власне електрохімічної реакції, або речовин, які утворюються при цьому процесі. Розрахунок електрохімічного еквіваленту в цьому випадку не відрізняється якимись особливостями, так як речовини реагують при вторинному процесі в еквівалентному відношенні.

Приклад: Сумарна реакція в свинцевих акумуляторах

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \xrightleftharpoons{\text{заряд}} 2PbSO_4 + 2H_2O \pm 2P$$

електрохімічні еквіваленти сірчаної кислоти і води в даному процесі:

$$q_{H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{F} = \frac{98,1}{26,8} = 3,66 \text{ кг/А} \cdot \text{с}$$

Для розрахунку теоретичної кількості речовини  $Q_{\text{теор}}$ , яка має брати участь в електрохімічному процесі, досить помножити електрохімічний еквівалент цієї речовини на кількість електрики, яка пройшла  $Q$ :

$$Q_{\text{теор}} = qQ. \quad (2)$$

У більшості реальних електрохімічних процесів кількість фактично речовини, яка реагує, відрізняється від теоретичної, розрахункової величини. Це може бути обумовлено паралельним протіканням інших електрохімічних реакцій (наприклад, одночасне виділення на катоді цинку і водню при електролітичній екстракції цинку), взаємодією катодних і анодних продуктів (наприклад, реакція мігруючого лугу з хлором в хлорних електролізерах), взаємодією електродних речовин з електролітом (наприклад, саморозчинення магнієвих анодів у магнієвих джерелах струму), появою шунтуючих замикань між електродами і т. п.

Ступінь відхилення кількості фактично речовини, яка прореагувала  $Q_{\text{факт}}$  від величини  $Q_{\text{теор}}$ , розрахованої за законами Фарадея, характеризується виходом за струмом  $\eta$  для електролізерів

і коефіцієнтом використання активної речовини  $K_{\text{викор}}$  для хімічних джерел струму. Ці величини звичайно виражаються в процентах і, рідше, в частках одиниці:

$$V_{\tau} = \frac{q_{\text{факт}}}{q_{\text{теор}}} 100\% \quad (3)$$

$$K_{\text{викор}} = \frac{q_{\text{теор}}}{q_{\text{факт}}} \cdot 100 \quad (4)$$

У ряді випадків зручніше провести розрахунок цих параметрів через ставлення теоретично необхідної кількості електрики  $Q_{\text{теор}}$  до фактично затраченому при процесі  $Q_{\text{факт}}$ :

$$V_{\tau} = \frac{Q_{\text{теор}}}{Q_{\text{факт}}} \cdot 100\% \quad (5)$$

$$K_{\text{викор}} = \frac{Q_{\text{факт}}}{Q_{\text{теор}}} \cdot 100 \quad (6)$$

Кількість електрики  $Q$ , яка застосовується до хімічних джерел струму (ХДС), прийнято називати потужністю. При розрахунку теоретичної ємності джерела потрібно враховувати, що активні речовини в різних електродах закладаються зазвичай в нееквівалентних кількостях. Ця нееквівалентність може поглиблюватися розходженням у значеннях  $K_{\text{викор}}$  різнополярних активних речовин. Внаслідок цього фактична ємність ХІТ зазвичай обмежується ємністю тільки одного з його електродів, тоді як інший електрод ще може зберігати свою працездатність і після повного розряду ХІТ. Тому величина  $K_{\text{викор}}$  активної речовини цього електрода, розрахована на фактичну ємність ХІТ, може бути сильно заниженою порівняно з можливим значенням  $K_{\text{викор}}$ , отриманим в умовах повного розряду електрода.

Ємність ХІТ може значно знижуватися внаслідок його саморозряду, який пов'язаний з недовільною затратою активних речовин і електроліту в період бездіяльності, погіршенням електрохімічної активності електродних речовин і т. п. Величину саморозряду  $G_q$  звичайно виражають у відсотках зниження первісної фактичної (або номінальної) ємності  $Q_{\text{факт}}$  за певний період  $\tau$  бездіяльності ХІТ

$$G_q = \frac{Q_{\text{факт}} - Q_{\tau}}{Q_{\text{факт}}} 100\%, \quad (7)$$

де  $Q_{\tau}$  - ємність ХІТ після зберігання в недіючому стані протягом

часу  $t$ : (на добу, місяцях, роках).

Відношення кількості активної речовини, закладеного на джерело струму, до фактичної ємності останнього називається питомою витратою активної речовини і виражається у  $\text{кг/А*с}$ .

Важливими параметрами ХІТ є їх питомі характеристики:

питома ємність ХІТ дорівнює відношенню величини фактичної ємності до маси або об'єму ХІТ:

$$Q_g = \frac{Q_{\text{факт}}}{g} \text{ кг/А * с} \quad (8)$$

$$Q_v = \frac{Q_{\text{факт}}}{v} \text{ кг/А * с} \quad (9)$$

питома енергія ХІТ дорівнює відношенню енергії, відданої їм при розряді, до маси чи об'єму ХІТ:

$$W_g = \frac{W}{g} \quad \text{Вт*с/кг} \quad (10)$$

$$W_v = \frac{W}{v} \quad \text{Вт*с/ м}^3 \quad (11)$$

Питома ємність та енергія ХІТ пов'язані між собою співвідношеннями:

$$Q_g V_{\text{ср}}; \quad (12)$$

$$W_g = \quad (13)$$

$$W_v = Q_v V_{\text{ср}}, \quad (13)$$

де  $V_{\text{ср}}$ - середня розрядна напруга ХІТ, в.

Значення питомих ємності і енергії в значній мірі залежать від режиму розряду, який впливає на величину віддаваної ємності, так і на робочу напругу джерела струму. Тому для більшого порівняння питомих ємнісних і енергетичних характеристик до різних систем і типів ХІТ частіше користуються даними «нормального режиму» розряду.

В деяких випадках при експлуатації важливу роль грає питома потужність ХІТ  $N$ . тобто потужність, яку можна отримати з одиниці маси або об'єму ХІТ на протязі певного часу розряду:

$$N_g = \frac{I_{\text{розр}} V_{\text{ср}}}{g} \quad \text{Вт/кг}; \quad (14)$$

$$N_v = \frac{I_{\text{розр}} V_{\text{ср}}}{v} \quad \text{Вт/м}^3;$$

(14')

Де  $I_{\text{розр}}$  - сила електрики, а;  $V_{\text{ср}}$  - розрядна напруга, в;  $g$  – маса ХІТ, кг;  $v$  – його обсяг, л. Ступінь оберненості акумулятора може бути охарактеризована його віддачею за струмом і за енергією.

Віддачею за струмом  $\gamma_T$  називається виражене у відсотках відношення розрядної ємності акумулятора до кількості електрики, прийнятій ним при заряді

$$\gamma_T = \frac{Q_{\text{розр}}}{Q_{\text{зар}}} 100\% \quad (15)$$

Віддача за енергією  $\gamma_e$  дорівнює вираженому в відсотках відношенню розрядної енергії акумулятора до енергії, витраченої при його заряді

$$\gamma_e = \frac{W_{\text{розр}}}{W_{\text{зар}}} 100\% =$$

$$\frac{I_{\text{розр}} V_{\text{ср розр}} \tau_{\text{розр}}}{I_{\text{зар}} V_{\text{ср зар}} \tau_{\text{зар}}} 100\% \quad (16)$$

Віддачу за енергією можна виразити через віддачу за струмом

$$\gamma_e = \gamma_T \frac{V_{\text{ср розр}}}{V_{\text{ср зар}}} \quad (17)$$

Рівноважним потенціалом електрода  $\gamma_{\text{пор}}$  називається потенціал неполяризованого (непрацюючого) електрода, що знаходиться в оборотній рівновазі з електролітом.

Для деяких електродів величину  $\gamma_{\text{пор}}$  можна визначити безпосередньо з експерименту, використовуючи звичайну потенціометричну схему (наприклад, потенціалу мідного електрода в сірчанокиислому розчині  $\text{CuSO}_4$  середньої концентрації). У ряді випадків наявність побічних і вторинних процесів в електродній системі може сильно маскувати справжнє значення величини  $\gamma_{\text{пор}}$ ; в таких системах експериментально знайдена величина потенціалу недіючого електрода вже не буде збігатися з  $\gamma_{\text{пор}}$  (наприклад, цинковий електрод в розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , коли утворюється пара  $\text{Zn} - \text{H}_2$ ; декілька

нікелевий електрод, який пасивує, у розчині  $\text{NiSO}_4$  і т. п.). Для таких електродів рівноважний потенціал може бути теоретично розрахований за зміною термодинамічних функцій в ході основної

електродної реакції або ж виходячи з відомих величин нормального потенціалу електрода і активностей компонентів, що беруть участь в електродній реакції. Найбільш простий спосіб розрахунку рівноважного потенціалу за рівнянням Нернста, ним зазвичай і користуються в прикладних розрахунках

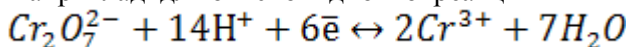
$$\varphi_{\text{пор}} = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{відн}}}, \quad (18)$$

де  $\varphi_0$  - нормальний електродний потенціал (знаходиться в довідникових таблицях);  $R$  - універсальна газова постійна, Дж\*°С\*моль;  $T$  - температура, °К;  $z$  - число електронів, що беруть участь в реакції;  $F$  - число Фарадея, к;  $a_{\text{ок}}$  і  $a_{\text{відн}}$  - активність окисленої та відновленої форм речовини.

Підставляючи в рівняння відповідні значення коефіцієнтів та переводячи натуральний логарифм в десятичний. отримаємо вираз

$$\varphi_{\text{пор}} = \varphi_0 + \frac{0,0002 T}{z} \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{відн}}}. \quad (19)$$

Наприклад для окисно-відновної реакції



рівноважний потенціал дорівнює:

$$\varphi_{\text{рівн}} = +1,36 + \frac{0,0002 T}{6} \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^7}. \quad (20)$$

Активність іона

$$a_i = \gamma_i C_i$$

де  $\gamma_i$  - коефіцієнт активності;  $C_i$  - концентрація іона, г\*іон/1000 г розчинника. Без великої похибки можна брати  $C_i$  і в грам-іонах на 1 л розчину.

Напрягою розкладання  $E_{\text{розкл}}$  у ваннах і електрорушійною силою (е. р. с.) в ХІТ називають різницю рівноважних електродних потенціалів системи (не плутати з напрягою розкладання електроліту!):

$$E_{\text{розкл}} = \varphi_+^{\text{рівн}} - \varphi_-^{\text{рівн}} \quad (21)$$

$$E_{\text{ХІТ}} = \varphi_+^{\text{рівн}} - \varphi_-^{\text{рівн}}. \quad (21')$$

У ХІТ під терміном е. р. с. частіше розуміють різницю напруг на клеммах не працюючого ХІТ, що може дещо не збігатися з



розрахунковою різницею електродних потенціалів з причин, вказаних вище.

Значення  $E_{розкл}$  може бути використано при розрахунках теоретичної питомої витрати електроенергії  $W_{теор}$  та виходу за енергією  $B_e$ :

$$W_{теор} = \frac{E_{розкл}}{q}; \quad (22)$$

$$B_e = \frac{W_{теор}}{W_{факт}} 100 = \frac{E_{розкл} B_T}{V_B}, \quad (23)$$

де  $V_B$  - напруга на ванні, в;  $B_T$  - вихід за струмом, %.

Фактична питома витрата електроенергії

$$W_{факт} = \frac{V_B 100}{q B_T} \text{ Вт*с/кг}.$$

Напруга на працюючій ванні  $V_B$  більше  $E_{розкл}$  на величини катодної і анодної поляризації  $\eta_k$  і  $\eta_a$  та значення омичних втрат напруг в електроліті електродах і на контактах:

$$V_B = E_{розкл} + (\eta_a - \eta_k) + IR' + IR'' + \Delta V_{конт}, \quad (24)$$

Де  $R'$  і  $R''$  - омичні опори електроліту і електродів.

Аналогічно рівняння і для зарядної напруги акумулятора.

Розрядна напруга ХІТ, навпаки, менше  $E_{розкл}$ , вірніше е. р. с, на ті складові, які вказані в рівнянні (24) :

$$V_{розр} = E - (\eta_- - \eta_+) - IR' - IR'' -$$

$$\Delta V_{конт}. \quad (25)$$

Для ХІТ зазвичай об'єднують всі окремі чинники, які викликають зміщення напруги від значення е. р. с., загальним терміном «внутрішній опір» -  $R_{внутр}$ . Отже,  $R_{внутр}$  включає в себе як власне омичний опір ХІТ, так і «опір поляризації».

$$R_{внутр} = \frac{E\eta}{i} + R' + R'' + R_{конт}. \quad (26)$$

Практично  $R_{внутр}$  визначають, заміряючи робочу напругу ХІТ при двох (або більше) навантаженнях

$$R_{внутр} = \frac{V_2 - V_1}{I_1 - I_2}. \quad (27)$$

Отримане значення  $R_{\text{внутр}}$  дійсне тільки для інтервалу навантажень  $I_1 - I_2$ , так як поляризація не має прямолінійної залежності від сили (щільності) струму.

Ступінь участі речовини в електрохімічному процесі в електролізерах характеризується ступенем розкладу речовини та виходом за речовиною.

Ступінь розкладання речовини показує, яка доля цього компоненту електроліту підверглась електрохімічному розкладу за час процесу

$$K_p = \frac{q_{\text{поч}} - q_{\text{кінц}}}{q_{\text{поч}}} 100\%. \quad (28)$$

Де  $q_{\text{поч}}$  та  $q_{\text{кінц}}$  - початкова та кінцева кількість речовини в електроліті.

Вихід за речовиною дорівнює відношенню кількості продукту, отриманого за час процесу, до тієї його кількості, яку можна отримати при повному перетворенні всієї вихідної речовини, введеної в ванну:

$$V_e = \frac{g_1}{g_2} \frac{q_1}{q_2} 100\%. \quad (29)$$

де  $g_1$  - кількість отриманого продукту;  $g_2$  - кількість вихідної речовини;  $q_1$  і  $q_2$  - електрохімічні еквіваленти отриманої та вихідної речовин.

В ряді випадків ступінь розкладання речовини і вихід за речовиною мають чисельно рівні значення.

Важливу роль в електрохімічних обчисленнях грають розрахунки, засновані на принципах термодинаміки. У прикладних розрахунках найбільш уживані три термодинамічні функції - термодинамічний потенціал Гіббса, інакше званий вільною енергією при постійному тиску  $\Phi$ ; ентальпія  $H$  і ентропія  $S_e$ .

Зміна термодинамічного потенціалу при якому-небудь процесі дорівнює максимально-корисній праці

$$\Delta G = -A_{\text{макс}}.$$

Якщо ця максимально-корисна робота здійснюється при електрохімічному процесі, то знання величини  $A_{\text{макс}}$  дозволяє розрахувати е. р. с. - різниця рівноважних електродних потенціалів

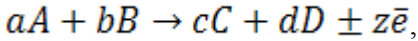
$$A_{\text{макс}} = -\Delta\Phi =$$

$$zFE.$$

(30)

Зміна термодинамічного потенціалу при електрохімічному процесі дорівнює сумі термодинамічних потенціалів кінцевих речовин за вирахуванням суми  $\Delta\Phi$  для початкових речовин реакції, яка протікає довільно.

Нехай в елементі виду А |електроліт| В протікає реакція



Де a, b, c, d – стехіометричні коефіцієнти. Тоді

$$\Delta\Phi = (c\Delta\Phi_C + d\Delta\Phi_D) - (a\Delta\Phi_A + b\Delta\Phi_B);$$

$$E = -4,18 \frac{\Delta\Phi}{z96500} = -\frac{\Delta\Phi}{z23060},$$

Де  $\Delta\Phi$  – виражено в калоріях на моль, а E – в вольтах.

В подальшому будемо позначати відношення  $\frac{F}{4,18} = 23060$

через  $F_T$ .

Зміна ентальпії  $\Delta H$  при реакції численно дорівнює тепловому ефекту реакції при постійному тиску, віднесеного до одного моля реагуючої речовини,  $-\overline{Q}_T$  (взятому з оборотним знаком):

$$\Delta H = -\overline{Q}_T. \quad (31)$$

Знаючи ентальпію окремих сполук, які беруть участь в електрохімічній реакції, можна розрахувати її тепловий ефект, використовуючи той самий принцип, який був вказаний для розрахунку зміни термодинамічного потенціалу для реакції

$$\Delta H = \Sigma \Delta H_{\text{кінц}} - \Sigma \Delta H_{\text{поч}}. \quad (32)$$

)

Критерієм, який дозволяє судити про напрям термодинамічних процесів в ізольованих системах, є ентропія  $S_e$ .

Для оборотного процесу всі ці три термодинамічні функції пов'язані між собою наступною залежністю:

$$\Phi = H - TS_e, \quad (33)$$

Де T – температура, °K.

Згідно рівнянню Гібса-Гельмгольца

$$\Delta\Phi = \Delta H + T \frac{\partial\Phi}{\partial T}. \quad (34)$$

Можна побачити, що

$$\Delta S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T}, \quad (35)$$

Але

$$\frac{\partial\Phi}{\partial T} = \frac{\partial(-zF_T E)}{\partial T} = -zF_T \frac{\partial E}{\partial T}, \quad (36)$$

Тому

$$\Delta S_e = zF_T \frac{\partial E}{\partial T}, \quad (37)$$

Тобто, знаючи  $\Delta S_e$  при електрохімічній реакції, можна визначити температурний коефіцієнт е.р.с., електрохімічної системи (і навпаки)

$$-zF_T E = \Delta H - zF_T T \frac{dE}{dT}; \quad (38)$$

$$E = -\frac{\Delta H}{zF_T} + T \frac{dE}{dT}. \quad (39)$$

Більшість електрохімічних процесів повинно протікати в вузькому температурному інтервалі, тобто при високій збалансованості приходу та розходу тепла.

Складання теплового балансу для таких електрохімічних систем пропонує вперше всього правильне визначення кількості теплоти, яка виділяється в електролізері при проходженні електричного струму.

Як відомо, кількість теплоти  $Q_T$ , яка виділяється при проходженні електричного струму («джоулеві теплота»), дорівнює:

$$Q_T = 0,239IV\tau \text{ кал}, \quad (40)$$

Де  $I$  – сила струму, а;  $V$  – напруга, в;  $\tau$  – час, сек.

Якщо  $\tau$  виражати в годинах, то рівняння приймає вид:

$$Q_T = 0,239 \cdot 3600IV\tau = 860IV\tau \text{ кал}. \quad (41)$$

При електрохімічних процесах в тепло може переходити, однак, не вся кількість затраченої електроенергії, а тільки частина її, за урахуванням енергії, яка пішла на хімічні перетворення в системі

$$Q_T = 0,239IV\tau - \overline{Q_T^n}, \quad (42)$$

Де  $\overline{Q_T^n}$  - тепловий ефект хімічного процесу (процесів), віднесений до кількості речовин, які реагують в електролізері при проходженні струму I на протязі часу  $\tau$ .

Якщо в системі йде один хімічний процес при  $V_T = 100\%$ , то

$$\overline{Q_T^n} = \overline{Q_T} n, \quad (43)$$

Де  $\overline{Q_T}$  - тепловий ефект реакції, кал/моль; n- число реагуючих молей речовин;

$$n = \frac{I\tau}{zF}, \quad (44)$$

Де z – число електронів, які приймають участь в реакції. тоді

$$\overline{Q_T^n} = I\tau \frac{\overline{Q_T}}{zF}. \quad (45)$$

Підставляє в рівнянні (42) значення  $\overline{Q_T^n}$  з рівняння (45) та проводячи відповідні перетворення, отримаємо:

$$\begin{aligned} Q_T &= 0,239IV\tau - I\tau \frac{\overline{Q_T}}{zF} \\ &= 0,239I\tau \left( V - \frac{\overline{Q_T}}{0,239 \cdot 96500z} \right) = \\ &= 0,239I\tau \left( V - \frac{\overline{Q_T}}{23060z} \right) \text{ кал.} \end{aligned} \quad (46)$$

Якщо  $Q_T$  та  $\overline{Q_T}$  виразити в кілокалоріях та в кілокалоріях на моль відповідно, а  $\tau$  – в годинах, тоді отримаємо

$$Q_T = 0,860I\tau \left( V - \frac{\overline{Q_T}}{23,06z} \right) \text{ ккал} \quad (47)$$

Якщо  $V_T$  не дорівнює 100% і його зниження не обумовлено паралельним перебігом якого-небудь іншого електрохімічного процесу, а викликана взаємодія катодних і анодних продуктів або реагуванням їх на електродах іншої полярності з утворенням вихідних речовин, тоді

$$Q_T = 0,860I\tau(V - \frac{\bar{Q}_T B_T}{23,06z}) \quad \text{ккал}$$

(48)

Де  $B_T$  виражена в долях одиниці.

При паралельному протіканні декількох електрохімічних процесів необхідно враховувати витрати енергії на всі хімічні процеси, які йдуть в системі

$$Q_T = 0,860I\tau(V - \frac{\bar{Q}_T' B_T'}{23,06z'} - \frac{\bar{Q}_T'' B_T''}{23,06z''} -$$

...) ккал, (49)

Де  $\bar{Q}_T', \bar{B}_T', z'$  відносяться до одного електрохімічного процесу;  $\bar{Q}_T'', B_T'', z''$  - до іншого і т. п.

Замість теплового ефекту реакції в рівняння можна підставити численно рівну йому величину розрахованої зміни ентальпії  $\Delta H$ , чим зазвичай і користуються при розрахунках.

Рівняння теплового балансу можна змінити, вводячи поняття так званого «теплової напруги розкладання» -  $E_T$ :

$$E_T = \frac{\bar{Q}_T}{23,06z} = - \frac{\Delta H}{23,06z} \text{ в.}$$

(50)

Тоді

$$Q_T = 0,860I\tau(V - E_T' B_T' - E_T'' B_T'' -$$

...) ккал. (51)

Теплова напруга розкладання включає в себе як дійсну величину напруги розкладу, так і поправку на температурний коефіцієнт е.р.с. -  $\frac{dE}{dT}$

$$E_T = E_{\text{розкл}} - T \frac{dE}{dT}. \quad (52)$$

**Таблиці.**

**Таблиця 1. Значення деяких фізичних і хімічних констант**

константа	символ	Система одиниць	
		СІ	СГС
Універсальна газова стала	R	$8,3143 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$8,3143 \cdot 10^7 \text{ ерг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$
Стала Больцмана	k	$1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$	$1,3806 \cdot 10^{16} \text{ ерг} \cdot \text{град}^{-1}$
Число Авогадро	N	$6,0222 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$	$6,0222 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Елементарний заряд (заряд електрону)	e <sup>-</sup>	$1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$	$4,8030 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{3/2} \cdot \text{г}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1*}$
Число Фарадея	F	$9,6487 \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$	$9,6487 \cdot 10^3 \text{ см}^{1/2} \cdot \text{г}^{1/2} \cdot \text{г} \cdot \text{екв}^{-1*}$
Діелектрична проникливість вакууму	ε <sub>0</sub>	$8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{Кл}^2 \cdot \text{м}^{-1}$	1*

\*Значення приведені в системі СГСЕ (електростатистичній)

**Таблиця № 2. Значення констант  $A$  та  $B$  для водних розчинів одновалентних електролітів при різних температурах.**

$t$ , °C	$A * 10^4, \text{См}^*$ $\text{моль}^{-3/2} *$ $\text{м}^{5/2}$	$B * 10^3,$ $\text{Моль}^{-1/2} *$ $\text{м}^{3/2}$	$t$ , °C	$A * 10^4,$ $\text{См}^*$ $\text{моль}^{-3/2} *$ $\text{м}^{5/2}$	$B * 10^3,$ $\text{Моль}^{-1/2} *$ $\text{м}^{3/2}$
0	0,941	6,977	60	3,739	7,794
10	1,294	7,078	70	4,342	7,980
20	1,695	7,194	80	4,990	8,182
30	2,143	7,324	90	5,667	8,634
40	2,634	7,466	10 0	6,381	
50	3,168	7,624			



Таблиця 3. Електрохімічні еквіваленти

Елемент	Атомна маса	Реакція	Число електронів, що приймають участь в реакції	$K \cdot 10^3$ кз/(А·ч)
Ag	107,87	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	1	4,0269
Al	26,98	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	3	0,3356
Be	9,012	$Be^{2+} + 2e^- \rightarrow Be$	2	0,1685
Br	79,92	$\frac{1}{2} Br_2 + e^- \rightarrow Br^-$	1	2,9832
	79,92	$BrO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightarrow \frac{1}{2} Br_2 + 4H_2O$	7	0,4261
Cd	112,40	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	2	2,098
Cl	35,453	$\frac{1}{2} Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^-$	1	1,3236
	35,453	$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + 3H_2O$	5	0,2650
	35,453	$ClO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + 4H_2O$	7	0,1895
Cr	51,996	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	3	0,6471
	51,996	$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$	2	0,9701
Cu	63,54	$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	1	2,37229
	63,54	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	1	2,3729
	63,54	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	2	1,1864
Fe	55,847	$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	1	2,0848
	55,847	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	2	1,0424
	55,847	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	3	0,6949
H	1,008	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	1	0,03764
Hg	200,59	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	1	7,4882
	200,59	$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	2	3,7441
I	126,90	$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H$	1	4,7376
K	39,102	$Hg^+ + e^- \rightarrow Hg$	1	1,4595
Mg	24,312	$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	2	0,4539
Mn	54,938	$\frac{1}{2} I_2 + e^- \rightarrow I^-$	2	1,0252
	54,938	$K^+ + e^- \rightarrow K$	2	1,0252
Na	22,99	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	1	0,8585
Ni	58,71	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	1	2,1908
	58,71	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	2	1,0954
O	15,999	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	2	0,2986
Pb	207,19	$Ni^{3+} + e^- \rightarrow Ni^{2+}$	2	3,8673
	207,19	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	2	3,8673
Pt	195,09	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	4	1,8219
	195,09	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	2	3,6437
Sn	118,69		2	2,2154

	118,69	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	2	2,2154
	118,69	$\text{Pt}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	4	1,1077
Ti	47,90	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	2	0,8948
Zn	65,37	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	2	1,2202
		$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$		
		$\text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$		
		$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$		
		$\text{Zn}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$		

**Таблиця 4. Області переходу забарвлення деяких індикаторів**

<b>Індикатор</b>	<b>Забарвлення</b>		<b>Інтервал рН переходу забарвлення</b>
	<b>в кислоті</b>	<b>в лугові</b>	
Тропеолін	Червоне	Жовте	1,3 – 3,2
Метилловий оранжевий (метилоранж)	»	»	3,1 – 4,4
Лакмус	»	Синє	6,0 – 8,0
Фенолфталеїн	Забарвлення відсутнє	Малиново- червоне	8,2 – 10,0

**Таблиця 5. Стандартні електродні потенціали  
в водних розчинах при 25 °С**

<b>Електродна реакція</b>	<b>Ст-рт. пот-ал, В</b>	<b>Електродна реакція</b>	<b>Ст-рт. пот-ал, В</b>
Li (т) → Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-3,024	H <sub>2</sub> (г) → H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	0,000
Cs (т) → Cs <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-3,02	Cu (т) → Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,345
Rb (т) → Rb <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2,99	Cu (т) → Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+0,521
K (т) → K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2,924	2Hg (ж) → Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,798
Na (т) → Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2,714	Ag (т) → Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+0,799
Mg (т) → Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,37	Hg(ж) → Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,854
Ca (т) → Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,87	Au (т) → Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+1,50
Ba (т) → Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,90	Au (т) → Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+1,68
Sr (т) → Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,89	S <sup>2-</sup> - 2e <sup>-</sup> → S(т)	-0,480
Al (т) → Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-1,66	4OH <sup>-</sup> - 4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O(ж) + O <sub>2</sub>	+0,401
Zn (т) → Zn <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0,763	2I <sup>-</sup> - 2e <sup>-</sup> → I <sub>2</sub> (т)	+0,5345
Fe (т) → Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,440	2Br <sup>-</sup> - 2e <sup>-</sup> → Br <sub>2</sub> (ж)	+1,07
Cd (т) → Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,403	2Cl <sup>-</sup> - 2e <sup>-</sup> → Cl <sub>2</sub> (г)	+1,360
Co (т) → Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,277	2F <sup>-</sup> - 2e <sup>-</sup> → F <sub>2</sub> (г)	+2,87
Ni (т) → Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,250		
Fe (т) → Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0,036		

**Таблиця №6. Електродні потенціали металів в розплавах індивідуальних галогенідів при 700°C.**

<i>Me</i>	<i>Відносні електродні потенціали (у В) в розплавах</i>			<i>Me</i>	<i>Відносні електродні потенціали (у В) в розплавах</i>		
	<i>Хлориди</i>	<i>Броміди</i>	<i>Йодиди</i>		<i>Хлориди</i>	<i>Броміди</i>	<i>Йодиди</i>
Ag	+2,68	+ 2,39	+ 2,14	Cs	- 0,16	-	-
Al	+1,63	+ 1,67	-	K	0,00	0,00	0,00
Ba	- 0,10	-	+0,21	Li	+ 0,011	+ 0,08	-
Bi	+ 3,1	+2,9	+2,6	Mg	+ 0,91	-	+1,02
Ca	+ 0,14	+ 0,23	-	Mn	+ 1,63	+ 1,65	+ 1,60
Cd	+ 2,22	+ 2,09	+ 2,36	Na	+ 0,17	+ 0,14	+ 0,21
Co	+ 2,54	+ 2,48	+ 2,55				

**Таблиця № 7. Електрохімічні ряди металів у розплавлених середовищах**

<i>Розплав</i>	<i>Температура, °C</i>	<i>Електрохімічні ряди</i>
Індивідуальні фториди	1000	Ba, Sr, Ca, Na, K, Mg, Li, Al, Mn, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Ag
Індивідуальні хлориди	1000	Na, Mg, Li, Al, Mn, Zn, Cd, Ce, Pb, Co, Ni, Bi
	800	Ba, Sr, K, Li, Na, Ca, La, Mg, Th, Be, Mn, Al, Tl, Zn, Cd, Pb, Sn, Ni, Co, Hg, Bi, Sb
	450	Li, La, Nd, Ce, Gd, Mg, Th, Sc, Hf, Mn, U, Zr, Al, Be, Ta, Ti, Zn, Tl, W, Cd, Mo, V, Ga, In, Co, Ni, Ag, Sb, Bi, Hg, Cu, Pd, Pt

**Таблиця № 8. Константи дисоціації деяких кислот та лугів при 25<sup>0</sup>С**

<i>Назва</i>	<i>Хімічна формула</i>	<i>Константа дисоціації, моль·м<sup>-3</sup></i>
<b><i>Кислоти</i></b>		
Мурашина	HCOOH	$2,14 \cdot 10^{-1}$
Оцтова	CH <sub>3</sub> COOH	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Пропіонова	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	$1,34 \cdot 10^{-2}$
н-Масляна	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Молочна	CH <sub>3</sub> CHOHCOOH	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Синільна	HCN	$7,2 \cdot 10^{-7}$
Азотиста	HNO <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-1}$
<b><i>Основи</i></b>		
Анілін	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{-7}$
Пірідин	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Гідразингідрат	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Гідрат амоніаку	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Гідроксид срібла	AgOH	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Метиламінгідрат	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> OH	$5,4 \cdot 10^{-1}$

**Таблиця №9. Граничні еквівалентні електропровідності при різних температурах ( в °С)**

Іон	Граничні еквівалентні електропровідності при температурах ( в °С)								
	0	5	15	18	25	35	45	55	100
H <sup>+</sup>	225	250.1	300.6	315	349.8	397.0	441.4	483.1	630
Li <sup>+</sup>	19.4	22.8	30.2	32.8	38.7	48.0	58.0	68.7	115
Na <sup>+</sup>	26.5	30.3	39.8	42.8	50.1	61.5	73.7	86.9	145
K <sup>+</sup>	40.7	46.7	59.7	63.9	73.5	88.2	103.5	119.3	195
Rb <sup>+</sup>	43.9	50.1	63.4	66.5	77.8	92.9	108.5	124.2	-
Cs <sup>+</sup>	44.0	50.0	63.2	67	77.3	92.1	107.5	123.7	-
Ag <sup>+</sup>	33.1	-	-	53.5	61.9	-	-	-	175
NH <sup>4+</sup>	40.2	-	-	63.9	73.5	88.7	-	-	180
Mg <sup>2+</sup>	28.9	-	-	44.9	53.0	-	-	-	165
Ca <sup>2+</sup>	31.2	-	47.0	50.7	59.5	73.3	88.2	-	180
Sr <sup>2+</sup>	31.0	-	-	50.6	59.4	-	-	-	-
Ba <sup>2+</sup>	34.0	-	-	54.6	63.6	-	-	-	195
Cd <sup>2+</sup>	-	-	-	44.8	-	-	-	-	-
OH <sup>-</sup>	105	-	-	171	198.3	-	-	-	450
F <sup>-</sup>	-	-	-	47.3	55.4	-	-	-	-
Cl <sup>-</sup>	41.0	47.5	61.4	66.0	76.3	92.2	108.9	126.4	212
Br <sup>-</sup>	42.6	49.2	63.1	68.0	78.1	94.0	110.7	127.9	-
I <sup>-</sup>	41.4	48.6	62.2	66.5	76.8	92.4	108.6	125.4	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	40.0	-	-	62.3	71.5	85.5	-	-	195
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	41.0	-	-	68.4	80.0	-	-	-	260



**Таблиця №10. Похідні одиниці (СІ) та їх найменування**

<b>Величина</b>	<b>Одиниці вимірювання</b>	<b>Прийняті позначення</b>	<b>Вираз одиниці в СІ</b>
Сила	Ньютон	Н	$\text{м} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$
Енергія	Джоуль	Дж	$\text{Н} \cdot \text{м}$ або $\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$
Потужність	Ватт	Вт	$\text{Дж} \cdot \text{с}^{-1}$ або $\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3}$
Електричний заряд	Кулон	Кл	$\text{А} \cdot \text{с}$
Електрична напруга	Вольт	В	$\text{Дж} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ або $\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{А}^{-1}$
Електричний опір	Ом	Ом	$\text{В} \cdot \text{А}^{-1}$ або $\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{А}^{-2}$
Електрична провідність	Сіменс	См	$\text{Ом}^{-1}$ або $\text{м}^{-2} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^3 \cdot \text{А}^2$
Електрична ємність	Фарада	Ф	$\text{А} \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}$ або $\text{м}^{-2} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^4 \cdot \text{А}^2$
Динамічна в'язкість	Паскаль-секунда	Па · с	$\text{кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ або $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}$

**Таблиця №11. Залежність ступеня і константи дисоціації оцтової кислоти та аміаку від розбавлення розчинів**

<i>CH<sub>3</sub>COOH</i>			<i>NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O</i>		
<i>v · 10<sup>3</sup></i>	<i>α</i>	<i>K<sub>д</sub> · 10<sup>2</sup>, моль/м<sup>3</sup></i>	<i>v · 10<sup>3</sup></i>	<i>α</i>	<i>K<sub>д</sub> · 10<sup>2</sup>, моль/м<sup>3</sup></i>
7,91	0,0119	1,81	8	0,0135	2,3
31,69	0,0238	1,85	32	0,265	2,3
126,52	0,0472	1,85	128	0,0533	2,3
1012,20	0,1270	1,84	256	0,0754	2,4
∞	1,0	–	∞	1,0	–

### ***Основна література***

1. Дамаскин Б. Б. Петрий О. А., О.А. Цирлина. Электрохимия, - М.: Вища школа, 2001. – 289 с.
2. Кубасов В. Л. Зарецкий С. А. Основы электрохимии. – М.: Хімія, 1985 – 300 с.
3. Скорчелетти В.В. Теоретическая электрохимия. – М: Химия, 1974 - 568с.
4. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. - М.: Вища школа, - 1975 – 568с.
5. Кудрявцева Н.Г., Вячеславова П.М. – М – Л.: Химия, 1980. – 300с.
6. Жупан Т. Е., Новиков В.Г. Начинов Г. Н., Вагрям'ян Т. А. Лабораторний практикум по техніці електрохімічних покриттів. – М.: Хімія. – 1980 – 250 с.
7. Савинова Е.Р., Коваленко Г.А., Венекдиктов А.Б.. Неравновесные электрохимические системы. Сборник задач. Часть 2, Новосибирск, НГУ – 2001г.
8. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – Москва.: Высшая школа, 1991.

### ***Додаткова література***

1. Маттиссон Э. Электрохимическая коррозия металлов и сплавов. – М.: Металлургия. – 1991, 156с.
2. Шлегер М.А., Антогина Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1981, - 290с.
3. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. – Л.: Химия, 1981.
4. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу «Фізична хімія» .р. Электрохимия / укл. Тіщенко В.М., Калінков А.Ю., Костржецький А.І., - Одеса, ОДАХТ, 2002, 360с.
5. Рогов В.А., Лузгин М.В., Ложкина Н.В. Практикум по физической химии. Кондуктометрия. Методическое пособие. – Новосибирск, Госуниверситет, 2005, 76с.
6. Васильев В.П. Сборник вопросов и задач по аналитической химии, 1976, 216с.
7. Панасенко Т.В., Данилевська Л. А. Методичні вказівки до лабораторних робіт з фізико-хімічних методів в біології. – Запоріжжя. ЗДУ. -2003. – 42 с.
8. Харитонов Ю. Я. Аналітична хімія в 2 пр. кількісний аналіз. Підручник для вузів – М.: Вища школа, 2003, 555с.