

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«НАЦІОНАЛЬНИЙ ГІРНИЧИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

ЕЛЕКТРОХІМІЯ

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ТА ЗАВДАННЯ

**до самостійного вивчення дисципліни «Хімія»
студентами всіх напрямів підготовки**

Дніпропетровськ
2013

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«НАЦІОНАЛЬНИЙ ГІРНИЧИЙ УНІВЕРСИТЕТ»



ГЕОЛОГОРОЗВІДУВАЛЬНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра хімії

ЕЛЕКТРОХІМІЯ

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ТА ЗАВДАННЯ

до самостійного вивчення дисципліни «Хімія»
студентами всіх напрямів підготовки

Дніпропетровськ
НГУ
2013

Електрохімія. Методичні рекомендації та завдання до самостійного вивчення дисципліни студентами всіх напрямів підготовки / В.Д. Мешко, О.Б. Нетяга, Г.В. Тарасова, О.І. Темченко. – Д. : Національний гірничий університет, 2013. – 21 с.

Автори:

В.Д. Мешко, доц., канд. хім. наук (розд. 3);

О.Б. Нетяга, старш. викл. (розд. 4);

Г.В. Тарасова, асист. (розд. 1);

О.І. Темченко, доц., канд. техн. наук (розд. 2).

Затверджено методичною комісією з напряму підготовки 6.040103 Геологія (протокол № 5 від 23.04.2013) за поданням кафедри хімії (протокол № 8 від 18.04.2013).

Розглянуто теоретичні положення розділу «Електрохімія», наведено приклади розв'язку типових задач з метою закріплення матеріалу, подано питання для самоперевірки та задачі для самостійного розв'язування.

Відповідальний за випуск завідувач кафедри хімії, канд. хім. наук, проф. П.О. Єгоров.

ЗАГАЛЬНІ ЗАУВАЖЕННЯ

Мета методичних рекомендацій – надати допомогу студентам у самостійній роботі при вивченні науково-теоретичних і практичних засад електрохімії – одного з ключових розділів навчальної дисципліни «Хімія».

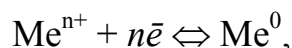
Електрохімія – це розділ хімії, який вивчає процеси, що виникають на межі поділу фаз за участю іонів та електронів. Ці процеси або супроводжуються появою електричного струму внаслідок хімічних реакцій (гальванічний елемент), або зумовлені дією електричного струму що йде від зовнішнього джерела (електроліз).

У цих рекомендаціях розглянуто такі теми: гальванічні елементи, електроліз розплавів та водних розчинів електролітів, хімічна та електрохімічна корозія, а також з'ясовано поняття: електрод, стандартний електродний потенціал, ряд напруг, анод, катод, електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента, розчинні й нерозчинні електроди при електролізі, корозія, деполяризація, тип покриття, рівняння Нернста та закони Фарадея.

Засвоєння теоретичного матеріалу дасть можливість студентам виконувати практичні завдання з електрохімії, зокрема складати схеми процесів при роботі гальванічних елементів, рівняння електродних реакцій електролізу, електронні рівняння хімічних процесів корозії металів залежно від характеру середовища, розраховувати величину електродного потенціалу, ЕРС гальванічного елемента, визначати кількість виділених продуктів внаслідок електролізу розчину солі, визначати тип покриття одного металу іншим тощо.

I. ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ

При зануренні металевого електрода в розчин, який уміщує однойменні з металом іони, відбувається взаємодія поверхневих іонів з полярними молекулами води. Унаслідок такої взаємодії гідратовані катіони металу переходять у розчин. Електрони, що залишаються в металі, заряджають його поверхню негативно. На межі середовища «метал – розчин» встановлюється динамічна рівновага, тобто



де n – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі.

Між металом і розчином утворюється подвійний електричний шар, де спостерігається певний стрибок потенціалу, так званий електродний потенціал ($\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}$). Величина електродного потенціалу залежить від природи та концентрації іонів – учасників електродного процесу, й температури. Ця залежність виражається рівнянням Нернста, а саме:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}],$$

де $[Me^{n+}]$ – концентрація іонів металу в розчині, моль/л; $\varphi^0_{Me^{n+}/Me^0}$ – стандартний електродний потенціал, В; R – універсальна газова стала, яка дорівнює 8,31 Дж/моль·К; T – абсолютна температура, 298 К; F – число Фарадея, яке становить 96500 Кл/моль.

Якщо підставити в це рівняння значення сталих величин і перейти від натурального логарифма до десяткового, то за стандартних умов

$$\varphi_{Me^{n+}/Me^0} = \varphi^0_{Me^{n+}/Me^0} + \frac{0,059}{n} \lg[Me^{n+}].$$

Концентрацію іонів металу в розчині можна визначити за такою формулою:

$$[Me^{n+}] = C_M \alpha k,$$

де C_M – молярна концентрація розчину електроліту, моль/л; α – ступінь електролітичної дисоціації електроліту в частках одиниці; k – кількість іонів металу, що утворюються при дисоціації однієї молекули електроліту.

Стандартним електродним потенціалом називається електродний потенціал металу в розчині однойменних іонів, де їх концентрація дорівнює 1 моль/л. Стандартні потенціали металів, розміщені в порядку зростання, утворюють електрохімічний ряд напруг (див. табл.).

Таблиця

Електрохімічний ряд напруг металів

Метал	Електродна реакція	φ^0 , В	Метал	Електродна реакція	φ^0 , В
Li	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	- 3,04	In	$In^{3+} + 3e \rightleftharpoons In$	- 0,34
Cs	$Cs^+ + e \rightleftharpoons Cs$	- 2,93	Tl	$Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl$	- 0,33
K	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	- 2,92	Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	- 0,28
Ba	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	- 2,90	Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	- 0,25
Sr	$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$	- 2,89	Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	- 0,14
Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	- 2,87	Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	- 0,13
Na	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	- 2,71	H	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	$\pm 0,00$
Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	- 2,36	Sb	$Sb^{3+} + 3e \rightleftharpoons Sb$	+ 0,20
Be	$Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be$	- 1,85	Bi	$Bi^{3+} + 3e \rightleftharpoons Bi$	+ 0,23
Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	- 1,66	Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+ 0,34
Ti	$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$	- 1,63	Ag	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+ 0,80
Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	- 1,18	Pd	$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd$	+ 0,83
Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	- 0,76	Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+ 0,85
Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	- 0,74	Pt	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	+ 1,20
Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	- 0,44	Au	$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	+ 1,68
Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	- 0,40	Pu	$Pu^{3+} + 3e \rightleftharpoons Pu$	+ 2,03

Помічено, що чим більше негативне значення стандартного потенціалу, тим вищою буде відновлювальна здатність металів (тобто спроможність віддавати електрони) у ході електродної реакції. Значення електродного потенціалу металу можна вимірювати за допомогою *водневого електрода*, схему якого подано на рис. 1.

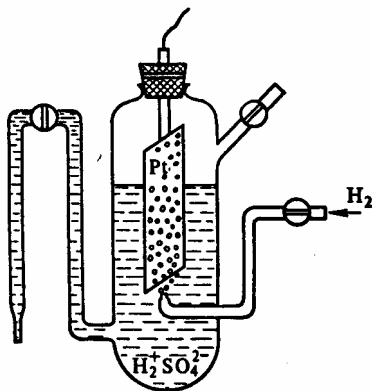
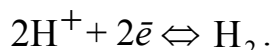


Рис. 1. Схема водневого електрода

Щоб знайти згадану величину, складають гальванічний елемент з електрода порівняння та електрода, потенціал якого вимірюється. Функцію умовного еталона виконує *стандартний водневий електрод*, що являє собою платинову пластину, вкриту платиновою черню й занурену в розчин H_2SO_4 , де концентрація іонів H^+ дорівнює 1 моль/л. Платинова пластина насичена газоподібним H_2 при тиску 101,3 кПа й температурі 298 К.

На стандартному водневому електроді відбувається така реакція:



Оскільки електрохімічний потенціал цієї зворотної реакції залежить від концентрації катіонів і температури, зрозуміло, що стандартний елемент повинен діяти в строго визначених умовах. Стандартному водневому елементу умовно приписується такий потенціал: $\varphi^0_{2H^+/H_2} = 0,00$ В. Якщо концентрація H^+ не відповідає стандартним умовам, то згідно з рівнянням Нернста

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg [H^+] = -0,059 \text{ рН},$$

де $[H^+]$ – концентрація іонів водню в розчині, моль/л.

Окисно-відновний потенціал інертного електрода ($\varphi_{\text{Ox/Red}}$), на якому проходять різні окисно-відновні процеси, визначається за таким виразом:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

де $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ – концентрація окисної та відновної форм речовини відповідно.

Приклади розв'язування типових задач

Задача 1. Обчисліть електродний потенціал цинку, зануреного в розчин його солі, де концентрація іонів Zn^{2+} становить 0,01 моль/л.

Розв'язування. Обчислення електродного потенціалу робимо за рівнянням Нернста, а саме:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[Zn^{2+}].$$

З таблиці ряду напруг стандартний електродний потенціал цинку $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В, тоді

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,76 - 0,059 = -0,819 \text{ В.}$$

Задача 2. Визначте електродний потенціал заліза, що міститься в 0,1М розчині $FeSO_4$, якщо ступінь електролітичної дисоціації солі $\alpha = 60\%$.

Розв'язування. Визначаємо концентрацію іонів Fe^{2+} у розчині таким чином:

$$[Fe^{2+}] = C_M \alpha k = 0,1 \cdot 0,6 \cdot 1 = 0,06 \text{ моль/л.}$$

Електродний потенціал заліза

$$\varphi_{Fe^{2+}/Fe} = \varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 6 \cdot 10^{-2} = -0,44 + \frac{0,059}{2} (-1,2218) = -0,476 \text{ В.}$$

Задача 3. Процес, що відбувається на платиновому електроді, виражається таким рівнянням: $Fe^{3+} + 1e \Leftrightarrow Fe^{2+}$.

Визначте окисно-відновний потенціал електрода, якщо $[Fe^{3+}] = 0,1$ моль/л $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = 0,771$ В.

Розв'язування. Визначаємо окисно-відновний потенціал даної системи за рівнянням Нернста, тобто

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,771 + 0,059 \lg \frac{10^{-1}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,847 \text{ В.}$$

Задача 4. Визначте потенціал водневого електрода, зануреного в розчин, рН якого дорівнює 2,4.

Розв'язування. Потенціал водневого електрода

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 2,4 = -0,142 \text{ В.}$$

2. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

Гальванічними елементами називаються пристрої, де хімічна енергія окисно-відновних реакцій, що відбуваються в них, перетворюється на електричну. Гальванічний елемент складається з двох електродів, з'єднаних металевим дротом, та іонного провідника між ними.

Електрод, на якому виникає процес відновлення, являє собою *катод*, а електрод, на якому відбувається процес окиснення – *анод*.

Катод, рівноважний потенціал якого має більш позитивне значення, вважається позитивним полюсом зовнішнього кола гальванічного елемента, а анод, тобто електрод з меншою величиною рівноважного потенціалу, – негативним полюсом.

Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента – це максимальна напруга між електродами, що відповідає зворотному перебігу окисно-відновної реакції, яка при цьому виникла. ЕРС елемента дорівнює різниці потенціалів позитивного (катода) та негативного (анода) електродів, тобто

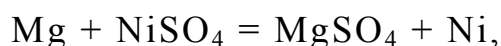
$$EPC = \varphi_K - \varphi_A > 0.$$

Порядок запису схеми гальванічного елемента такий:



Однією вертикальною лінією позначають зміну фази – твердої, рідкої або газоподібної. Подвійна вертикальна лінія свідчить про наявність пористої діафрагми або соляного містка між двома розчинами.

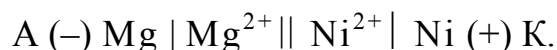
Наприклад, схему гальванічного елемента, в основі роботи якого лежить така реакція:



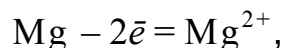
можна записати в такому вигляді:



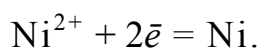
або в іонній формі:



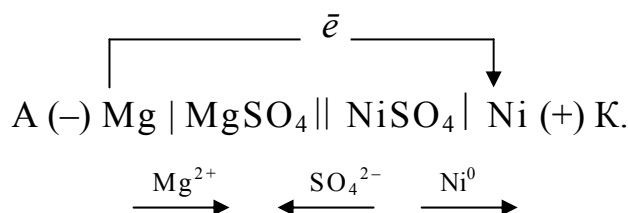
У гальванічному елементі, описаному вище, металеві електроди беруть участь в електрохімічній реакції, під час якої електрони переміщуються по зовнішньому колу від анода до катода. На аноді відбувається окиснення магнію, який у вигляді іонів переходить у розчин MgSO_4 , а саме:



а на катоді відновлюються іони нікелю, які у вигляді атомів осаджуються на нікелевому електроді, тобто



Сульфат-іони, надлишок яких у процесі роботи гальванічного елемента накопичується в розчині NiSO_4 , проникають крізь пористу діафрагму в розчин MgSO_4 , де спостерігається надлишок катіонів магнію. Тоді схема роботи цього гальванічного елемента виглядає так:



Приклади розв'язування типових задач

Задача 5. В гальванічному елементі, складеному з електродів $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+}$ і $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}$, визначте анод та катод, якщо $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}] = 1$ моль/л.

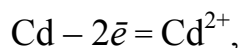
Розв'язування. З таблиці ряду напруг визначаємо стандартні потенціали нікелевого та мідного електродів, тобто

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,23 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В.}$$

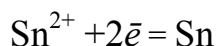
Оскільки потенціал нікелевого електрода більш негативний, ніж мідний, то в даному гальванічному елементі нікелевий електрод є анодом (зі знаком «-»), а мідний – катодом (зі знаком «+»).

Задача 6. Визначте, які електродні процеси відбуваються в гальванічному елементі, утвореному з електродів $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+}$ і $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+}$. Складіть схему цього елемента.

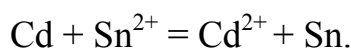
Розв'язування. За величинами стандартних електродних потенціалів визначаємо, що в гальванічному елементі кадмієвий електрод буде анодом, а олов'яний – катодом. Отже, при роботі елемента на кадмієвому електроді відбувається процес окиснення металу кадмію, а саме:



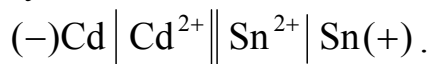
а на олов'яному – процес відновлення іонів стануму до металевого стану, тобто



У цілому сумарна іонна реакція виражається таким рівнянням:



Даний елемент в іонному вигляді відповідає такій схемі:



Задача 7. Гальванічний елемент складається із свинцевого електрода, зануреного у 0,025М розчин плюмбум (II) нітрату, ступінь дисоціації якого $\alpha_1 = 72 \%$, і магнієвого електрода, зануреного у 0,005М розчин магній нітрату, ступінь дисоціації якого $\alpha_2 = 88 \%$. Обчисліть ЕРС цього елемента, запишіть рівняння електродних процесів та складіть його схему.

Розв'язування. Для визначення ЕРС елемента треба обчислити електродні потенціали. Значення стандартних електродних потенціалів беремо з таблиці напруг металів, тобто

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,36 \text{ В}.$$

Визначаємо концентрації іонів Pb^{2+} і Mg^{2+} у розчинах солей таким чином:

$$[\text{Pb}^{2+}] = C_1 \alpha_1 k = 0,025 \cdot 0,72 \cdot 1 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

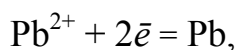
$$[\text{Mg}^{2+}] = C_2 \alpha_2 k = 0,005 \cdot 0,88 \cdot 1 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

За рівнянням Нернста розраховуємо значення електродних потенціалів, а саме:

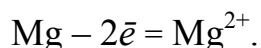
$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} &= \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Pb}^{2+}] = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 1,8 \cdot 10^{-2} = -0,13 - 0,05 = \\ &= -0,18 \text{ В}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} &= \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Mg}^{2+}] = -2,36 + \frac{0,059}{2} \lg 4,4 \cdot 10^{-3} = -2,36 - 0,07 = \\ &= -2,43 \text{ В}. \end{aligned}$$

Оскільки $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} > \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}$, то в гальванічному елементі свинцевий електрод є катодом і на ньому триває процес відновлення:



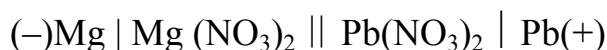
а магнієвий електрод є анодом, на якому відбувається процес окиснення:



Обчислюємо ЕРС елемента таким чином:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -0,18 - (-2,43) = 2,25 \text{ В} > 0.$$

Схема даного елемента виглядає таким чином:



або в іонному вигляді:



Задача 8. Гальванічний елемент складається з мідного електрода, зануреного в 0,001М розчин купрум (II) сульфату, ступінь дисоціації якого $\alpha_1 = 90 \%$, і мідного електрода, зануреного у 0,1М розчин купрум (II) сульфату, ступінь дисоціації якого $\alpha_2 = 63 \%$. Обчисліть ЕРС елемента, визначте напрямок переміщення електронів у зовнішньому колі.

Розв'язування. Елемент, складений з однакових електродів, занурених у розчини одного й того самого електроліту різної концентрації, називається **концентраційним гальванічним елементом**.

ЕРС такого елемента дорівнює різниці потенціалів електродів, що входять до його складу. Розраховуємо концентрації однойменних катіонів, тобто

$$\text{I електрод: } [\text{Cu}^{2+}]_1 = C_1 \alpha_1 k = 0,001 \cdot 0,9 \cdot 1 = 9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

$$\text{II електрод: } [\text{Cu}^{2+}]_2 = C_2 \alpha_2 k = 0,1 \cdot 0,63 \cdot 1 = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Стандартний електродний потенціал міді $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$. За рівнянням Нернста розраховуємо потенціали першого та другого електродів, а саме:

$$\varphi_1 = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 9 \cdot 10^{-4} = 0,34 - 0,0898 = 0,25 \text{ В,}$$

$$\varphi_2 = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 6,3 \cdot 10^{-2} = 0,34 - 0,0354 = 0,3 \text{ В}$$

Оскільки $\varphi_1 < \varphi_2$, то перший електрод буде слугувати негативним полюсом елемента, тому електрони в зовнішньому ланцюгу переміщуються від електрода з меншим потенціалом до електрода з більшим потенціалом.

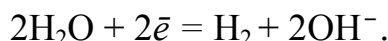
3. ЕЛЕКТРОЛІЗ

Електролізом називається сукупність окисно-відновних реакцій, що відбуваються на електродах електролізера в розчинах або розплавах електролітів під впливом постійного електричного струму.

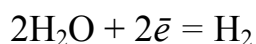
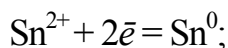
Електрод, на якому відбувається процес відновлення, називають **катодом**, він підключений до негативного полюсу зовнішнього джерела струму. **Анод** – електрод, на якому йде процес окиснення, він підключений до позитивного полюсу джерела струму.

При електролізі водних розчинів електролітів, які містять декілька видів іонів (катіони та аніони солей, іони H^+ , OH^- , недисоційовані молекули електрохімічно активних речовин H_2O , O_2 , I_2 , Cl_2 та ін.) можливий перебіг декількох електродних реакцій. На катоді відновлюється більш активний окисник, тобто та окисна форма, якій відповідає більш додатне значення електродного потенціалу. Причому, всі катіони по відношенню до відновника можна поділити на три групи:

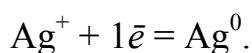
1. Іони металів з великим від'ємним значенням потенціалів – від Li^+ до Al^{3+} включно – на катоді не відновлюються. При електролізі водних розчинів сполук, що містять ці катіони, йде виділення водню за такою схемою:



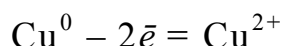
2. Катіони металів, що перебувають у ряду напруг між алюмінієм та воднем (Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} та ін.) відновлюються на катоді одночасно з молекулами води, тобто



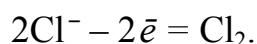
3. Катіони металів з додатним значенням стандартних потенціалів (Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} та ін.) мають більшу тенденцію порівняно з іонами H^+ або молекулами H_2O . до приєднання електронів. При електролізі водних розчинів їх солей ці катіони відновлюються до металу, наприклад:



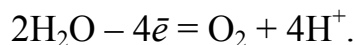
На аноді в першу чергу буде окиснюватися більш активний відновник, тобто та відновлена форма, якій відповідає більш від'ємному значенню електродного потенціалу. Якщо анод виготовлено з металу (окрім золота й платинових металів), то він окиснюється за такою схемою:



тобто відбувається електроліз з **розчинним анодом** (РА), а при електролізі водних розчинів з **нерозчинним анодом** (НРА) (графіт, золото, платинові метали та ін.) та наявності аніонів безоксигенних кислот (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} та ін.) окиснення цих аніонів триває за такою схемою:



При електролізі водних розчинів, до складу яких входять аніони оксигеновмісних кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} та ін.), функцію відновника виконують молекули води. При цьому відбувається окиснення кисню води до вільного кисню за такою схемою:



Кількісна характеристика процесів електролізу визначається **законами Фарадея**.

Перший закон Фарадея. **Маса речовини, що підлягає перетворенню на електродах при електролізі, а також маси утворюваних на електродах речовин прямо пропорційні кількості електрики, що використана при електролізі, а саме:**

$$m = \frac{M_{\text{ек}}}{F} I t,$$

де m – маса речовини, г; $M_{\text{ек}}$ – молярна маса еквівалента речовини, г/моль; I – сила струму, А; t – час, с; F – число Фарадея ($F = 96500$ Кл/моль), тобто кількість електрики, необхідної для електрохімічного перетворення одного еквівалента речовини.

Оскільки $I t = Q$ (де Q – кількість електрики, Кл), то

$$m = \frac{M_{\text{ек}}}{F} Q .$$

Другий закон Фарадея. *При постійній кількості електрики, що пішла на електроліз ($Q = \text{const}$), маси утворюваних на електродах речовин відносяться одна до одної як їх молярні маси еквівалентів*, тобто

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{ек}1}}{M_{\text{ек}2}} .$$

Якщо при електролізі на електроді триває кілька процесів, то частка загальної кількості електрики, що витрачається на утворення однієї з речовин, називається *виходом за струмом* цієї речовини, тобто

$$\eta_i = \frac{Q_i}{Q_0} 100, \%$$

де η_i – вихід за струмом i -ї речовини; Q_i – кількість електрики, що витрачена на утворення цієї речовини; Q_0 – загальна кількість електрики, що пройшла через електрод.

Приклади розв'язування типових задач

Задача 9. Через водний розчин нікель сульфату пропустили струм силою 8,0 А протягом 3,0 годин. Обчисліть кількість виділеного на катоді металу, якщо $\eta(\text{Ni}) = 100\%$. Напишіть рівняння електродних реакцій з нерозчинним анодом.

Розв'язування. Згідно із першим законом Фарадея розраховуємо масу Ni, яка утворилась на катоді,

$$m(\text{Ni}) = \frac{M_{\text{ек}}(\text{Ni}) I t}{96500} .$$

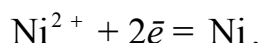
Підставивши у формулу такі величини: $I = 8,0$ А, $t = 3 \cdot 3600 = 10800$ с та молярну масу еквівалента нікелю, яку обчислюємо таким чином:

$$M_{\text{ек}}(\text{Ni}) = 58,72 : 2 = 29,36 \text{ г/моль},$$

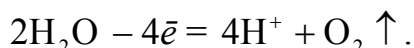
отримуємо шуканий результат, а саме:

$$m(\text{Ni}) = \frac{29,36 \cdot 8 \cdot 10800}{96500} = 26,29 \text{ г.}$$

Вихід за струмом $\eta(\text{Ni})=100\%$, це означає, що на катоді триває відновлення лише катіонів нікелю, тобто



На нерозчинному аноді відбувається електрохімічне окиснення води з виділенням кисню та утворенням кислого середовища в прианодному просторі, а саме:



Задача 10. При проходженні струму силою 2,5 А крізь розчин хлориду двовалентного металу за 30 хв на катоді виділилося 2,77 г металу, якщо $\eta(\text{Me})=100\%$. Визначте, який це метал, запишіть рівняння електродних реакцій.

Розв'язування. Згідно із першим законом Фарадея визначаємо молярну масу еквівалента металу за такою формулою $M_{\text{ек}}(\text{Me}) = \frac{mF}{It}$, а після підстановки в неї таких значень: $m(\text{Me}) = 2,77 \text{ г}$, $I = 2,5 \text{ А}$, $t = 30 \text{ хв} = 1800 \text{ с}$, $F = 96500 \text{ Кл/моль}$, отримуємо шуканий результат, тобто

$$M_{\text{ек}}(\text{Me}) = \frac{2,77 \cdot 96500}{2,5 \cdot 1800} = 59,4 \text{ г/моль.}$$

Молярну масу металу обчислюємо за такою формулою:

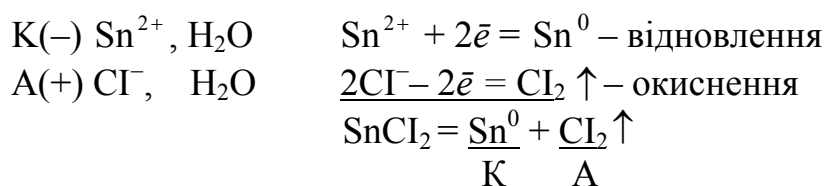
$$M(\text{Me}) = M_{\text{ек}}(\text{Me}) \cdot V,$$

де V – валентність металу. Отже,

$$M(\text{Me}) = 59,4 \cdot 2 = 118,8 \text{ г/моль,}$$

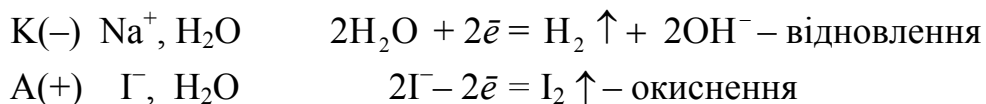
тобто на катоді виділилось олово (Sn).

Схема електролізу розчину SnCl_2 має такий вигляд:



Задача 11. Крізь водний розчин натрій йодиду пропустили струм силою 2,5 А протягом чотирьох годин. Обчисліть об'єм газу, що виділяється на катоді за нормальних умов.

Розв'язування. Схема електролізу розчину NaI має такий вигляд:



Отже, на катоді виділяється водень, об'єм якого розраховуємо відповідно до першого закону Фарадея, підставляючи у формулу такі значення: $V_{\text{ек}}(\text{H}_2) = 11,2$ л/моль; $I = 2,5$ А, $t = 4,0$ год = 14400 с, тоді

$$V(\text{H}_2) = \frac{V_{\text{ек}}(\text{H}_2) I t}{F} = \frac{11,2 \cdot 2,5 \cdot 14400}{96500} = 4,18 \text{ л.}$$

Задача 12. При електролізі цинк сульфату протягом 1 год 40 хв на катоді виділилося 7,8456 г металу. Вихід за струмом $\eta(\text{Zn}) = 77,2\%$. Визначте силу струму, при якому відбувався процес електролізу.

Розв'язування. За умовою задачі $\eta(\text{Zn}) = 77,2\%$. Визначаємо масу цинку, яка повинна була б виділитися на катоді:

$$m(\text{Zn}) = \frac{7,8456 \cdot 100}{77,2} = 10,1627 \text{ г.}$$

Молярна маса еквівалента цинку $M_{\text{ек}}(\text{Zn}) = 65,4 : 2 = 32,7$ г/моль.

Згідно із першим законом Фарадея сила струму визначається за такою формулою:

$$I = \frac{m F}{M_{\text{ек}}(\text{Zn}) t}$$

Підставляємо в цей вираз такі дані: $m(\text{Zn}) = 10,1627$ г; $M_{\text{ек}}(\text{Zn}) = 32,7$ г/моль, $t = 1$ год 40 хв = 6000 с. Отримуємо шуканий результат:

$$I = \frac{10,1627 \cdot 96500}{32,7 \cdot 6000} = 5,0 \text{ А.}$$

Задача 13. При електролізі купрум (II) сульфату на аноді виділилося 600 мл кисню за нормальних умов. Яка маса міді виділилася на катоді?

Розв'язування. Один еквівалент кисню за нормальних умов займає об'єм 5,6 л. Визначаємо, яка кількість молів еквівалентів кисню містяться в його 600 мл, а саме:

$$n_{\text{ек}}(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2)}{V_{\text{ек}}(\text{O}_2)} = \frac{0,6}{5,6} = 0,107 \text{ моль.}$$

Відповідно до закону еквівалентів, така сама кількість молів еквівалентів міді виділилася на катоді, тобто

$$n_{\text{ек}}(\text{Cu}) = n_{\text{ек}}(\text{O}_2).$$

Знаходимо масу одного еквівалента міді таким чином:

$$M_{\text{ек}}(\text{Cu}) = 63,54 : 2 = 31,77 \text{ г/моль.}$$

Тоді маса міді, що виділилася на катоді,

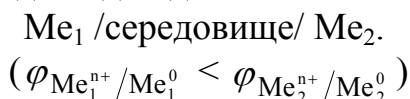
$$m(\text{Cu}) = M_{\text{ек}}(\text{Cu}) \cdot n_{\text{ек}}(\text{Cu}) = 31,77 \cdot 0,107 = 3,40 \text{ г.}$$

4. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ І МЕТОДИ ЗАХИСТУ ВІД НЕЇ

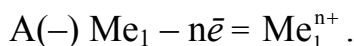
Корозія – природний процес руйнування металів унаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії їх з навколишнім середовищем.

Електрохімічна корозія виникає в середовищах, що мають іонну провідність: вологі газ, повітря, ґрунт і розчини електролітів.

Усі метали, що застосовуються в техніці, мають домішки інших металів. Це означає, що на поверхні металу є ділянки, де стикаються два різних метали (Me_1 , Me_2). При цьому утворюються мікрогальванічні елементи, які називаються **корозійними** відповідно до такої схеми:



Метал, потенціал якого нижчий, є анодом. Він окиснюється, тобто відбувається його розчинення (**корозія**) за такою схемою:



На катоді корозійного елемента триває процес відновлення окисника.

Розглянемо, яким чином виникає процес електрохімічної корозії в кислому середовищі при контакті заліза й міді (див. рис. 2).

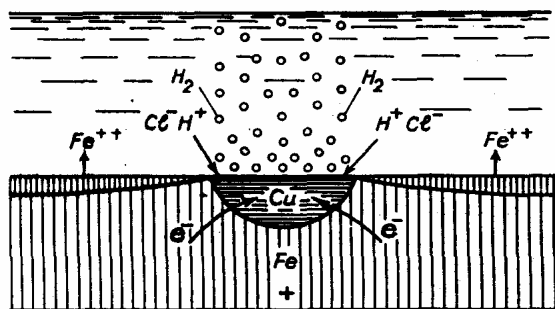
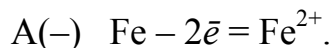


Рис. 2. Схема утворення корозійного елемента в кислому середовищі

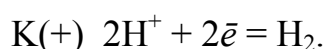
Корозійний елемент має такий вигляд:



Ферум як більш активний метал є анодом, на ньому відбувається корозія за такою схемою:

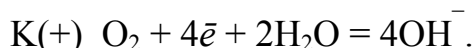


При цьому потенціал анода (Fe) стає більш позитивним, а катода (Cu) – більш негативним, тобто відбувається поляризація корозійного елемента. Якщо при цьому не існує частинок, здатних поглинати електрони, то негативний заряд, який накопичується на міді, заважатиме подальшому переходу електронів, і корозійний елемент перестане діяти. Але якщо в середовищі є частинки, здатні поглинати електрони (деполяризатори), корозійний елемент продовжує працювати, тобто відбувається його **деполяризація**. Катіони H^+ підходять до негативно зарядженого катода і відновлюються, а **воднева деполяризація** триває за такою схемою:



У реальних умовах деполяризація може бути водневою або кисневою.

Киснева деполяризація проходить таким чином:



Воднева деполяризація може відбуватися в кислому середовищі, а киснева – у нейтральному та лужному. Отже, при електрохімічній корозії анодний процес являє собою окиснення більш активного металу, а катодний – це відновлення окисника (деполяризація).

Одним із **методів захисту металів від корозії** є покриття їх тонким шаром металу, який у даних умовах не кородує (хром, нікель, цинк, кадмій та ін.). Такі металеві покриття поділяють на два типи – анодні й катодні.

Анодне покриття передбачає, що потенціал захисного металу є більш негативним, ніж потенціал металу, який треба захистити (див. рис. 3).

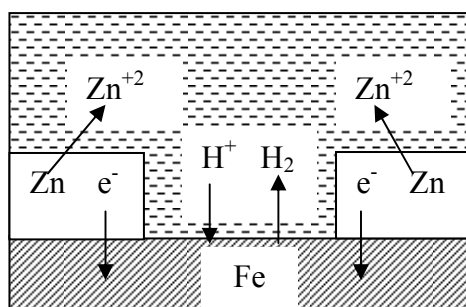
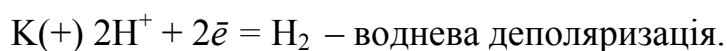
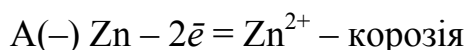
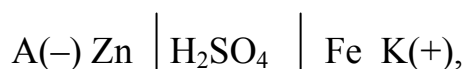


Рис. 3. Схема анодного захисного покриття

При порушенні захисного покриття утворюється корозійний елемент, який діє за такою схемою:



Катодне покриття передбачає, що потенціал захисного металу має більш позитивне значення потенціалу, ніж потенціал металу, який треба захистити (див. рис. 4).

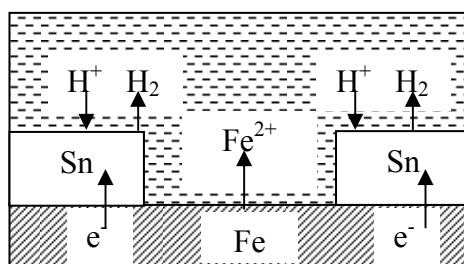
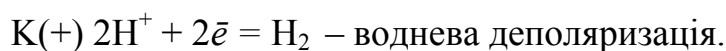
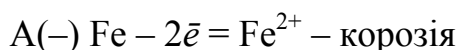


Рис. 4. Схема катодного захисного покриття

При порушенні захисного покриття утворюється корозійний елемент, який діє за такою схемою:



Анодне покриття, на відміну від катодного, зберігає здатність захищати основний метал від корозії, навіть коли воно пошкоджене.

Приклади розв'язування типових задач

Задача 14. Опишіть перебіг корозії мангану, що контактує з міддю в розчині хлоридної кислоти (середовище кисле). Складіть рівняння анодного та катодного процесів. Складіть схему утвореного при цьому корозійного елемента.

Розв'язування. З огляду на те, що стандартні електродні потенціали міді та мангану мають такі значення, $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18\text{ В}$; $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{ В}$, в утвореному гальванічному елементі манган буде анодом, а мідь – катодом, тобто

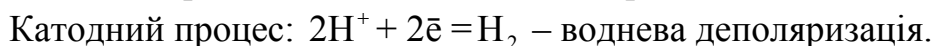
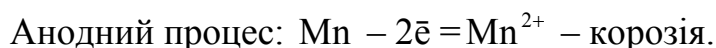
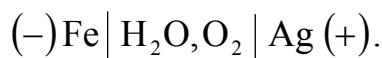


Схема корозійного елемента:

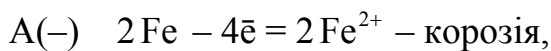


Задача 15. Визначте, які корозійні процеси відбуваються в нейтральному середовищі при пошкодженні срібного покриття, нанесеного на залізо.

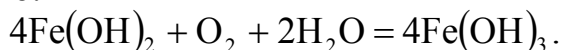
Розв'язування. У місці пошкодження срібного покриття утворюється гальванічний елемент Ag/Fe, у якому анодом буде залізо ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), а катодом – срібло ($\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ В}$). Схема цього елемента має такий вигляд:



На електродах відбуваються такі хімічні реакції:



Утворений нерозчинений гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ згодом окиснюється до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ за такою реакцією:



Задача 16. При порушенні цілісності поверхневого шару мідного покриття на цинку в кислому середовищі утворюється гальванічний елемент, що відповідає такій схемі:



Наслідком процесів, які в ньому відбувається, буде корозія цинку. Причому, протягом 35 с на його катоді виділилося 0,07 л водню (н. у.). Визначити масу цинку, що розчинився за цей час, та силу струму, який виникає в гальванічному елементі.

Розв'язування. Відповідно до закону еквівалентів

$$\frac{m(\text{Zn})}{M_{\text{ек}}(\text{Zn})} = \frac{V(\text{H}_2)}{V_{\text{ек}}(\text{H}_2)},$$

де $M_{\text{ек}}(\text{Zn})$ – молярна маса еквівалента цинку (32,7 г/моль), $V_{\text{ек}}(\text{H}_2)$ – молярний об'єм еквівалента водню (11,2 л/моль), $m(\text{Zn})$ – маса цинку, що розчинився на аноді г, $V(\text{H}_2)$ – об'єм водню, що виділився на катоді, л. Далі визначаємо масу цинку, тобто

$$m(\text{Zn}) = \frac{M_{\text{ек}}(\text{Zn}) \cdot V(\text{H}_2)}{V_{\text{ек}}(\text{H}_2)} = \frac{32,7 \cdot 0,07}{11,2} = 0,205 \text{ г}.$$

Силу струму в гальванічному елементі визначаємо згідно з першим законом Фарадея, а саме:

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

де I – сила струму, А; F – стала Фарадея, Кл/моль; t – час, с.

Після підстановки числових значень отримуємо шуканий результат:

$$I = 0,205 \cdot 96500 / 32,7 \cdot 35 = 17,28 \text{ А}.$$

Питання для самоперевірки

1. Що являє собою стандартний електродний потенціал металу?
2. Від яких факторів залежить величина електродного потенціалу металів?
3. Які властивості металів взяті за основу складання ряду електрохімічних потенціалів?
4. У чому полягає концентраційна поляризація гальванічного елемента?
5. Що таке електрорушійна сила гальванічного елемента?
6. Що являє собою електроліз?
7. Які знаки мають катод та анод у гальванічних елементах та при електролізі?
8. Які метали неможливо отримати шляхом катодного відновлення з водних розчинів і чому?
9. Які процеси відбуваються на катоді при електролізі розчинів?
10. Що являє собою розчинний анод? Які процеси відбуваються на розчинному аноді?
11. У чому полягає суть хімічної та електрохімічної корозії металів?
12. Що таке воднева й киснева деполяризація?
13. Які фактори впливають на швидкість корозії?
14. Якими засобами можна захистити метали від корозії в промисловості? Наведіть приклади електрохімічного захисту металів від корозії у промисловості.
15. Чим відрізняються анодні та катодні металеві покриття? Які процеси відбуваються при порушенні їх цілісності в кислому середовищі?

Задачі для самостійного розв'язування

1. Визначте електродні потенціали міді в 0,001; 0,01; 0,1М розчинах купрум сульфату, якщо $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$.
2. Потенціал манганового електрода, зануреного в розчин солі (Mn^{2+}), дорівнює $-1,1 \text{ В}$. Визначити концентрацію іонів мангану в цьому розчині, якщо $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,19 \text{ В}$?
3. З ясуєте, збільшиться, зменшиться чи залишиться без змін маса цинкової пластинки внаслідок її взаємодії з розчинами солей AgNO_3 , MgSO_4 , CuSO_4 ? Чому? Складіть електронні та молекулярні рівняння відповідних реакцій.
4. При якій концентрації іонів цинку потенціал цинкового електрода буде на $0,015 \text{ В}$ менший від його стандартного електродного потенціалу?
5. Потенціал срібного електрода в розчині AgNO_3 становить 95% від значення його стандартного електродного потенціалу. Чому дорівнює молярна концентрація іонів Ag^+ ?
6. Які процеси відбуваються на катоді й аноді під час електролізу водного розчину нікель (II) хлориду, якщо а) анод нікелевий, б) анод графітовий?

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

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

9. Скільки грамів води розклалося протягом 5 год під час електролізу розчину калій сульфату, коли сила струму складала 7 А ?

10. Електроліз розчину цинк сульфату триває протягом 4 год, унаслідок чого виділилося 5,5 л кисню (н.у.). Обчислити, якою була при цьому сила струму.

11. Яким чином відбувається атмосферна корозія лудженого й оцинкованого заліза внаслідок порушення цілісності покриття? Складіть рівняння катодного й анодного процесів, які при цьому відбуваються.

12. Мідь не витискує водень із розведених кислот. Чому? Однак, якщо до мідної пластинки, зануреної в розчин кислоти, доторкнутися цинковою, на міді почнеться бурхливе виділення водню. Поясніть це явище, склавши рівняння анодного й катодного процесів. Напишіть рівняння хімічної реакції, яка при цьому відбувається.

13. Залізний виріб покрили нікелем. Яке це покриття – анодне чи катодне? Чому? Складіть електродні рівняння анодного й катодного процесів корозії цього виробу при порушенні цілісності покриття у вологому повітрі та в середовищі хлоридної кислоти. Які продукти корозії утворюються в першому і в другому випадках?

14. Складіть електронні рівняння анодного й катодного процесів у кислому та нейтральному середовищах при корозії пари металів магній-нікель. Які продукти корозії утворюються в першому і в другому випадках?

15. Залізний виріб покрили кадмієм. Яке це покриття – анодне чи катодне? Чому? Складіть електронні рівняння анодного й катодного процесів корозії цього виробу при порушенні цілісності покриття у вологому повітрі та в середовищі хлоридної кислоти. Які продукти корозії утворюються в кожному із випадків?

Мешко Володимир Дмитрович
Нетяга Ольга Борисівна
Тарасова Ганна Володимирівна
Темченко Ольга Іванівна

ЕЛЕКТРОХІМІЯ

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ТА ЗАВДАННЯ

до самостійного вивчення дисципліни «Хімія»
студентами всіх напрямів підготовки

Редактор О.Н. Ільченко

Підп. до друку 03.06.2013. Формат 30 x 42/4
Папір офсет. Ризографія. Ум. друк. арк. 1,2.
Обл.-вид. арк. 1,4. Тираж 50 пр. Зам. №

ДВНЗ «Національний гірничий університет»
49005, м. Дніпропетровськ, просп. К. Маркса, 19.