

Міністерство освіти і науки України

**Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького
ІНІ природничих наук
Кафедра хімії**

О.В. Білий

Електрохімія

**(Навчальний посібник для студентів
вищих навчальних закладів)**

Черкаси 2013

ББК 24.57 я 73-1
УДК 544.6(075)
Б-61

Рецензенти: завідувач кафедри хімії ЧНУ ім. Б. Хмельницького к.х.н.,
доц. В.І. Бойко
к.х.н., доц. кафедри хімії та хімічної технології неорганічних
речовин Черкаського державного технологічного
університету Т.В. Солодовнік

Б-61 Навчальний посібник «Електрохімія» для студентів 4 курсу
спеціальності «Хімія»

Укладач: О.В. Білий – Черкаси: Вид. Відділ дизайнерської групи
«8 колір», 2013. 78 с.

ББК 24.57 я 73-1
УДК 544.6(075)

Друкується згідно рішення кафедри хімії ННІ природничих наук
ЧНУ ім. Б. Хмельницького.

Протокол № 1 від 22.08.2013 р.

Вступ

Хімічні реакції супроводжуються, зазвичай, поглинанням або виділенням енергії у формі тепла, а не електричної енергії. В електрохімії розглядаються реакції, які відбуваються за рахунок підведеної ззовні електричної енергії, або ж, навпаки, самі є джерелом її утворення. Проте, хімічні і електрохімічні процеси тісно взаємопов'язані, а це означає, що електрохімія вивчає взаємне перетворення хімічної й електричної форм енергії, системи, в яких це перетворення відбувається (у рівновазі та в динаміці), а також усі гетерогенні явища і процеси, рівновага й швидкість яких визначаються стрибком потенціалу між суміжними фазами і які пов'язані з перенесенням зарядів через межі фаз у вигляді розчленованих актів окиснення і відновлення.

Взаємне перетворення хімічної й електричної форм енергії відбувається лише в електрохімічних системах, тому їх вивчення становить предмет електрохімії. Теоретична електрохімія постійно і динамічно розвивається і має широке застосування в створенні принципово нових видів технології і нових джерел електричної енергії, в боротьбі з корозією, в збереженні здоров'я людини, отримання надчистих матеріалів і ін.

I. ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

- I.1. Особливості розчинів електролітів. Іонні рівноваги
- I. 2. Активність електролітів.
- I.3. Електролітична дисоціація води. Буферні розчини.
- I.4. Електропровідність розчинів електролітів.

I.1. Особливості розчинів електролітів. Іонні рівноваги

Особливістю розчинів електролітів є здатність проводити електричний струм. Це пояснюється існуванням в таких розчинах електрично заряджених частинок – іонів. Доказом наявності в розчинах електролітів іонів можуть служити й інші факти. Наприклад, відомо, що розчини електролітів замерзають при нижчій і киплять при вищій температурі, мають вищий осмотичний тиск, ніж розчини неелектролітів такої ж молярної концентрації. Це є відхиленням від законів Рауля і Вант-Гоффа. Тому в рівняннях, що описують властивості розчинів неелектролітів, Вант-Гофф для розчинів електролітів ввів поправочний множник i , який назвав *ізотонічним коефіцієнтом*. Це дало можливість застосувати до розчинів електролітів такі рівняння:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p}{p_1^0} = \frac{in_2}{n_1 + in_2}, \quad (\text{I.1})$$

$$p_1 = p_1^0 \frac{n_1}{n_1 + in_2}, \quad (\text{I.2})$$

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = \frac{im_2 \cdot M_{r,1}}{M_{r,2} \cdot m_1}, \quad (\text{I.3})$$

$$\Delta T_k = E \cdot i \cdot b, \quad (\text{I.4})$$

$$\Delta T_3 = K \cdot i \cdot b, \quad (\text{I.5})$$

$$\Delta T_3 = \frac{K \cdot im_2 \cdot 1000}{M_{r,2} \cdot m_1}, \quad (\text{I.6})$$

$$\Pi_{oc} = i \frac{n}{v} RT = i c RT. \quad (I.7)$$

Тож ізотонічний коефіцієнт показує, у скільки разів зниження тиску пари, температури замерзання, підвищення температури кипіння і осмотичного тиску, які визначені експериментально для розчинів електролітів, більші, ніж обчислені за їх молярними концентраціями. Для зміни осмотичного тиску, наприклад, ізотонічний коефіцієнт можна обчислити за формулою:

$$i = \frac{\Pi_{ек}}{\Pi_{обр}} = \frac{N_1}{N}, \quad (I.8)$$

де $\Pi_{ек}$ і $\Pi_{обр}$ – осмотичні тиски, відповідно експериментально визначений і теоретично обрахований, N – загальне число молекул, що містяться в наважці речовини, N_1 – загальне число всіх частинок (молекул та іонів), що утворюються при розчиненні наважки. Не завжди при розчиненні всі молекули розпадаються на іони. Для кількісної оцінки повноти дисоціації була прийнята величина α , що називається ступенем дисоціації, і яка визначається відношенням числа молекул N_D , що утворюють іони внаслідок дисоціації, до загального числа молекул електроліту N :

$$\alpha = \frac{N_D}{N} \quad (I.9)$$

Величина ступеня дисоціації зв'язана з величиною ізотонічного коефіцієнта. Якщо для приготування розчину взято N молекул електроліту, ступінь дисоціації якого становить α , то продисоційованих молекул буде $\alpha \cdot N$, а непродисоційованих $N - \alpha \cdot N = N(1 - \alpha)$. У цілому, припустивши, що кожна молекула розпадається на v іонів, можна записати загальне число всіх частинок так:

$$N(1 - \alpha) + vN\alpha = N[1 + \alpha(v - 1)].$$

Замінивши в рівнянні (I.8) N_1 виразом $N[1 + \alpha(v - 1)]$, дістанемо:

$$i = \frac{\Pi_{ek}}{\Pi_{обр}} = \frac{N \left[1 + a \nu - 1 \right]}{N} = 1 + a \nu - 1,$$

звідси:

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1}. \quad (I.10)$$

У разі розпаду молекули на два іони, цей вираз матиме вигляд:

$$\alpha = i - 1. \quad (I.11)$$

Таким чином, визначивши експериментально ізотонічний коефіцієнт за зміною величини осмотичного тиску або за зниженням температури замерзання розчину, або за електропровідністю тощо, легко обчислити ступінь дисоціації електроліту.

Сильні електроліти дисоціюють практично повністю при будь-яких концентраціях розчинів. Проте, згідно з теорією сильних електролітів, зі збільшенням концентрації розчину рухливість іонів зменшується у зв'язку з їх електростатичною взаємодією. Внаслідок цього визначене значення ступеня дисоціації за вище зазначеними методами буде нижчим, ніж фактичне значення. Тому ступінь дисоціації для сильних електролітів називають уявним, або коефіцієнтом електропровідності сильного електроліту (f_e).

Уявний ступінь дисоціації (α') можна обчислити за уявною молекулярною масою, яка представляє собою середню величину мас іонів і недисоційованих молекул. Ізотонічний коефіцієнт можна визначити за таким рівнянням:

$$i = \frac{M_r}{M_{r,1}}, \quad (I.12)$$

де M_r і $M_{r,1}$ – відповідно істинна і уявна молекулярні маси електроліту.

Якщо в рівняння (I.10) замість " i " підставити його значення з рівняння (I.12), одержимо вираз для уявного ступеня дисоціації:

$$\alpha' = \frac{\frac{M_r}{M_{r,1}} - 1}{\nu - 1}, \quad (I.13)$$

а для бінарного електроліту

$$\alpha' = \frac{M_r - M_{r,1}}{M_{r,1}}. \quad (\text{I.14})$$

У біології і медицині для розрахунків введено величину, що називається осмотичною концентрацією c_{oc} . Вона дорівнює сумарній концентрації молекул та іонів і зв'язана з концентрацією електроліту с рівнянням:

$$c_{oc} = i c. \quad (\text{I.15})$$

При неповній дисоціації електролітів встановлюється іонна рівновага, що характеризується константою рівноваги. Для бінарного електроліту цю рівновагу схематично можна виразити рівнянням:



За законом дії мас константа рівноваги K , яку називають константою дисоціації, визначається співвідношенням:

$$K_c = \frac{c(A^+) \cdot c(B^-)}{c(AB)}. \quad (\text{I.16})$$

Коли в іонному рівнянні дисоціації стехіометричні коефіцієнти відрізняються від одиниці, то рівноважні концентрації в рівнянні для константи дисоціації підносяться до степенів, що відповідають їх стехіометричним коефіцієнтам.

Якщо один моль електроліту міститься у V літрах розчину, а ступінь дисоціації його дорівнює α , то концентрація іонів A^+ і B^- відповідно дорівнюватимуть:

$$c(A^+) = c(B^-) = \frac{\alpha}{V} = \alpha \cdot c. \quad (\text{I.17})$$

Частина молекул, що не розпадається на іони, становить $1 - \alpha$, тоді:

$$c(AB) = \frac{1 - \alpha}{V} = (1 - \alpha) c, \quad (\text{I.18})$$

де c – концентрація електроліту. Підставляючи визначені значення $c(A)$, $c(B)$ і $c(AB)$ в рівняння (I.16), дістанемо:

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (I.19)$$

або

$$K_c = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (I.20)$$

Це рівняння дістало назву закону розведення Оствальда.

Для слабких кислот і основ значення α дуже мале і ним у знаменнику рівняння (I.20) можна знехтувати, тоді:

$$K_c = c\alpha^2, \quad \text{звідки: } \alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c}}. \quad (I.21)$$

Константа дисоціації залежить від температури. Ця залежність виражається таким рівнянням:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{дис}}}{RT^2}, \quad (I.22)$$

інтегрування якого приводить до співвідношення:

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H_{\text{дис}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (I.23)$$

де K_{T_2} і K_{T_1} – відповідно константи дисоціації при T_2 і T_1 ; $\Delta H_{\text{дис}}$ – теплота дисоціації. Роботу дисоціації W визначають за рівнянням ізотерми Вант-Гоффа

$$W = -\Delta G^0 = RT \ln K_c \quad (I.24)$$

де ΔG^0 – зміна енергії Гіббса для процесу дисоціації.

Силу основ і кислот зручніше характеризувати константою дисоціації, оскільки ступінь дисоціації електроліту змінюється залежно від концентрації розчину. Чим менша константа дисоціації електроліту, тим він слабкіший і тим більша хімічна спорідненість його аніону до протону.

I. 2. Активність електролітів

Для кількісного опису властивостей розчинів сильних електролітів застосувати рівняння класичної теорії електролітичної дисоціації, не припустивши значних похибок, неможливо. Тому для таких електролітів загальну концентрацію заміняють ефективною, тобто такою, що проявляє себе в дії, яка інакше ще називається *активністю електроліту*, також активністю його іонів і позначається символом a .

Для подальшого розгляду теорії з цього питання будемо користуватись молярною шкалою концентрацій. Активність бінарного електроліту виражають рівнянням:

$$a = a_+ \cdot a_-, \quad (I.25)$$

де a_+ і a_- – відповідно активність катіонів і аніонів.

Відмінність активності електроліту від концентрації пов'язана з частковою або повною дисоціацією його молекул на іони, появою сил електростатичної взаємодії між іонами, взаємодією іонів з розчинником та ін. Активність враховує всі причини, що викликають відхилення розчинів електролітів від ідеальності.

Термодинаміка розчинів сильних електролітів базується також на понятті коефіцієнта активності γ . В теорії розчинів його визначають, як:

$$\gamma = \frac{a}{b}, \quad (I.26)$$

де b – молярна концентрація розчину.

Для активності катіонів і аніонів у розчині можна записати такі співвідношення:

$$a_+ = \gamma_+ b_+ \quad \text{і} \quad a_- = \gamma_- b_-,$$

де γ_+ і γ_- – відповідно коефіцієнти активності катіонів і аніонів, b_+ і b_- – відповідно молярні концентрації катіонів та аніонів.

Практично можна визначити лише середній коефіцієнт активності всього електроліту, тому й активності катіонів та аніонів електроліту також будуть середніми:

$$a_+ = \gamma_{\pm} \cdot b_+; \quad a_- = \gamma_{\pm} \cdot b_-; \quad a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot b \quad (I.27)$$

Середні значення коефіцієнта активності, активності і

молярності електроліту, що утворює ν_+ катіонів і ν_- аніонів визначаються рівняннями:

$$\gamma_{\pm} = \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \frac{1}{\nu_+ + \nu_-}; \quad (I.28)$$

$$a_{\pm} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \frac{1}{\nu_+ + \nu_-}; \quad (I.29)$$

$$b_{\pm} = b_+^{\nu_+} \cdot b_-^{\nu_-} \frac{1}{\nu_+ + \nu_-}, \quad (I.30)$$

де ν_+, ν_- – число катіонів і аніонів, що утворюються при дисоціації молекул.

Для одно-одновалентного електроліту рівняння (I.28) - (I.30) спрощуються:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}; a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-}; b_{\pm} = \sqrt{b_+ \cdot b_-}. \quad (I.31)$$

Для нескінченно розбавлених розчинів $a_+ = b_+$, $a_- = b_-$, а оскільки сили взаємодії між частинками розчиненої речовини в такому розчині наближаються до нуля, коефіцієнт активності набуває значення $\gamma = 1$. Зі збільшенням концентрації розчинів $\gamma < 1$.

Середня активність іонів електроліта і середній коефіцієнт активності електроліта $\gamma_{\pm}$ залежать від способу вираження концентрації електроліта ($x_{\pm}$, $b_{\pm}$, $c_{\pm}$):

$$\begin{aligned} a_{\pm, x} &= \gamma_{\pm, x} \cdot x_{\pm}, \\ a_{\pm, b} &= \gamma_{\pm, b} \cdot b_{\pm}, \\ a_{\pm, c} &= \gamma_{\pm, c} \cdot c_{\pm}, \end{aligned} \quad (I.32)$$

де

$$x_{\pm} = \nu_{\pm} x; \quad b_{\pm} = \nu_{\pm} b; \quad c_{\pm} = \nu_{\pm} c \quad (I.33)$$

Середній коефіцієнт активності для сильно розбавлених розчинів залежить від загальної концентрації іонів усіх розчинених електролітів і від їхніх зарядів. Тому для характеристики залежності активності електроліту від концентрації всіх іонів, що знаходяться в розчині, Льюїс і Рендел ввели поняття іонної сили I .

$$I = \frac{1}{2} \sum b_i z_i^2 = \frac{1}{2} \sum b_i z_i^2, \quad (I.34)$$

де b_i – концентрації відповідних іонів, z_i – їх заряд.

Коефіцієнт активності сильного електроліту в розбавлених розчинах є сталою величиною, якщо ці розчини мають однакові іонні сили.

Згідно з теорією сильних електролітів, залежність між середнім коефіцієнтом активності електроліту та іонною силою для розбавлених водних розчинів, іонна сила яких не перевищує 0,01 (при 293 K), виражається формулою:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{I}, \quad (I.35)$$

де z_+ і z_- – заряди іонів, I – іонна сила розчину. Це рівняння називається граничним законом Дебая-Гюккеля, з якого слідує, що коефіцієнт активності електроліту залежить лише від іонної сили розчину, незалежно від виду супутніх електролітів.

Відповідно до першого наближення теорії Дебая-Гюккеля, можна розрахувати коефіцієнт активності γ_i окремого іона:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \quad (I.36)$$

Для 1-1 валентного електроліту рівняння (I.36) з урахуванням (I.34) запишеться так:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot \sqrt{b}. \quad (I.37)$$

Разом з тим, коефіцієнт активності залежить від концентрації розчину електроліту. Для важкорозчинних солей, якщо в розчині не присутній інший електроліт, можна прийняти, що $\gamma_{\pm}$ дорівнює одиниці. Він прямує до одиниці в міру того, як концентрація розчину наближається до нуля.

Для насиченого розчину важкорозчинного бінарного електроліту AB , що дисоціює в розчині за схемою:



можна записати рівняння:

$$K = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}}, \quad (I.38)$$

де $a_+(A^+)$ і $a_-(B^-)$ – відповідно активності катіонів і аніонів у розчині; $a(AB)$ – активність твердої фази, яку можна прийняти за одиницю. Рівняння (I.38) можна переписати у такому вигляді:

$$DP = a_+ \cdot a_- \quad (I.39)$$

де DP – добуток розчинності даної солі.

Скориставшись рівнянням (I.27), добуток розчинності можна виразити так:

$$DP = \gamma_+ b_+ \cdot \gamma_- b_- = \gamma_{\pm}^2 \cdot b_+ \cdot b_- \quad (I.40)$$

Якщо для дуже розбавлених розчинів $\gamma_{\pm}$ дорівнює одиниці, то добуток розчинності бінарного електроліту дорівнює добутку концентрацій аніона і катіона. Якщо молекули електроліту дисоціюють більше ніж на два іони, то концентрації катіонів і аніонів у рівнянні (I.40) підносяться до відповідного степеня.

I.3. Електролітична дисоціація води. Буферні розчини

Вода належить до дуже слабких електролітів. Дисоціація води – процес оборотний: $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$. Рівновага в цій реакції визначається константою рівноваги:

$$K = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a^2_{H_2O}} \quad (I.41)$$

Для води або водних розчинів з дуже низькими іонними силами активності гідроген- та гідроксид-іонів можуть бути замінені їх молярними концентраціями. Тоді рівняння (I.41) набуває вигляду:

$$K = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-}}{c^2_{H_2O}} \quad (I.42)$$

Встановлено, що K при 298 К дорівнює $3,24 \cdot 10^{-18}$. В 1 л води міститься $1000/18,02 = 55,5$ моль. Рівняння (I.42) можна переписати:

$$c^2 \text{H}_2\text{O} \cdot K = c \text{H}_3\text{O}^+ \cdot c \text{OH}^-.$$

Підставляючи в це рівняння значення $c(\text{H}_2\text{O})$ і K , одержимо:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = (55,5)^2 \cdot 3,24 \cdot 10^{-18} = 10^{-14} = K_B \quad (\text{I.43})$$

Це рівняння називається *іонним добутком води*. При сталій температурі K_B стала величина. У воді концентрації іонів OH^- і H^+ (традиційно іон H_3O^+ позначають H^+) однакові. Із рівняння (I.43) знаходимо величини їх концентрацій: $\sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л.

Іонний добуток води при сталій температурі залишається сталою величиною не лише у воді, а й у водних розчинах кислот, лугів і солей. Внаслідок сталості K_B , концентрацію одного з іонів визначають за відомою концентрацією іншого:

$$c \text{H}^+ = \frac{10^{-14}}{c \text{OH}^-}; \quad c \text{OH}^- = \frac{10^{-14}}{c \text{H}^+}. \quad (\text{I.44})$$

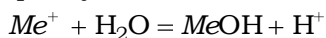
Для зручності реакцію розчину характеризують водневим показником – величиною, що чисельно дорівнює від'ємному десятковому логарифму концентрації (активності) іонів водню:

$$pH = -\lg c(\text{H}^+) \quad (\text{I.45})$$

Для нейтральних розчинів, а також для води $pH = 7$, для кислих розчинів $pH < 7$, для лужних - $pH > 7$.

Дисоціація слабких багатоосновних кислот і багатокислотних основ відбувається в кілька стадій. Константа дисоціації за I стадією має значно більшу величину, ніж константа дисоціації за II і III стадіями. При визначенні концентрації іонів водню і pH у таких розчинах кислот і основ здебільшого беруть до уваги лише I стадію дисоціації за умов, що константа її у 1000 разів більша за константи наступних стадій.

Для реакції гідролізу:



константа рівноваги:

$$K_a = \frac{a(\text{MeOH}) \cdot a(\text{H}^+)}{a(\text{Me}^+) \cdot a(\text{H}_2\text{O})}$$

або (оскільки $a(\text{H}_2\text{O}) = \text{const}$)

$$K_{\Gamma} = \frac{a(\text{MeOH}) \cdot a(\text{H}^+)}{a(\text{Me}^+)} = K_a \cdot a(\text{H}_2\text{O}). \quad (\text{I.46})$$

Можна записати інакше:

$$K_{\Gamma} = \frac{x^2}{V(1-x)}, \quad (\text{I.47})$$

де x – частка молекул солі, що розпалась; $(1-x)$ – частка молекул солі, що не гідролізована; V – об'єм розчину в літрах.

Для обчислення константи гідролізу солі, що утворена слабкою основою і сильною кислотою використовують співвідношення:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_{\text{осн}}}, \quad (\text{I.48})$$

де K_B – іонний добуток води; $K_{\text{осн}}$ – константа дисоціації основи, що утворюється при гідролізі.

Ступінь гідролізу, тобто відношення числа молів солі, що прогідролізували до загального числа розчинених молів солі,

$$\alpha_r = \frac{\text{число гідролізованих молів}}{\text{загальне число молів}} \cdot 100\%. \quad (\text{I.49})$$

Суміші слабкої кислоти і її солі з сильною основою або слабкої основи та її солі з сильною кислотою порівняно стійко зберігають сталим pH при додаванні до них невеликих кількостей кислоти, лугу або води.

Властивість розчинів зберігати свою реакцію в певних межах pH називається *буферною дією*, а такі розчини дістали назву *буферних розчинів*.

Концентрація водневих іонів у буферній суміші слабкої кислоти і її солі, утвореної сильною основою становить:

$$c \text{H}^+ = K \frac{c_{\text{кислоти}}}{c_{\text{солі}}}, \quad (\text{I.50})$$

де K – константа дисоціації кислоти; $c(\text{кислоти})$ і $c(\text{солі})$ – відповідно концентрації кислоти і солі в буферному розчині.

Якщо сіль дисоціює неповністю, то в рівняння (I.50) вводитьсся ступінь дисоціації цієї солі:

$$c \text{ H}^+ = K \frac{c_{\text{кислоти}}}{c_{\text{солі}} \cdot \alpha}. \quad (\text{I.51})$$

Для суміші слабкої основи та її солі, утвореної сильною кислотою можна записати:

$$c \text{ OH}^- = K \frac{c_{\text{основи}}}{c_{\text{солі}}}. \quad (\text{I.52})$$

Для кількісної характеристики властивостей буферного розчину введено величину, що називається *буферною ємністю* B . Число молів сильної кислоти або сильної основи еквівалента (n), яку необхідно додати до 1 л буферної суміші, щоб змінити величину pH на одиницю, називається буферною ємністю: $B = n / \Delta pH$.

1.4. Електропровідність розчинів електролітів

Здатність розчинів проводити електричний струм кількісно оцінюється за питомою або молярною електропровідностями. *Електропровідність* – величина, обернена електричному опору провідника.

Опір розчину електроліту проходженню електричного струму визначають за рівнянням:

$$R = \rho \frac{l}{s}, \quad (I.53)$$

де l – відстань між електродами, м; s – площа перерізу розчину, що міститься між електродами, м²; ρ – питомий опір розчину електроліту, Ом·м.

Величина, обернена питомому опору, називається *питомою електропровідністю*:

$$\chi = \frac{1}{\rho}. \quad (I.54)$$

Питома електропровідність розчину дорівнює електропровідності шару розчину, товщиною 1 м, що міститься між електродами площею 1 м²; вимірюється в Ом⁻¹·м⁻¹ або См·м⁻¹.

Експериментально питому електропровідність розчину визначають за формулою:

$$\chi = \frac{C}{R}, \quad (I.55)$$

де C – стала посудини, м⁻¹; R – опір розчину між електродами, Ом.

Сталу посудини визначають із співвідношення:

$$C = \frac{l}{s}, \quad (I.56)$$

де l – відстань між електродами, м; s – площа електрода, м².

Електропровідність шару розчину електроліту завтовшки 1 м, що знаходиться між двома електродами і містить 1 моль-екв речовини, називають *молярною електропровідністю*. Молярну електропровідність розчину електроліту визначають за рівнянням:

$$\lambda = \chi \cdot V = \frac{\chi}{c}, \quad (\text{I.57})$$

де V – об'єм (розведення) розчину, в якому міститься 1 моль-екв електроліту, м^3 ; c – концентрація, $\text{моль}/\text{м}^3$. Молярна електропровідність вимірюється в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ або $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Молярна електропровідність зі збільшенням розбавлення спочатку зростає, прагнучи до певної межі (сталого значення, що позначається символом λ_0), а потім залишається незмінною. В такому розчині молярна електропровідність визначається за законом Кольрауша як сума електропровідностей катіонів і аніонів:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (\text{I.58})$$

де λ_+^0 і λ_-^0 – іонні електропровідності або рухливості відповідно катіонів і аніонів при безмежному розведенні.

Рухливість іонів дорівнює добутку їх абсолютних швидкостей на число Фарадея:

$$\lambda_+ = F u_+; \quad \lambda_- = F u_-, \quad (\text{I.59})$$

де u_+ і u_- – абсолютні швидкості руху відповідно катіонів і аніонів; F – число Фарадея.

Для сильних електролітів:

$$\lambda = F (u_+ + u_-) = \lambda_+ + \lambda_- \quad (\text{I.60})$$

Отже, кількість електрики, що переноситься іонами при проходженні струму крізь розчин, залежить від їх швидкості. Величина, що визначає, яку частку електрики переносить даний вид іонів, називається *числом перенесення*. Числа перенесення катіона (t_+) й аніона (t_-) бінарного електроліту обчислюють за рівняннями:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}; \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}. \quad (\text{I.61})$$

Числа перенесення іона виражаються через зміну концентрації електроліту в катодному Δc_k або анодному Δc_a просторах:

$$t_+ = \frac{\Delta c_k}{\Delta c}; \quad t_- = \frac{\Delta c_a}{\Delta c} \quad (\text{I.61a})$$

Оскільки при визначенні молярної електропровідності кількість електроліту залишається сталою, то електропровідність буде пропорційною ступеню електролітичної дисоціації

$$\lambda = k\alpha \quad (I.62)$$

При нескінченному розбавлянні $\alpha = 1$, тому $\lambda = k$. Тоді матимемо:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0} \quad (I.63)$$

Рухливість іонів для знаходження λ^0 деяких катіонів і аніонів подано в довідковій літературі.

Ввівши співвідношення (I.63) у формулу, що виражає закон розведення Оствальда, одержимо рівняння для константи електролітичної дисоціації:

$$K = \frac{\lambda^2}{\lambda^0 - \lambda} \cdot \frac{1}{V} \quad (I.64)$$

Для розбавлених розчинів сильних електролітів залежність молярної електропровідності від концентрації обчислюють за рівнянням (закон квадратного кореня):

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}, \quad (I.65)$$

де A – константа; c – концентрація електроліту.

Згідно з законом Стокса, гранична рухливість λ_i^0 іона з зарядом z_i і радіусом r_i , у розчині з в'язкістю η описується формулою:

$$\lambda_i^0 = \frac{|z_i| \cdot eF}{6\pi\eta r_i}, \quad (I.66)$$

де e – елементарний заряд, F – стала Фарадея.

З цього рівняння випливає *правило Вальдена-Писаржевського*, згідно з яким для будь-якого іона чи електроліту:

$$\lambda_i^0 \eta = \frac{|z_i| e F}{6\pi r_i} = \text{const} \quad (I.67)$$

Співвідношення (I.66) і (I.67) є наближеними, оскільки електропровідність розчину залежить не лише від

концентрації речовини і від загальної концентрації іонів у розчині, а й від властивостей розчинника (діелектричної сталої і в'язкості).

Дослідження електропровідності різних розчинів дає можливість визначати ступені і константи дисоціації слабких електролітів, рН розчинів (кондуктометричне титрування), розчинність важкорозчинних солей, вивчати кінетику електрохімічних реакцій.

Контрольні запитання і задачі для самостійного розв'язання

1. Який фізичний зміст ізотонічного коефіцієнта?
2. Як величина ступеня дисоціації зв'язана з величиною ізотонічного коефіцієнта?
3. В чому суть закону розведення?
4. Яка відмінність між активністю і концентрацією розчинів електролітів?
5. Що таке іонна сила розчину електроліту?
6. Що таке буферна ємність?
7. Дати визначення питомої і мольної електропровідності.
8. Як визначити частку електрики, що переносить даний вид іонів?
9. Осмотичний тиск 0,05 М розчину електроліту дорівнює 272500 Па при 273 К. Уявний ступінь дисоціації електроліту становить 70 %. На скільки іонів дисоціює молекула електроліту?
10. Константа дисоціації етанової кислоти при 298 К дорівнює $1,754 \cdot 10^{-5}$. Визначити молярну концентрацію H^+ - іонів у розчині, що містить 0,65 кмоль/м³ CH_3COOH .
11. Обчислити середній коефіцієнт активності $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в розчині, що містить 0,0015 моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і 0,0025 моль/л Na_2SO_4 .
12. Розчинність Ag_2CrO_4 у воді при 298 К дорівнює $6,46 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Обчислити значення добутку розчинності цієї солі і визначити її концентрацію (моль/л, г/л) у розчині K_2CrO_4 , молярна концентрація моль-екв якого дорівнює 0,1 моль/л.
13. Визначити рН розчину, що утворився при розчиненні $2,91 \cdot 10^{-4}$ м³ H_2S в 0,1 кг H_2O при 293 К. Константи

- дисоціації для I і II стадій відповідно дорівнюють $8,9 \cdot 10^{-8}$ і $1,3 \cdot 10^{-13}$. Густина розчину вважати такою, що дорівнює 1 кг/дм^3 .
14. Обчислити концентрації водневих і гідроксильних іонів та pH розчину, утвореного змішуванням $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ $0,055 \text{ М}$ розчину метанової кислоти і $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ $0,25 \text{ М}$ розчину калій форміату. Константа дисоціації метанової кислоти дорівнює $1,7 \cdot 10^{-4}$.
15. У посудину наливо розчин $0,02 \text{ н}$ KCl , питома електропровідність якого становить $0,2397 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а опір $515,6 \text{ Ом}$. Обчислити молярну електропровідність $0,05 \text{ н}$ розчину NaNO_3 , якщо крізь розчин при напрузі в $0,5 \text{ В}$ проходить змінний струм силою $1,85 \cdot 10^{-3} \text{ А}$.

II. РІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ

- II.1. Електродні потенціали. Електроди першого роду.
- II.2. Електроди другого роду. Редокс-електроди.
- II.3. Концентраційні елементи.
- II.4. Термодинаміка електрохімічних систем.

II.1. Електродні потенціали. Електроди першого роду

При зануренні в розчин електроліту металевої пластинки (провідника першого роду) внаслідок протікання окисно-відновного процесу іонізації металу, *утворюється подвійний електричний шар*. Різниця потенціалів, що встановлюється при цьому між електродом і розчином, *називається електродним потенціалом φ* .

Система з двох електродів, занурених в розчин електролітів, з різними значеннями електродних потенціалів, є найпростішим електрохімічним елементом. Найважливішою характеристикою такого елемента є електрорушійна сила (ЕРС, яку будемо позначати і символом E), яка дорівнює різниці рівноважних потенціалів між двома напівелементами, і виражається рівнянням:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1, \quad (\text{II.1})$$

де φ_2 і φ_1 – більш позитивне і більш негативне значення потенціалів відповідно.

Електроди розділяють на електроди першого, другого родів і окиснювально-відновлювальні електроди.

Класифікацію електродів проводять за хімічною природою речовин *Ox* та *Red*-форм, що беруть участь в електродному процесі.

До електродів першого роду відносять електроди, що складаються з металевої пластинки, зануреної в розчин солі цього ж металу та амальгамні і газові електроди...

Металева пластинка, що поміщена в розчин з іонами однойменного елемента, буде обмінюватись з цим розчином катіонами Me^{z+} за таким рівнянням: $Me^{z+} + ze^- \rightleftharpoons Me$. Потен-

ціал електроду 1-го роду розраховують за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a(\text{Ox})/a(\text{Red}))$$

або, прийнявши $a(\text{Me})$ рівним одиниці

$$\varphi = \varphi^0_{\text{Me}^{z+}} + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Me}^{z+}), \quad (\text{II.2})$$

де φ – потенціал електроду; φ^0 – стандартний потенціал електроду; z – число електронів, що беруть участь в елементарній реакції; F – стала Фарадея; $a(\text{Red})$ і $a(\text{Ox})$ – активності відновленої і окисненої форм речовини, що вступають у реакцію; $a(\text{Me}^{z+})$ – активність іонів металу. Якщо замінити натуральний логарифм десятковим, то множник $2,3 RT/F$ у рівнянні (II.2) при $T=298 \text{ K}$ і $R=8,314 \text{ Дж/(моль K)}$ дорівнює $0,059 \text{ В}$ і тоді рівняння запишеться так:

$$\varphi = \varphi^0_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{z} \lg a(\text{Me}^{z+}) \quad (\text{II.3})$$

Електрод 1-го роду прийнято схематично позначати Me^{z+}/Me . Потенціали таких електродів залежать лише від активності (концентрації) в розчині іонів відповідних металів.

Для амальгамного електроду $\text{Me}^{z+}/\text{Me}, \text{Hg}$ матимемо:

$$\varphi = \varphi^0(\text{Me}^{z+}/\text{Me}, \text{Hg}) + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a(\text{Me}^{z+})}{a(\text{Me})}, \quad (\text{II.4})$$

де $\varphi^0(\text{Me}^{z+}/\text{Me}, \text{Hg})$ – потенціал амальгамного електроду при активності металу в амальгамі рівній одиниці.

До газових електродів відносяться кисневий, хлорний і водневий. Найбільш поширеним є останній, який схематично позначають $\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$.

Для такого електроду потенціал виражається рівнянням:

$$\varphi = \varphi^0(\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}) + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a(\text{H}^+)}{p^{1/2}(\text{H}_2)}, \quad (\text{II.5})$$

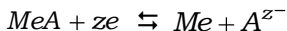
де $\varphi^0(\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt})$ – потенціал водневого електроду при тиску $p(\text{H}_2)=0,1 \text{ МПа}$ і активності іонів водню $a(\text{H}^+)=1$. Це

значення потенціалу умовно приймається таким, що дорівнює нулю. Тому:

$$\varphi = \frac{0,059}{1} \lg a(\text{H}^+). \quad (\text{II.6})$$

II.2. Електроди другого роду. Редокс-електроди

Електроди 2-го роду оборотні відносно аніону. Це метал, що вкритий важкорозчинною сіллю або шаром нерозчинного оксиду (гідроксиду) цього металу і занурений у розчин солі, який містить аніон, що однойменний з аніоном важкорозчинної солі, або OH^- -іони. Схематично електрод 2-го роду можна записати $A^{z-} / \text{MeA}, \text{Me}$, а рівняння реакції, що в ньому протікає:



Потенціал такого електроду виражається рівнянням:

$$\varphi = \varphi^0(A^{z-} / \text{MeA}, \text{Me}) - \frac{2,3RT}{zF} \lg a(A^{z-}), \quad (\text{II.7})$$

де $a(A^{z-})$ – активність аніону важкорозчинної солі.

Величини потенціалів електродів 2-го роду є сталими, добре відтворюваними і тому ці електроди використовують як стандартні електроди порівняння при вимірюванні електродних потенціалів. Найбільш широко використовуються хлор-срібний, каломельний і ртутно-сульфатний електроди.

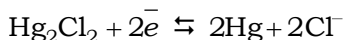
Хлор-срібний електрод це система $\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}$. Його потенціал розраховується за рівнянням:

$$\varphi = \varphi^0(\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}) - \frac{0,059}{1} \lg a(\text{Cl}^-) \quad (\text{II.8})$$

При 293 К

$$\varphi = 0,2256 - 0,05816 \lg a(\text{Cl}^-) \quad (\text{II.9})$$

Потенціал каломельного електроду $\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$, на якому йде електродна реакція



виражається таким рівнянням:

$$\varphi = \varphi^0(\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}) - \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Cl}^-) \quad (\text{II.10})$$

Ртутно-сульфатний електрод це система $\text{SO}_4^{2-}/\text{HgSO}_4, \text{Hg}$. Його потенціал при 293 К визначається за таким рівнянням:

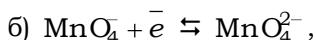
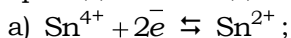
$$\varphi = 0,6193 - 0,02808 \lg a^2(\text{SO}_4^{2-}) \quad (\text{II.11})$$

Окисно-відновними електродами (редокс-електроди) називаються хімічно інертні електроди, що слугують лише для підведення електронів до реагентів в окисненій формі або відведення електронів від реагенту у відновленій формі. Рівняння Нернста для таких електродів має такий вигляд:

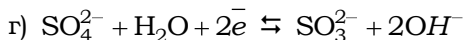
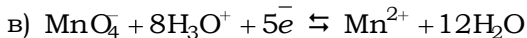
$$\varphi = \varphi^0(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}, \quad (\text{II.12})$$

де $a(\text{Ox})$ – активність окиснених; $a(\text{Red})$ – активність відносно відновлених частинок.

Розрізняють прості редокс-електроди, на яких відбуваються реакції, що приводять лише до зміни заряду іонів:



і складні редокс-електроди, на яких відбувається зміна складу іонів:



Величина електродних потенціалів простих редокс-електродів визначається відношенням активності окисненої форми іонів до відновленої

$$\varphi = \varphi^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{Sn}^{4+})}{a(\text{Sn}^{2+})}, \quad (\text{II.13})$$

де $\varphi^0(\text{S}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$ – стандартний окисно-відновний потенціал. Електродний потенціал складних редокс-електродів визначається як відношенням активностей окисненої і відновленої форм атомів чи молекул речовин так і відношенням активностей іонів H^+ , OH^- , молекул води, що беруть участь в окисно-відновному процесі, тобто частинок, що створюють

середовище:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a(\text{MnO}_4^-) a^8(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{Mn}^{2+}) a^{12}(\text{H}_2\text{O})} \quad (\text{II.14})$$

Зв'язок константи рівноваги хімічної реакції і стандартних електродних потенціалів виражається співвідношенням:

$$\lg K = \frac{(\varphi_2^0 - \varphi_1^0)z}{0,059}, \quad (T = 298\text{K}), \quad (\text{II.15})$$

де $\varphi_2^0 > \varphi_1^0$.

II.3. Концентраційні елементи

Є група гальванічних систем в яких хімічна енергія певного фізико-хімічного процесу перетворюється в корисну електричну роботу. Їх називають концентраційними колами (ланцюгами). В таких елементах робота електричного струму одержується внаслідок самочинного вирівнювання концентрації між двома розчинами одного і того ж електроліту. Розрізняють два типи концентраційних елементів – з перенесенням і без перенесення іонів.

Найпростіший концентраційний елемент з перенесенням складається з двох однакових електродів, які занурені в розчин з різною активністю потенціал визначаючих іонів. Без урахування дифузійного потенціалу ЕРС такого кола розраховують за рівнянням:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (\text{II.16})$$

де $a_2 > a_1$.

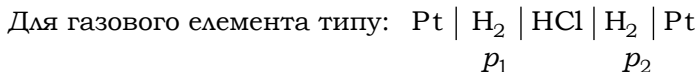
Для розбавлених розчинів замість активностей можна користуватись концентраціями:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (\text{II.17})$$

Концентраційні елементи без перенесення складаються з двох електродів – твердих сплавів чи амальгам, але відрізняються за вмістом активної речовини. Обидва електроди занурені в один і той же розчин, що містить іони активної речовини. Суттєва відмінність таких елементів – відсутність межі між рідкими фазами і, значить, дифузійного потенціалу, який впливає на результат вимірювання ЕРС. ЕРС такого елемента (при $a_1 > a_2$) визначається за рівнянням:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{II.18})$$

Іншим прикладом таких ланцюгів є система, що складена з двох газових електродів, які відрізняються тиском газу для них.



рівняння (II.18) набуває вигляду:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (\text{II.19})$$

де p_1 і p_2 – тиски водню; $p_1 > p_2$.

На межі поділу двох рідких фаз електроліту виникає так званий дифузійний потенціал. Причина виникнення цього потенціалу обумовлена різницею у швидкостях міграції іонів. Більш розбавлений розчин набуває заряду, що відповідає заряду іона, який рухається з більшою швидкістю. Таким чином, величина дифузійного потенціалу на межі двох розчинів різної концентрації того самого електроліту залежить від рухливості іонів і активності електроліту:

$$\varphi = \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (\text{II.20})$$

де λ_- і λ_+ – рухливість аніона і катіона; $a_2 > a_1$.

Рівняння (II.6) можна записати в іншій формі:

$$\varphi = -0,059 \text{pH}, \quad (\text{II.21})$$

в якому безпосередньо зв'язані величина потенціалу

водневого електрода з величиною рН розчину. Цей зв'язок лежить в основі електрометричного визначення рН.

При використанні в якості індикатора водневого електрода, а в якості електродів порівняння хлор-срібного чи каломельного рН розчину буде визначатись за таким рівнянням:

$$\text{pH} = \frac{E - \varphi_{(\text{пор})}}{0,059}, \quad (\text{II.22})$$

де E – ЕРС гальванічної пари; $\varphi_{(\text{пор})}$ – потенціал електрода порівняння.

Для вимірювання рН найчастіше застосовують скляний електрод, потенціал якого не залежить від присутності в розчині окисників, поверхнево активних речовин та ін.

Електрометричні вимірювання в розчинах електролітів дають можливість визначати активності, коефіцієнти активності і концентрації розчинів, добуток розчинності важкорозчинних електролітів.

Якщо хімічну реакцію в гальванічному елементі проводити з дуже малою швидкістю, тобто так, щоб процес практично не відхилявся від рівноважного, то корисна робота електричного струму дорівнюватиме роботі реакції:

$$QE = -\Delta G, \quad (\text{II.23})$$

де Q – кількість електрики; E – напруга (ЕРС) розімкнутого елемента; ΔG – зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу.

При окисненні-відновленні z моль еквівалентів речовини в зовнішньому колі проходить zF кулонів електрики, тоді:

$$W_a = zFE = -\Delta G \quad (\text{II.24})$$

Зміна ентальпії реакції і ЕРС зв'язані таким рівнянням:

$$\Delta H = -zFE + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right)_p, \quad (\text{II.25})$$

де $\frac{dE}{dT}$ – температурний коефіцієнт ЕРС (визначається експериментально).

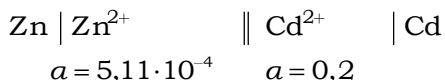
Зміну ентропії визначають за рівнянням:

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{dE}{dT} \right)_p . \quad (\text{II.26})$$

Контрольні запитання і задачі для самостійного розв'язання

1. Причини виникнення подвійного електричного шару.
2. Які фактори визначають величину електрорушійної сили елемента?
3. Дати класифікацію електродів.
4. Вивести рівняння Нернста для розрахунку значень потенціалів електродів та електрорушійних сил елементів.
5. Що таке електроди 2-го роду? Яким рівнянням виражається потенціал такого електроду?
6. Що називають окисно-відновними електродами?
7. Дати характеристику концентраційних елементів.
8. Причини виникнення дифузійного потенціалу.
9. Електрометричне визначення рН розчинів.
10. Термодинаміка електрохімічних систем.

11. Обчислити E_{PC} елемента:



Дифузійним потенціалом знехтувати.

12. Три гальванічні елементи мають стандартну E_{PC} відповідно 0,01, 0,1 і 1,0 В при 25 °С. Розрахуйте константи рівноваги реакцій, що протікають у цих елементах, якщо кількість електронів для кожної реакції $z = 1$.
13. Цинковий електрод занурений в 0,1 н розчин цинк(II) сульфату при 298 К. Обчислити, наскільки зміниться електродний потенціал цинку при зміні концентрації до 0,01 н, якщо середні коефіцієнти активності для вказаних концентрацій розчину відповідно дорівнюють 0,20 і 0,48.
14. Стандартні потенціали $\varphi^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})$ і $\varphi^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})$ при 298 К відповідно дорівнюють 0,8540 і 0,7995 В. Обчислити окисно-відновний електродний потенціал

$$\varphi(2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}).$$

15. Обчислити *ЕРС* концентраційного кола при $t = 25^\circ\text{C}$.



16. Для елемента Данієля при 298 К було знайдено, що *ЕРС* елемента дорівнює 1,09337 В і $dE/dT = 0,000429\text{В/К}$.

Визначити зміну ентальпії реакції, що протікає в елементі.

17. Обчислити ΔG^0 , ΔS^0 і ΔH^0 при 293 К для реакції, що протікає в нормальному елементі Вестона, якщо залежність його *ЕРС* від температури виражається рівнянням $E = 1,0183 - 0,0406(T - 293)$.

III. НЕРІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ

- III.1. Загальна характеристика електрохімічних процесів.
- III.2. Електродна поляризація.
- III.3. Дифузійна перенапруга.
- III.4. Електрохімічна перенапруга.
- III.5. Теорія водневої перенапруги.
- III.6. Електроліз. Напруга розкладу.
- III.7. Корозія і захист металів.
- III.8. Хімічні джерела електричної енергії.

III.1. Загальна характеристика електрохімічних процесів

При електролізі й експлуатації електрохімічних джерел струму через електрохімічні системи протікає електричний струм. Якщо в електрохімічному колі протікає електричний струм, то воно знаходиться в нерівноважному стані. Назвемо електродним процесом суму всіх змін, що відбуваються протягом часу на поверхні електроду при потенціалі, який відрізняється від рівноважного.

Всі електродні процеси можна розділити на дві групи: процеси електровідновлення і процеси електроокиснення. Якщо електрони переходять від електрода (катода) до частинок, що містяться в розчині чи розплаві ($Ox + z \bar{e} \rightarrow Red$), то такі процеси називаються процесами електровідновлення. Якщо ж електрони переходять від частинок на електрод, якій називається анодом, то протікає процес електроокиснення ($Red - z \bar{e} \rightarrow Ox$).

Електричний струм, що проходить через межу електрод – іонна система, пов'язаний з протіканням електродного процесу (фарадеївський струм) і зарядкою подвійного шару (струм зарядки). Якщо стан поверхні електроду не змінюється в часі, то величина струму I вимірюється лише швидкістю самого електродного процесу. При таких умовах швидкість електродної реакції може бути безпосередньо виміряна за допомогою приладів, що фіксують струм у колі.

Величина струму I буде визначатися не лише швидкістю електрохімічної реакції, але і величиною поверхні електрода S . Тому для характеристики швидкості електродного процесу використовують густину струму $j = I/S$.

Будь-який електродний процес складається з ряду стадій, причому деякі з них зустрічаються в кожному електродному процесі. До таких стадій відносяться підведення реагуючої речовини до поверхні електрода з об'єму розчину (розплаву) або з об'єму електрода, перенесення заряджених частинок (електронів або іонів) через межу розділу фаз і відведення продуктів реакції в об'єм розчину (розплаву) або в глибину електрода. Першу і третю стадії називають стадіями масоперенесення. Друга стадія називається стадією розряду або іонізації. Крім цих стадій при протіканні електродних реакцій зустрічаються також і інші. Так, в деяких випадках електродні процеси ускладнюються хімічними реакціями в об'ємі розчину або на поверхні електрода, в яких можуть брати участь вихідні речовини або продукт електрохімічної реакції. При електроосажденні металів або виділенні газоподібних продуктів зустрічається стадія утворення нової фази (кристалічних зародків або бульбашок газу). Протягом електрохімічного процесу може відбуватися переміщення частинок по поверхні електрода (поверхнева дифузія) від центрів, на яких відбувається розрядження, до деяких інших, де продукту реакції знаходиться найбільш вигідно. Якщо поверхня електрода несе заряд, протилежний за знаком заряду реагуючої частинки, то необхідно враховувати можливість повільного входження реагуючої частинки у подвійний електричний шар.

При протіканні постійного електричного струму через електрохімічні системи на електродах, як вище відмічалось, виникають електрохімічні реакції, причому співвідношення між кількістю електрики і масами речовин, що прореагували, виражається законами Фарадея.

1 – й закон. Маса m речовини, що піддається хімічному перетворенню під дією електричного струму, пропорційна кількості електрики q , що протікає через дану систему:

$$m = K_e \cdot I \cdot t = K_e \cdot q \quad (\text{III.1})$$

де I – сила струму; t – час; K_e – деякий коефіцієнт пропорційності; q – кількість електрики, що дорівнює добутку сили струму I на час t . Якщо $q = It = 1$, то $m = K_e$, тобто коефіцієнт K_e – маса речовини, що прореагувала внаслідок проходження одиниці кількості електрики. Коефіцієнт пропорційності K_e називається електрохімічним еквівалентом.

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

$$m_1 : m_2 : m_3 = M_{\text{екв},1} : M_{\text{екв},2} : M_{\text{екв},3}$$

З другого закону випливає, що для електрохімічного перетворення 1 моль – екв. будь-якої речовини необхідна однакова кількість електрики F , що називається сталою Фарадея. Вона рівна 96485 Кл/моль – екв. або 26,8 А·год/моль – екв.

Рівняння, що об'єднує обидва закони Фарадея:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{zF}, \quad (\text{III.2})$$

де z – число електронів, що бере участь в електрохімічній реакції.

Закони Фарадея є найзагальнішими і найточнішими кількісними законами електрохімії. Проте здебільшого електрохімічної зміни зазнає менша кількість даної речовини, ніж слід було б сподіватися, виходячи із законів Фарадея. Ці відхилення уявні і виникають за рахунок одночасного протікання побічних електрохімічних процесів, хімічних реакцій, в які вступає продукт, і його втрат.

Щоб врахувати вплив побічних реакцій та інших процесів, введено поняття виходу за струмом $B_{\text{ст}}$. Виходом за струмом називається відношення маси, практично виділеної при електролізі речовини $m_{\text{пр}}$, до тієї маси m_t , яка повинна була б виділитися за законом Фарадея:

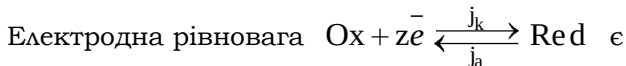
$$B_{\text{ст}} = \frac{m_{\text{пр}}}{m_t} 100\% \quad (\text{III.3})$$

Якщо в рівнянні (III.2) масу речовини, що бере участь в реакції, виразити в молях, то швидкість електрохімічної реакції буде

$$\omega = \frac{dn}{dt} = \frac{M \cdot I}{z \cdot M \cdot F} = \frac{jS}{zF} \quad (\text{III.4})$$

При $S = 1$

$$j = zF\omega \quad (\text{III.5})$$



динамічною, при якій швидкості реакцій електровідновлення (j_k) і електроокиснення (j_a) однакові, звідки:

$$j_k = j_a = j_0 \quad (\text{III.6})$$

де j_0 – густина струму обміну. Ця величина є мірою швидкості обмінного процесу в умовах рівноваги і залежить від природи реакції і концентрації речовин, що беруть у ній участь.

III.2. Електродна поляризація

Протікання струму через розчин завжди супроводжується виникненням між електродами деякої різниці потенціалів, що діє проти ЕРС, яка накладена ззовні. Це явище одержало назву поляризації.

Якщо електрохімічна система є електролізером (електрохімічною ванною), то напруга на ній при даній силі струму буде більша від оборотної ЕРС тієї самої системи $E_{в(і)} > E$, і навпаки, якщо електрохімічна система генерує струм, тобто є хімічним джерелом струму – гальванічним елементом чи акумулятором, то його зовнішня напруга буде менша, ніж оборотна ЕРС $E_{ел(і)} < E$. При накладанні струму потенціал кожного з двох електродів, що входять до електрохімічної системи, змінюється в напрямі, який збільшує напругу на ванні і знижує її на елементі.

Різниця між потенціалом електрода під струмом і його рівноважним потенціалом називається електродною поляризацією.

$$\Delta \epsilon = \epsilon_j - \epsilon_p \quad (\text{III.7})$$

Електродна поляризація є функцією густини струму: чим вище густина струму, тим більше значення поляризації. Якщо потенціал стає більш негативним, поляризацію

називають катодною, якщо більш позитивним – анодною. Вивчення кінетичних закономірностей та характеру електродних реакцій здійснюють на підставі аналізу залежностей $E_l - I$; $\varepsilon - j$; $\lg j - \eta$; $\Delta E - I$, які називаються також поляризаційними кривими.

Будь-який електродний процес є складною гетерогенною реакцією, що складається з ряду послідовних стадій. Це уявлення справедливе і для електрохімічної реакції. Виникнення електродної поляризації пов'язане таким чином безпосередньо з тією стадією, яка визначає швидкість процесу. Якщо відома природа лімітуючої стадії, то замість терміну “поляризація” використовується, як правило, термін “перенапруга”. Якщо найбільш повільною стадією є транспорт реагуючої речовини до електрода або продукту електрохімічної реакції від нього, то перенапруга називається дифузійною (η_d). Коли найбільш повільно протікає розряд або іонізація, виникає електрохімічна перенапруга, яка називається також перенапругою (електронного) переходу (η_e). Гальмування, що відбувається внаслідок фазового перетворення (утворення або руйнування кристалічної решітки, виділення бульбашок газу), або сповільненого протікання хімічної реакції, що передує (або протікає після) електрохімічної стадії, викликає виникнення відповідно фазової (η_f) або реакційної (хімічної) (η_p) перенапруги. Кожний вид перенапруги обумовлений специфічним механізмом її появи і описується власними кінетичними рівняннями. В загальному вигляді електродна поляризація рівна сумі всіх видів перенапруги:

$$\eta = \eta_d + \eta_e + \eta_p + \eta_f \quad (\text{III.8})$$

Проте при конкретних електрохімічних процесах домінуюче значення може мати одна із видів перенапруги, яка і визначає поляризацію процесу в цілому.

Якщо при зміні умов протікання електродного процесу, наприклад, при підвищенні температури, швидкість лімітуючої стадії зростає, то потенціал електрода знижується. Це зниження потенціалу називається деполяризацією.

Значення поляризаційних явищ при практичному використанні нерівноважних електрохімічних систем дуже велике. Потенціали поляризованих електродів визначають

напругу на електролізері і на клеммах хімічного джерела струму, а значить, і енергетичні характеристики електрохімічних систем. При виборі оптимальних умов проведення електрохімічних реакцій необхідно враховувати природу і величину перенапруги, оскільки вони визначають багато характеристик процесу, наприклад, структуру катодних металічних осадів, перехід у продукт домішок і інше. Вияснення природи найбільш сповільненої стадії електродного процесу, встановлення виду перенапруги є головними завданнями електрохімічної кінетики.

III.3. Дифузійна перенапруга

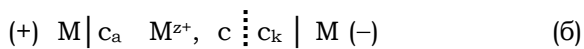
Дифузійною перенапругою η_d , як вже відмічалось вище, називається відхилення потенціалу електрода під струмом від його рівноважного значення, зумовлене сповільненістю стадії транспортування учасників електродної реакції.

Теорію дифузійної перенапруги доцільно розглядати на прикладі системи:



протікання струму через яку веде до виникнення процесів $M^{z+} + z \bar{e} \rightarrow M$ (на катоді), $M \rightarrow M^{z+} + z \bar{e}$ (на аноді) і зміни концентрації іонів M^{z+} в приелектродних шарах електроліту. Ця зміна пов'язана з відставанням швидкості транспортування потенціалвизначаючих речовин від швидкості електродного процесу, що спостерігається до встановлення стаціонарного стану. При пропусканні струму на катоді йде розряд катіонів M^{z+} із незмінною швидкістю ω_K , яка обумовлена заданою густиною струму і їх концентрація біля електрода зменшується. Транспорт катіонів до катоду здійснюється міграцією, швидкість якої u_M в даному електричному колі постійна, і дифузією, швидкість якої u_d на протязі часу змінюється. Спочатку вона буде малою, оскільки різниця між концентрацією іонів в об'ємі електроліту дуже мала. При цьому $u_d \ll \omega_K$. Протягом часу концентрація катіонів біля електрода зменшується (за рахунок електродного процесу), а швидкість дифузії зростає. При досягненні стаціонарного стану швидкість транспортування іонів до

електрода і швидкість їх розряду стають однаковими, проте концентрація їх біля катоду c_k буде меншою, ніж в об'ємі електроліту. Аналогічно можна показати, що при пропусканні струму через систему (а) концентрація M^{z+} біля аноду підвищується в порівнянні з їх концентрацією в об'ємі розчину. Таким чином, під струмом система (а) перейде в новий стан (б), в якому $c_a > c > c_k$:



Перехід до більш високих значень густини струму при досягненні стаціонарного стану в системі буде супроводжуватись зниженням c_k і зростанням c_a . Через те, що при протіканні струму змінюється концентрація потенціалвизначаючих іонів біля електродів, то у відповідності з рівнянням:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{zF} \ln c \quad (III.9)$$

(активність у цьому рівнянні замінена концентрацією) потенціал катода стає більш негативним, а потенціал анода – більш позитивним, ніж рівноважний потенціал. Шар електроліту біля електрода, в якому за рахунок протікання струму концентрація потенціалвизначаючої речовини відрізняється від концентрації його в об'ємі розчину, називається дифузійним і має товщину $10^{-2} - 10^{-3}$ см.

Після того, як встановиться стаціонарний стан, концентрація іонів, що розряджаються в дифузійному шарі, змінюється лінійно і відповідно градієнт концентрації вздовж напрямку дифузії зберігає стале значення. Швидкість катодного процесу ω_k визначається сумою швидкості міграції V_m і швидкості дифузії V_D іонів.

$$\omega_k = V_m + V_D \quad (III.10)$$

А з рівняння (III.5) швидкість катодного процесу буде

$$\omega_k = \frac{j}{zF} \quad (III.11)$$

Швидкість міграції іонів складає деяку частину від швидкості катодного процесу, що відповідає числу перенесення t потенціалвизначаючих іонів:

$$V_m = t_+ \frac{j}{zF} \quad (III.12)$$

Диференційне рівняння дифузії:

$$dm = -Ds \frac{dc}{dx} dt \quad (\text{III.13})$$

при площі електроду, рівній одиниці, можна записати

$$V_D = D \frac{dc}{dx}, \quad (\text{III.14})$$

де D – коефіцієнт дифузії іонів; $\frac{dc}{dx}$ – градієнт концентрації. В застосуванні до процесу дифузії катіонів до катода рівняння (XV.3.6) набуде такого вигляду:

$$V_D = D \frac{c - c_K}{\delta}, \quad (\text{III.15})$$

де δ – товщина дифузійного шару. Підставляючи в рівняння (XV.3.2) значення ω_K , V_M і V_D , отримаємо

$$\frac{j}{zF} = \frac{t_+ \cdot j}{zF} + D \frac{c - c_K}{\delta} \quad (\text{III.16})$$

Звідси концентрація потенціалвизначаючих іонів c_K при густині струму J буде

$$c_K = c - \frac{j\delta}{zFD} (1 - t_+) = c - Kj, \quad (\text{III.17})$$

де

$$K = \frac{\delta}{zFD} (1 - t_+). \quad (\text{III.18})$$

Підстановка значення c_K в (III.9) дає

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{zF} \ln (1 - Kj) \quad (\text{III.19})$$

Величина дифузійної перенапруги катодного процесу впливає з рівнянь (III.19) і (III.9):

$$\eta_K = \varepsilon - \varepsilon_p = \frac{RT}{zF} \ln \left[1 - \frac{Kj}{c} \right] \quad (\text{III.20})$$

Для анодного процесу:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{zF} \ln (1 + Kj), \quad (\text{III.21})$$

$$\eta_a = \frac{RT}{zF} \ln \left[1 + \frac{Kj}{c} \right] \quad (\text{III.22})$$

Аналіз рівнянь (III.20) і (III.22) з урахуванням величин, що позначені через K , показує, що дифузійна перенапруга

зростає зі збільшенням густини струму і з зменшенням загальної концентрації іонів у розчині.

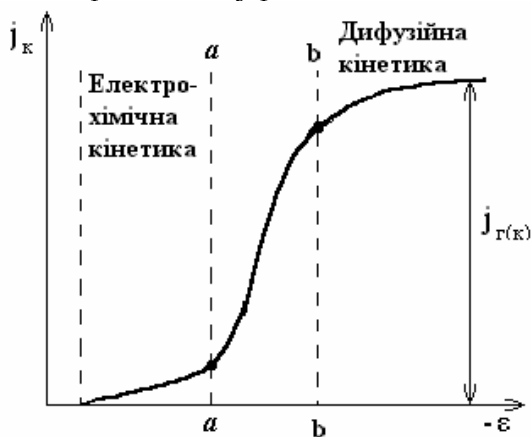


Рис. III.1. Катодна поляризаційна крива, що виражає електрохімічну і дифузійну кінетику.

Розглянемо рис. III.1. На ньому приведена типова крива катодної поляризації, що описує швидкість відновлення катіона в залежності від потенціалу. Лінія **aa** обмежує приблизно область електрохімічної кінетики, де панує звичайна експоненціальна залежність j_k і $-\Delta\epsilon$ (що буде розглянуто далі). Лінія **bb** обмежує область чисто дифузійної кінетики. Між лініями **aa** і **bb** знаходиться область змішаної кінетики, в якій швидкість електродної реакції і швидкість дифузії співмірні. Чисто електрохімічна або чисто дифузійна кінетики мають місце лише в граничних випадках значної нерівності швидкостей цих процесів.

Як видно з цього рисунку, при малих відхиленнях потенціалу від рівноважного процес підкоряється електрохімічній кінетиці. При подальшому підвищенні катодної поляризації швидкість реакції зростає і дифузія починає гальмувати її, оскільки зменшується подача достатнього числа іонів до поверхні електрода в одиницю часу. Це гальмування виявляється все більш сильно в міру збільшення катодної поляризації а, значить, швидкість електродної реакції все більш обмежується дифузією. Внаслідок чого настає умова граничного струму $j_{r(k)}$, коли

швидкість дифузії вже досягла найбільш можливого значення. Тут крива йде паралельно вісі абсцис, що вказує на неможливість змінити швидкість реакції, збільшуючи поляризацію. За цих умов $\frac{dj_K}{d\varepsilon} = 0$.

Таким чином, граничний струм характеризує максимальну швидкість електродного процесу в даних умовах. При $c_K = 0$ з рівняння (III.16) випливає

$$j_r = \frac{zFDc}{\delta} \quad (III.23)$$

Якщо в розчині електроліту поряд з потенціалвизначаючими катіонами у великому надлишку містяться індиферентні солі, іони яких не беруть участі в електродних процесах, але переносять електрику (солі лужних металів, амонію), то міграцією потенціалвизначаючих іонів можна знехтувати. Гранична густина струму в цих умовах називається дифузійною:

$$j_r^D = \frac{zFDc}{\delta} \quad (III.24)$$

Виникнення граничного дифузійного струму спостерігається і тоді, коли в електродній реакції беруть участь неіонізовані молекули, які транспортуються до електроліту дифузією.

Залежність дифузійної перенапруги від густини струму може бути виражена з урахуванням граничної густини струму. Поєднання рівнянь (III.18), (III.20), (III.22) і (III.23) дає

$$\eta_K = \frac{RT}{zF} \ln \left[1 - \frac{j}{j_r} \right], \quad (III.25)$$

$$\eta_a = \frac{RT}{zF} \ln \left[1 + \frac{j}{j_r} \right]. \quad (III.26)$$

Величина граничного струму має важливе практичне значення. Ця величина для конкретних електрохімічних процесів дозволяє визначити умови їх проведення, що забезпечує високий вихід за струмом і необхідну якість продукту. Наприклад, електроліз водних розчинів солей міді, нікелю й інших металів при густині струму нижчої j_r супроводжується утворенням компактних катодних металевих осадів, а при густині струму вище j_r виділення металу – порошкоподібних. У залежності від вимог до якості

продукту вибирають умови електролізу з урахуванням значення j_g . Суттєву роль закони дифузійної кінетики і граничний струм відіграють в полярографії.

Полярографічний метод, що запропонований чеським вченим Гейровським (1922), полягає в проведенні електролізу досліджуваних розчинів в електролітичній ячейці, одним із електродів якої слугує крапельний ртутний електрод. Останній може бути як катодом, так і анодом.

Крапельний ртутний електрод – це скляний капіляр, через який під тиском ртутного стовпа повільно витікає ртуть. Ртутні краплі, що утворюються на кінці капіляра через рівні проміжки часу (зазвичай в межах 0,2-6 с), відриваються від капіляра і падають на дно посудини. Кожна ртутна крапля до моменту її відривання слугує електродом. Допоміжним електродом, зазвичай, застосовують ртутний електрод з великою поверхнею, потенціал якого практично не змінюється при проходженні струму невеликої густини. В досліджуваній розчин додавають достатній надлишок індиферентного електроліта, який забезпечує високу електропровідність розчину. Таким чином, зміна прикладеної зовні різниці потенціалів при виконанні вимірювань буде відповідати зміні крапельного електрода.

При поступовому збільшенні зовнішньої різниці потенціалів на вказаних електродах спочатку весь струм йде на зарядку електрода (подвійного електричного шару), тому сила струму в колі залишається безмежно малою, що вказує на відсутність електрохімічного процесу (рис. III.2).

Після досягнення певної різниці потенціалів (точка **a**) відбувається різке збільшення сили поляризуючого струму, що вказує на початок електрохімічного процесу електровідновлення або електроокиснення. В міру того, як потенціал електрода і сила струму збільшуються, концентрація частинок, що відновлюються або окиснюються біля поверхні, зменшується і настає дифузійна поляризація. В решті-решт, при збільшенні поляризації концентрація частинок біля поверхні електрода падає до нуля і струм досягає свого граничного значення (точка **b**). Таким чином, поляризаційна крива має вигляд своєрідної хвилі. Така крива називається полярографічною кривою або полярограмою.

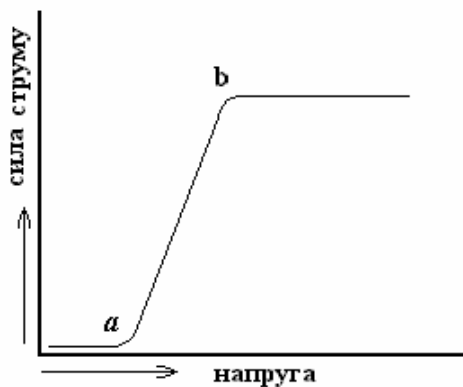


Рис. III.2. Поляризаційна крива

Початок хвилі відповідає початку реакції окиснення або відновлення, а висота хвилі, що визначається величиною граничного струму, характеризує дифузію речовини до електрода. В наслідок того, що швидкість дифузії пропорційна концентрації, висота хвилі безпосередньо зв'язана з концентрацією реагуючих частинок. Це дозволяє використати полярографічний метод для кількісного аналізу складних електролітів. Потенціал, при якому величина струму досягає половини граничного струму дифузії j_r^D , називається потенціалом напівхвилі $\varepsilon_{1/2}$. Величина $\varepsilon_{1/2}$ не залежить від концентрації іонів, що розряджаються, а визначається їх природою і середовищем, в якому протікає електродна реакція. При якісному аналізі розчину за експериментально одержаною полярограмою знаходять потенціали напівхвиль і порівнюють їх із вже відомими значеннями $\varepsilon_{1/2}$ для різних іонів. В основі кількісного полярографічного аналізу лежить лінійна залежність граничного дифузійного струму від концентрації потенціалвизначаючих іонів. Для ртутного крапельного електрода граничний дифузійний струм I_D пов'язаний з концентрацією іонів, що розряджаються, рівнянням Ільковича:

$$I_D = 6,29 \cdot 10^{-3} z F D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c \quad (\text{III.27})$$

де z – заряд іонів; F – стала Фарадея; D – коефіцієнт

дифузії іонів, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m – маса ртуті, що витікає з капіляру електрода за 1с, кг; t – період крапання, с; c – концентрація іонів у розчині, моль/ м^3 .

За рівнянням Ільковича можна визначати число електронів z , що беруть участь в електродній реакції, коефіцієнти дифузії D і концентрації c речовин, робити висновок про природу лімітуючої стадії та розв'язувати інші проблеми, що стосуються електрохімічної кінетики й електрохімічного аналізу.

III.4. Електрохімічна перенапруга

Із вчення про хімічну кінетику відомо, що швидкість найбільш повільної стадії має вирішальний вплив на швидкість процесу в цілому. Тому, якщо швидкість електрохімічної реакції мала в порівнянні з швидкістю дифузії, то загальна швидкість процесу визначається головним чином швидкістю реакції. Тобто, електрохімічна перенапруга виникає тоді, коли найбільш повільною стадією електродного процесу є власне електрохімічна реакція.

Розглянемо основи теорії електрохімічної перенапруги стосовно катодної реакції $\text{Ox} + z \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$. Відомо, що швидкість будь-якої хімічної гетерогенної мономолекулярної реакції ω на межі розділу тверда фаза – рідина, віднесена до одиниці площі, рівна:

$$\omega = k c \text{e}^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}, \quad (\text{III.28})$$

де c – концентрація реагуючої речовини в рідкій фазі, що безпосередньо прилягає до поверхні твердого тіла, k – константа швидкості хімічної реакції, $E_{\text{акт}}$ – енергія активації.

Швидкість електродної реакції зручно виражати через густину струму. Тоді рівняння (III.28) можна записати у вигляді:

$$j_{\text{к}} = -k_1^1 \cdot c_{\text{Ок}} \cdot \text{e}^{-\frac{E_{\text{акт,к}}}{RT}} \quad (\text{III.29})$$

$$j_a = k_2^1 \cdot c_{\text{Red}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт,а}}}{RT}}, \quad (\text{III.30})$$

де j_k і j_a – катодна і анодна густини струму, $E_{\text{акт,к}}$ і $E_{\text{акт,а}}$ – енергії активації катодної і анодної реакцій. (Знак “мінус” перед правою частиною рівняння (III.29) необхідний, щоб одержати негативне значення катодного струму).

В момент рівноваги швидкості катодного і анодного процесів однакові і тоді:

$$j_k = j_a = j_0 \quad (\text{III.31})$$

де j_0 – густина струму обміну. Якщо з допомогою зовнішнього джерела електричної енергії змінити величину потенціалу на η , зробивши його більш негативним, то швидкість катодного процесу буде перевищувати швидкість анодного процесу. Прискоренню прямої реакції сприяє деяка частина α загальної енергії електричного поля $zF\eta$, а сповільненню зворотної – друга частина енергії поля $(1 - \alpha)$. Величина α називається коефіцієнтом перенесення і його значення змінюється від 0 до 1.

Для електрохімічних реакцій характерна залежність енергії активації від потенціалу:

$$E_{\text{акт,к}} = E_0 + \alpha zF\eta_k, \quad E_{\text{акт,а}} = E_0 - (1 - \alpha)zF\eta_a \quad (\text{III.32})$$

де E_0 – частина енергії активації процесу, що не залежить від потенціалу; $\alpha zF\eta$ і $(1 - \alpha)zF\eta$ – частина енергії активації, що залежить від потенціалу.

Підставляючи рівняння (III.32) в рівняння (III.29) і (III.30), отримаємо:

$$j_k = -k_1^1 c_{\text{Ox}} \cdot e^{-\frac{E_0 + \alpha zF\eta_k}{RT}} = -k_1 c_{\text{Ox}} \cdot e^{-\frac{\alpha zF\eta_k}{RT}}, \quad (\text{III.33})$$

$$j_a = k_2^1 c_{\text{Red}} \cdot e^{-\frac{E_0 - (1 - \alpha)zF\eta_a}{RT}} = k_2 c_{\text{Red}} \cdot e^{-\frac{(1 - \alpha)zF\eta_a}{RT}}, \quad (\text{III.34})$$

де $k_1 = k_1^1 \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}$, $k_2 = k_2^1 \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}$.

З рівнянь (III.33) і (III.34) випливає, що швидкість катодної реакції j_k зростає при зміщенні потенціалу в негативну сторону значень, а анодний j_a – в позитивну сторону.

В рівняннях (III.33) і (III.34) k_1 і k_2 відповідають катодній і анодній густині струму при рівновазі. А при

рівновазі катодний і анодний струми рівні і визначають струм обміну. Skorиставшись цим, рівняння (III.33) і (III.34) можна записати так:

$$j_K = j_0 \cdot e^{\frac{\alpha z F \eta_K}{RT}}, \quad (III.35)$$

$$j_a = j_0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha) z F \eta_a}{RT}} \quad (III.36)$$

З рівняння (III.35) і (III.36) випливає, що швидкість електродної реакції при всіх інших рівних умовах (рівній перенапрузі, рівних коефіцієнтів перенесення, рівній температурі) тим більша, чим більший струм обміну j_0 . Сумарна швидкість катодної реакції рівна

$$j = j_K - j_a = j_0 \cdot e^{\frac{\alpha z F \eta_K}{RT}} - j_0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha) z F \eta_a}{RT}} = j_0 \left(e^{\frac{\alpha z F \eta_K}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) z F \eta_a}{RT}} \right) \quad (III.37)$$

У момент рівноваги $j_K = j_a$ і $j = 0$.

В області малих значень густини струму і перенапруги електрохімічна система незначно відхилена від рівноважного стану і $zF\eta < RT$. Тому з рівняння (III.37) після перетворення і спрощення отримуємо

$$\eta = -\frac{RT}{zF} \cdot \frac{j}{j_0} \quad (III.38)$$

З цього рівняння виходить, що перенапруга при даній густині струму тим менша, чим більша густина струму обміну.

Якщо через електрохімічну систему проходить значний струм і вона суттєво відхиляється від рівноважного стану, то швидкість прямої реакції набагато більша швидкості зворотної і останньою можна знехтувати. Рівняння (III.37) набуває вигляду:

$$j = j_0 e^{-\alpha z F \eta_K / RT}, \quad (III.39)$$

звідки отримуємо залежність електрохімічної перенапруги від густини струму:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha z F} \ln j_0 - \frac{RT}{\alpha z F} \ln j \quad (III.40)$$

Густина струму обміну j_0 і коефіцієнт переносу є кінетичними параметрами реакції, що супроводжується електрохімічною перенапругою. Струм обміну визначається природою електрохімічної реакції, складом розчину і температурою. Коефіцієнт переносу α для ряду електрохімічних реакцій близький до 0,5. Якщо в рівнянні (III.40) позначити

$$\frac{2,3RT}{\alpha ZF} \lg j_0 = a \quad (\text{III.41})$$

і

$$-\frac{2,3RT}{\alpha zF} = b, \quad (\text{III.42})$$

то його можна подати в такому вигляді:

$$\eta = a + b \lg j. \quad (\text{III.43})$$

Аналогічне рівняння було одержане Тафелем (1905) при експериментальному вивченні перенапруги при виділенні водню. Тому рівняння (III.43) називають рівнянням Тафеля, а константи a і b тафелівськими сталими.

Графічну залежність електрохімічної перенапруги від густини струму зручно виражати поляризаційними кривими в напівлогарифмічних координатах (рис. III.3). В області значних перенапруг у відповідності з рівнянням (III.43) на кривій є прямолінійна ділянка аб, яка дає можливість визначити тафелівські сталі. На одержаній експериментально поляризаційній кривій стала a відповідає перенапрузі при $j = 1$ ($\lg j = 0$), а b – тангенсу кута θ нахилу прямолінійної ділянки аб. За одержаними значеннями a і b можна розрахувати кінетичні параметри електрохімічної реакції – струм обміну j_0 і коефіцієнт переносу α .

У кінетиці перебігу стадії переносу заряду, сповільненість якої є безпосередньою причиною виникнення електрохімічної перенапруги, особливу роль повинна відігравати будова подвійного електричного шару на межі поділу двох фаз.

Справді, якщо інші стадії електродного процесу – транспортування частинок і гомогенне хімічне перетворення відбувається хоч і поблизу межі поділу електрод–електроліт, але далеко за межами подвійного шару, то власне електрохімічний акт розігрується всередині цього шару. Тому

розподіл потенціалу в подвійному шарі і положення в ньому частинок, які реагують, повинні істотно впливати і на величину електрохімічного акту, і на величину електрохімічної перенапруги. Тому при розрахунку перенапруги необхідно

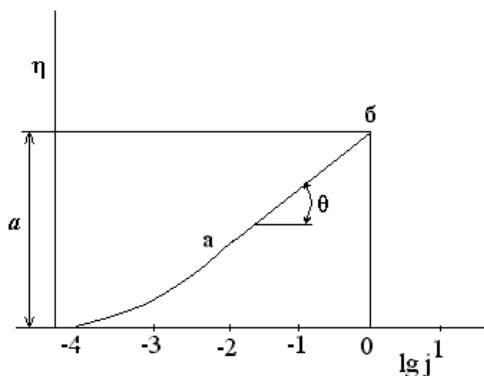


Рис. III.3. Залежність електрохімічної перенапруги від логарифма густини струму.

враховувати не величину електродного потенціалу ε і концентрацію реагуючих речовин в об'ємі електроліту, а спад потенціалу і концентрацію реагуючих іонів у щільній частині подвійного електричного шару. Тоді в рівняння (III.40) вводиться додатковий член, що містить Ψ_1 потенціал:

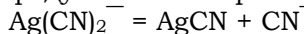
$$\eta = \frac{RT}{\alpha z F} \cdot \ln j_0 + \frac{1-\alpha}{\alpha} \Psi_1 - \frac{RT}{\alpha z F} \ln j \quad (\text{III.44})$$

Оскільки Ψ_1 -потенціал змінюється в залежності від загальної концентрації розчину електроліту або від присутності в ньому поверхнево активних речовин, рівняння (III.44) відбиває вплив розчину на перенапругу.

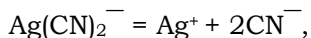
Існують, як уже відзначалося вище, й інші види перенапруги: реакційна, фазова.

Реакційна перенапруга викликана сповільненням стадії хімічної реакції, що передуює електрохімічній стадії або послідовно їй. Наприклад, якщо катодне виділення срібла здійснюється не з розчину її простої солі, а з розчину його комплексної сполуки, наприклад ціаніду, то електродний процес буде складнішим. Можна передбачити, що виділенню

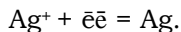
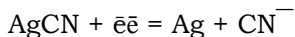
металевого срібла передують хімічні реакції:



або



а потім



Прикладом послідууючої хімічної реакції може слугувати електрохімічне виділення водню. Внаслідок розряду іонів H_3O^+ утворюються атоми водню, які потім беруть участь в реакції молізації $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$.

Розрахунок перенапруги η_p залежить від того, в якій із стадій, попередній чи послідууючій, спостерігається найбільше гальмування. Якщо найбільш повільною є остання, то залежність перенапруги від густоти струму j виразиться рівнянням:

$$\eta_p = - \frac{RT}{\nu z F} \ln \left[1 + \frac{j}{j_0} \right], \quad (\text{III.45})$$

де ν – порядок реакції.

Фазова перенапруга обумовлена гальмуванням на стадії фазових перетворень в умовах електродної реакції (утворення газів, твердих і рідких металів, оксидів тощо). Розглянемо, як приклад, кристалізацію. Атоми металів, що утворюються при розряді катіонів, спочатку знаходяться в адсорбованому стані на поверхні катода (вони називаються ад-атомами). Перенапруга викликається гальмуванням на стадії входження ад-атомів у кристалічну решітку. Згідно з Фольмером, процес електрокристалізації іде в дві стадії: виникнення центрів кристалізації (кристалічних зародків) і їх ріст. Центр кристалізації – ущільнення атомів, навколо якого розпочинається ріст кристалів. Розрізняють двомірні (товщина в один атом) і три мірні (товщиною більше одного атома) зародки.

Ад-атоми в процесі електрокристалізації беруть участь або в утворенні кристалічних зародків, або в їх рості. При цьому атоми повинні прийняти орієнтовне положення в кристалічній решітці. Гальмування на цій стадії електродного процесу супроводжується виникненням перенапруги. Загальна кристалізаційна перенапруга складається з

перенапруги, що відповідає утворенню двомірних (η_1) і тримірних (η_2) зародків і приєднання ад-атомів до кристалічної решітки (η_3):

$$\eta_{\text{ор}} = \eta_1 + \eta_2 + \eta_3. \quad (\text{III.46})$$

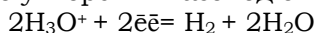
Перевага тієї чи іншої складової визначається природою металу, що осаджується, умовами електролізу і часом формування осадка.

III.5. Теорія водневої перенапруги

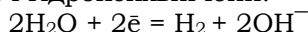
Реакція катодного виділення водню—одна з найбільш розповсюджених реакцій. Вона є основною реакцією при електролітичному виділенні водню, допоміжною при виробництві багатьох речовин, що утворюються на аноді, в тому числі при виробництві хлору, побічною реакцією значної кількості катодних процесів, зокрема в гідроелектрометалургії. Вона відіграє значну роль при корозії металів. Характерна особливість цієї реакції—можливість протікання в будь-якому водному розчині, без додавання спеціальних реагентів.

Таким чином, у зв'язку з великим практичним значенням реакції виділення водню її, вивчили найбільш детально.

Електролітичне виділення водню з кислих і лужних розчинів відбувається різними шляхами. Джерелом водню в кислих розчинах є гідроксонієві іони, розрядження яких на катоді приводить до утворення газоподібного водню:



У лужних розчинах, гадають, що електрони приєднуються безпосередньо до молекул води з наступним розпадом на водень і гідроксильні іони:



Виділення водню супроводжується значною перенапругою, яка залежить від природи електрода, складу розчину і умов електролізу. В першу чергу слід відмітити вплив на перенапругу густини струму, що виражається емпіричною формулою Тафеля:

$$\eta = a + b \lg j, \quad (\text{III.47})$$

яка співпадає з теоретичним рівнянням (III.43).

Формула Тафеля відбиває також вплив матеріалу електрода на перенапруту, оскільки сталі a і b неоднакові для різних матеріалів.

Значення сталих a і b у формулі Тафеля для електролітичного виділення водню з кислих розчинів на деяких металах при 298 К наведені нижче:

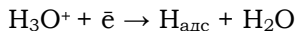
Метал	Pt	Pd	Au	Co	Ni	Cu	Ag	Sn	Zn	Hg	Pb
a	0,1	0,24	0,40	0,62	0,63	0,87	0,95	1,20	1,24	1,41	1,54
b	0,03	0,03	0,12	0,14	0,11	0,12	0,10	0,13	0,12	0,11	0,11

Величина a , як вже відмічалось вище, відповідає перенапрузі на даному металі при $j = 1 \text{ А/см}^2$. Для Pt, Pd величина a , відповідно, і перенапряга відносно невеликі; в той же час можна виділити групу металів з високим значенням a і перенапрягою (Sn, Zn, Hg, Pb). Коефіцієнт b при переході від одного металу до іншого змінюється мало і в середньому складає 0,11–0,12. Стан поверхні металу суттєво впливає на величину перенапряги водню. Перенапряга цього процесу на жорсткуватій поверхні нижча, ніж на полірованій. З підвищенням температури перенапряга падає, при цьому температурний коефіцієнт залежить від природи металу: для металів з низькою перенапрягою він складає 1–2 мВ/К, для металів з високою перенапрягою –2–4 мВ/К.

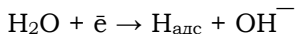
Розряд іонів гідроксонію, що приводить до виділення молекулярного водню, здавалось би, є найпростішою електродною реакцією, але і вона виявляється досить складною, оскільки включає ряд послідовних стадій:

1) транспорт H_3O^+ чи H_2O з об'єму електроліту до електрода;

2) приєднання електрона (розряд), внаслідок якого утворюються атоми водню, що адсорбуються на поверхні електрода

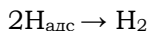


або

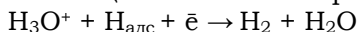


3) видалення адсорбованих атомів водню з поверхні електрода. Для здійснення цієї стадії можливі різні шляхи:

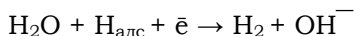
а) рекомбінація атомів у молекулу з одночасною десорбцією, причому метал електрода відіграє роль каталізатора:



б) електрохімічна десорбція – видалення адсорбованих атомів з поверхні електрода відбувається внаслідок протікання на цих атомах електрохімічної реакції:



або



в) емісія–випаровування з поверхні електрода адсорбованих атомів у вигляді вільних з подальшою їх рекомбінацією в молекулу $\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}$ і $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$. Всі три механізми видалення адсорбованого водню здійснюються одночасно, проте в конкретних умовах один з них відіграє вирішальну роль;

4) перехід у газову фазу молекул водню, що утворились на межі електрод–електроліт.

Із чотирьох стадій електродного процесу одна є лімітуючою. Яка саме? Різні теорії відповідають на запитання по-різному.

В даний час найбільше визнання отримала теорія сповільненого розряду, згідно з якою лімітуючою стадією є стадія приєднання електрона до реагуючої частинки. Основні положення і кінетичні рівняння цієї теорії співпадають з теорією електрохімічної перенапруги, що розглянута вище. В застосуванні до електродної реакції $\text{H}_3\text{O}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ рівняння для перенапруги має вигляд:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln J_0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln J \quad (\text{III.48})$$

Для даної реакції величина густини струму обміну залежить від природи металу, на якому вона протікає. Значить, перший член рівняння (III.48) у відповідності з емпіричною формулою Тафеля визначається природою катода. Для реакції виділення водню коефіцієнт перенесення $\alpha = 0,5$. При цьому розрахований коефіцієнт b при 298 К рівний 0,118. Достатньо задовільне співвідношення цієї величини з дослідними значеннями для багатьох металів свідчить про справедливості теорії сповільненого розряду. Іноді доцільно розглядати в ролі лімітуючої інші стадії процесу

виділення водню. В даний час передбачається, що для Hg, Tl, Pb, Zn, Sn, Cd і інших перенапруга визначається стадією розряду, що протікає повільно. Видалення адсорбованого водню при цьому відбувається за рахунок швидкої стадії електрохімічної десорбції. На металах групи платини і , можливо, заліза найбільш повільною стадією є рекомбінація атомів водню в молекулу. В цьому випадку перенапруга відповідає реакційній перенапрузі і описується рівнянням (III.45).

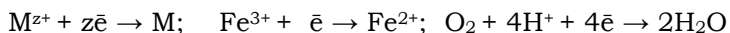
Виникнення перенапруги є загальним явищем для електрохімічних процесів, оскільки значні перенапруги виникають при електролітичному виділенні не лише водню, але й інших газів.

Як теоретично, так і практично велику зацікавленість має процес електрохімічного виділення кисню. Цей процес внаслідок високої хімічної активності кисню ускладнюється утворенням на металах різних оксидів навіть на платині, тому виділення газоподібного кисню відбувається на окисненій поверхні. Те, що до цих пір немає достатньо обґрунтованої теорії кисневої перенапруги, пояснюється, мабуть, головним чином складністю виділення кисню.

III.6. Електроліз. Напруга розкладу

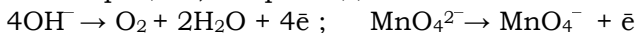
Електролізом називають окиснення – відновлення речовин електричним струмом. Ці процеси підкоряються законам Фарадея, про що згадувалось вище. Шляхом електролізу вдається провести процеси, самовільне протікання яких згідно з законами термодинаміки неможливе. Наприклад, розклад 1 моля HCl на елементи супроводжується зростанням енергії Гіббса, рівним 131,26 кДж. Однак, під дією електричного струму цей процес легко може бути здійснений.

При електролізі на негативно зарядженому електроді (катоді) йдуть процеси відновлення, наприклад:



На позитивно зарядженому електроді (аноді) проходять реакції окиснення, характер яких залежить від того, чи здатний розчинятися металевий анод у конкретних

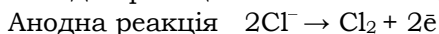
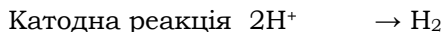
умовах електролізу чи він знаходиться в інертному (пасивному) стані. Для розглядуваного анода типова реакція $M \rightarrow M^{z+} + ze$, для інертного – розряд аніонів і інші окислювальні процеси, наприклад:



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

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

1. Електроліз, що супроводжується хімічним розкладом електроліта. Наприклад, при електролізі розчину соляної кислоти з використанням інертного аноду йде її розклад:

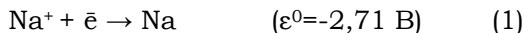


Загальна реакція в електролізері $2HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$

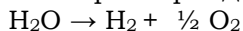
2. Електроліз, при якому відбувається хімічний розклад розчинника. При електролізі водних розчинів сильних основ (наприклад, $NaOH$) з інертним анодом на останньому йде реакція:



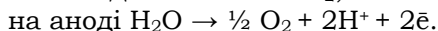
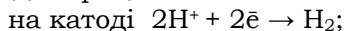
Можна передбачити, що в розчині $NaOH$ можливі такі реакції:



На катодах з різних металів (окрім ртуті) протікає реакція (2), оскільки їй відповідає більш низький катодний потенціал. Таким чином, в електролізері йде розклад води:



При електролізі розчинів кисневмісних кислот також відбувається розклад води. Наприклад, при електролізі H_2SO_4 протікають електродні процеси:



Для розряду SO_4^{2-} з наступним розкладом радикалу SO_4 , що супроводжується виділенням кисню, вимагається значно більш високий анодний потенціал, ніж для реакції анодного окиснення води.

3. При електролізі розчинів солей ряду металів (Zn, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, Cu, Ag, Au) з розчинними анодами з тих же металів електродні реакції оборотні. Наприклад, при електролізі розчину CuSO_4 з мідними електродами на аноді йде реакція $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$, а на катоді $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$. Якщо значення анодного і катодного виходів за струмом однакові, то хімічного розкладу електроліту не відбудеться. В процесі електролізу змінюється його вміст біля електродів.

Для здійснення електролізу до ванни необхідно прикласти напругу

$$E_{\text{ел}} = \varepsilon_a - \varepsilon_k + \sum E, \quad (\text{III.49})$$

де ε_a і ε_k – потенціали аноду і катоду; $\sum E$ – спад напруги на подоланні омичного опору електроліту, електродів, контактів.

Різниця потенціалів ε_a і ε_k поляризованих електродів називається напругою розкладу електроліту. Напруга розкладу не може бути меншою, ніж ЕРС гальванічного елемента, що відповідає оборотній реакції. В табл. 1 наведені $E_{\text{розк}}$ деяких електролітів.

Таблиця 1

Напруги розкладу $E_{\text{розк}}$, (В) деяких електролітів

($c = 1$ моль-екв/л)

Електроліт	$E_{\text{розк}}$	Електроліт	$E_{\text{розк}}$	Електроліт	$E_{\text{розк}}$
ZnSO_4	2,30	HNO_3	1,69	HCl	1,31
Na_2SO_4	2,21	NaOH	1,69	HBr	0,94
NaNO_3	2,15	H_2SO_4	1,67	AgNO_3	0,70
H_3PO_4	1,70	KOH	1,67	HJ	0,52

Ці дані показують, зокрема, що різні електроліти, при електролізі розчинів яких кінцевий результат процесу виявляється однаковим, володіють рівними напругами розкладу. Так, при електролізі водних розчинів H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , NaOH , KOH відбувається розклад лише води з виділенням на катоді водню, а на аноді – кисню. Напруга розкладу всіх цих електролітів близька до 1,70 В. Здавалось би, вона повинна відповідати ЕРС ланцюга:



Проте для цього ланцюга ЕРС рівна 1,07 В, а знайдена напруга розкладу більша на 0,63 В. І в інших

випадках при електролізі нерідко буває необхідно застосовувати різницю потенціалів більш, ніж ЕРС оборотного ланцюга. Це явище називають перенапругою при електролізі.

Визначають не лише напругу розкладу в цілому, але і відповідні складові її для кожного з електролітів зокрема. Ці складові називають потенціалами виділення або потенціалами розчинення. Потенціал виділення (або розчинення), мабуть, не може бути меншим потенціалу цього електрода при рівноважному процесі в гальванічному елементі. При відсутності побічних процесів він може бути рівним цьому потенціалу, але в більшості випадків він дещо більший за нього. Це явище називають перенапругою на електродах.

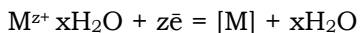
Дослідним шляхом встановлено, що потенціали виділення металів (Ag, Zn і ін.), щонайменше при не дуже великих густинах струму, значною мірою рівні або майже рівні їх електродним потенціалам для розчинів даної концентрації, тобто перенапруги для них незначні. Наприклад, потенціал виділення для Cd з розчину CdSO_4 ($c = 1 \text{ моль-екв/л}$) рівний 0,42 В, що співпадає з його рівноважним електродним потенціалом у такому розчині. Однак, для деяких металів при значній швидкості виділення перенапруга досить велика. Так, у заліза при виділенні його з розчину такої ж концентрації при кімнатній температурі вона рівна 0,24 В, для нікелю 0,23 В, для кобальту 0,28 В, але швидко зменшується з підвищенням температури.

Потенціали виділення газів навіть при малих густинах струму можуть бути значно більшими, ніж їх електродні потенціали, а величина перенапруги значно залежить від матеріалу електрода, стану його поверхні та ряду інших факторів.

Електролітичне виділення металів має широке застосування в металургії для рафінування металів і їх виділення з розчинів, для отримання металевих порошків і гальванічних покриттів тощо. Електрохімічні реакції, за виключенням найпростіших реакцій електровідновлення і електроокиснення (утворенням металевої фази або електролітичне розчинення), є надзвичайно складними. Тому і не дивно, що і сьогодні кінетика електроосадження металів

вивчена недостатньо. Умови електролізу, що визначають характер кристалізації, мають вирішальний вплив на властивості металу, що виділяється; їх компактність, захисні властивості, міцність щеплення з основним металом, твердість, блиск тощо. В залежності від складу електроліту, густини струму, температури електроліту, характеру його циркуляції можуть утворюватись щільні компактні шари металу (осадки), металеві або блискучі, рихлі губчасті осадки, дендрити, порошкоподібні осадки. При електрохімічному осадженні металів у гідроелектрометалургії і гальванотехніці завдання полягає в одержанні компактних, щільних металевих осадків. Для завдань металоцераміки прагнуть одержати порошкоподібні металічні осадки.

Електролітичне виділення металів найчастіше здійснюється з розчинів їхніх простих солей – сульфатів, хлоридів або нітратів. Сумарною катодною реакцією в цьому випадку буде розрядження гідратованих металевих іонів з їх наступним переходом у кристалічну решітку утворюваного на катоді осаду:



Процес електрокристалізації металів, не дивлячись на свою специфічність, відбувається в основному за законами, які є загальними для процесу утворення кристалів при конденсації пари або виділення твердої фази з розчину. Формування кристалів пов'язане з двома стадіями, що протікають послідовно: утворення кристалічного зародка в середині гомогенної фази (газу, розчину) або на поверхні твердої фази її наступним ростом.

Пересичений пар, пересичений розчин, переохолоджена рідина є метастабільними фазами. Перехід із метастабільного стану в стабільний, що супроводжується зменшенням енергії Гіббса, завжди самочинний процес, за виключенням стадії утворення кристалічних зародків. Зміна енергії Гіббса ΔG , що викликається появою нової фази з радіусом r , рівна:

$$\Delta G = v \frac{\gamma}{M} (\mu_2 - \mu_1) + \sigma \cdot S, \quad (III.50)$$

де v - об'єм зародку, γ - його густина, M - молярна маса, μ_1 і μ_2 - хімічні потенціали речовини у відповідному

середовищі і в новій фазі, σ -поверхневий натяг на межі фаз, S – величина поверхні зародка.

Якщо температура системи вища температури фазового переходу (наприклад, температура плавлення), то $\mu_2 > \mu_1$, і величина $\Delta G > 0$ при будь-яких розмірах зародка. Самовільне утворення зародку в цьому випадку не відбувається. Якщо вихідна фаза пересичена (або переохолоджена), то $\mu_2 < \mu_1$ і ΔG проходить через максимум при деякому критичному розмірі зародка, після якого при подальшому збільшенні його розміру відбувається різке зменшення ΔG . Отже, для утворення нової фази система повинна долати потенціальний бар'єр, який тим вищий, чим більший поверхневий натяг на межі двох фаз.

Зародок нової фази (кристалу чи краплі), що має критичні розміри, знаходиться в стані нестійкої рівноваги. Якщо його розміри дещо зменшаться, то за цим відбудеться подальше самовільне зменшення розміру зародка аж до зникнення. Якщо ж зародок дещо збільшиться, то він буде самовільно рости, оскільки його ріст також веде до зменшення вільної енергії. Радіус рівноважного зародку нової фази r (при його сферичній формі) може бути знайдений за рівнянням Кельвіна:

$$RT \ln \frac{c}{c_s} = 2\sigma v / r, \quad (\text{III.51})$$

де c і c_s -концентрації пересиченої і насиченої пари, v – молярний об'єм.

При електролізі в залежності від природи металу, складу електроліту, температури ріст кристала з вимірюваною швидкістю вимагає більшого або меншого зміщення потенціалу по відношенню до рівноважного. Рівняння (III.51) в застосуванні до електрокристалізації металу можна записати у вигляді:

$$\mu_1 - \mu_2 = RT \ln \frac{c}{c_s} = zF\eta = 2 \frac{\sigma_i v}{h_i}, \quad (\text{III.52})$$

де σ_i -поверхневий натяг її грані, h_i -віддаль від точки всередині кристалічного зародку до грані, що задовольняє умові:

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_i}{h_i} = \text{const} . \quad (\text{III.53})$$

Рівності (III.52) визначають залежність між розмірами кристалічного зародка і величиною поляризації η . З (III.52) видно, що поляризація при електрокристалізації пропорційна логарифму степеню пересичення. З чого виходить, що розміри кристалічного зародка тим менші, чим більша поляризація. Роль ефективної концентрації s при електрокристалізації відіграє густина струму.

При електролізі розчинів простих солей характер катодних осадів і величина електродної поляризації визначаються насамперед природою металу, що виділяється (табл.2).

Таблиця 2

Класифікація металів за значенням металевої
перенапруги при їх виділенні з розчинів простих солей

№ групи	Метали	Перенапруга, В	Струм обміну, А _{ЧМ} ⁻²	Середні розміри зерен осаду, М
I	Hg, Ag, Tl, Pb, Cd, Sn	$0 - n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^3 - n \cdot 10$	$\geq 10^{-5}$
II	Bi, Cu, Zn	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10 \cdot n \cdot 10^{-1}$	$10^{-5} - 10^{-6}$
III	Co, Fe, Ni	$n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$	$\leq 10^{-7}$

Як видно з табл. 2 до першої групи належать метали, що виділяються з водних розчинів або зовсім без перенапруги (ртуть), або з дуже малою перенапругою, яка не перевищує при звичайних густинах струму тисячних часток вольт (Ag, Tl, Pb, Cd, Sn). У цій групі металів (крім ртуті) найбільш чітко виявляється несталість потенціалу в часі, складний характер росту катодного осаду та інші особливості, властиві процесу катодного виділення металів. При промислових густинах струму ці метали дають грубі осад. Струми обміну в металах цієї групи дуже великі. Наприклад, струм обміну між металевою ртуттю і розчином

її нітрату перевищує $10^3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, а між сріблом і розчином нітрату срібла досягає $10^2 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$.

Бісмут, мідь, цинк становлять другу, проміжну, групу. Для неї характерна металева перенапруга порядку кількох десятків мілівольт, утворення тонших осадів і менші ніж у металів попередньої групи, струми обміну. Для міді, наприклад, струм обміну в контакті з розчином сульфату міді близький до $10^{-1} \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$.

Найбільшу металеву перенапругу мають метали третьої групи, в яких вона досягає кількох десятих часток вольт. Ці метали виділяються на катоді у вигляді щільних тонкокристалічних осадів. Струми обміну в них малі – для заліза і нікелю в розчинах їхніх сульфатів становлять відповідно 10^{-4} і $10^{-5} \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$.

Є група металів – молібден, вольфрам, титан, тантал і ніобій – які взагалі не вдається виділити з водних розчинів у чистому вигляді. Вони виділяються лише у вигляді оксидів, гідроксидів або дуже тонких (до 0,3 мкм) металевих плівок.

Експериментальне дослідження кінетики катодного виділення металів – складне завдання, пов'язане з деякими специфічними особливостями цього процесу. В ході електролізу поверхня катода не стала, а безперервно змінюється внаслідок осадження металу. Характер зростання осаду істотно залежить від природи металу та умов електролізу. Особливо важливо, щоб кристали, що утворюються на поверхні, яка покривається, росли злито і компактно, а не у вигляді одиничних острівців, що, зазвичай, вироджуються в голки або дендрити, або у вигляді хаотичного губчатого утворення кристалів (мікордендритів). При нормальному зростанні осаду відбувається зрошування дрібних груп кристалів, утворюються конгломерати кристалів. Групи кристалів розповсюджуються і вздовж поверхні, зрошуючись вони утворюють суцільний осадок.

Характер осаду і умови його формування в часі при сталій силі струму (або при заданому потенціалі) залежать не лише від природи металу, а й від складу розчину та наявних у ньому домішок. Домішки поверхнево – активних речовин, а також різних окиснювачів (наприклад, розчиненого кисню) впливають на кінетику електровиділення металів. Залежно

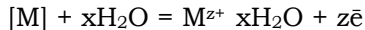
від ступеня чистоти розчину й природи домішок можуть змінюватись характер росту кристалів, кількість центрів кристалізації, що виникають за одиницю часу на одиниці поверхні катода, значення поляризації при даній густині струму, характер її зміни з часом тощо. У тих випадках, коли катодний вихід металу менший від одиниці (електронегативні метали, високі густини струму), виникають ускладнення, пов'язані зі зміною (звичайно підвищенням) рН прикатодного шару внаслідок видалення водню. Підлужнювання розчину поблизу катода сприяє процесам гідролізу солей металу з утворенням його основних солей і гідроксидів, які можуть впливати на хід електроосадження і включатися в катодний процес.

Катодний процес виділення металів не може протікати без паралельного протікання анодного процесу. Характер протікання анодних процесів відіграє суттєву, а в ряді випадків вирішальну роль, в гідроелектрометалургії, гальваностегії, електросинтезі органічних і неорганічних сполук, корозії металів.

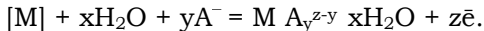
Процеси анодного розчинення металів у більшості випадків є більш складними, ніж простий електрохімічний перехід іона металу з кристалічної решітки в розчин. Для розчинення вимагається не лише сольватація іона, але в ряді випадків також попередня хімічна адсорбція аніонів (Cl^- , OH^-) із розчину з утворенням перехідного, а потім стійкого комплексу. Для розчинення металу необхідно, щоб його потенціал (потенціал розряду) був більш позитивним, ніж рівноважний ε^0 . При цьому величина поляризації рівна:

$$\eta = \varepsilon_i - \varepsilon^0. \quad (\text{III.54})$$

Анодне розчинення металу з переходом його в розчин у вигляді простих гідратованих (або у вигляді комплексних) іонів багато в чому є оберненням процесу катодного виділення металів. Анодний процес починається з руйнування кристалічної решітки й закінчується утворенням іонів металу в розчині. Замість стадії формування кристалічної решітки з'являються стадії її руйнування, замість розряду іонів – іонізація атомів металу тощо. Загальну реакцію анодного розчинення металу, якщо утворюються прості гідратовані іони, можна записати у вигляді рівняння:



або, якщо утворюються комплексні гідратовані іони металу,



Характер анодної поведінки металів залежить від багатьох факторів. Метал, що розчиняється під дією анодної поляризації, при зміні умов може втратити цю здатність і перетворитися в нерозчинний анод. Таке перетворення розчиненого анода в нерозчинний є окремим випадком пасивності металів.

Переведення металу в пасивний стан досягається не лише при дії відповідних окиснювачів (прикладом чого є пасивація заліза концентрованим розчином азотної кислоти), а й іншими способами, зокрема анодною поляризацією. Найвиразніше це явище виявляється на потенціостатичних кривих потенціал анода – густина струму i - ϵ (рис. III.4).

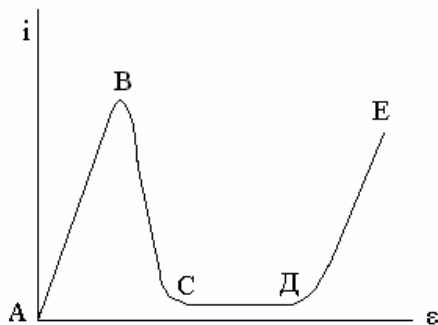


Рис. III.4. Анодна поляризаційна крива для металу, що здатний пасивуватись.

Спочатку зі зростанням анодного потенціалу зростає густина анодного струму (ділянка АВ) і швидкість розчинення металу. Таку залежність можна спостерігати до тих пір, доки не буде досягнутий потенціал утворення оксиду, наприклад, за реакцією:



Плівка оксидів, що утворюється створює перешкоду для переходу іонів металу в розчин. Швидкість розчинення металу різко падає (відрізок ВС), виникає пасивація металу.

Далі відмічається область стійкої пасивації, що характеризується незалежністю густини струму від потенціалу (відрізок СД). Ділянка потенціостатичної поляризаційної кривої, що сполучає область активного стану з областю пасивності, називається пасивною областю. Нарешті, при деякому значенні потенціалу (точка Д) відбувається підвищення густини струму, що пов'язане зі збільшенням швидкості розчинення. Ця зона потенціалів називається областю перепасивації, або транспасивації. Для неї характерне розчинення металу у вигляді іонів вищої валентності, ніж при його розчиненні в активному стані. Отже при зміні потенціалу в бік більш позитивних значень метал послідовно проходить через активний, перехідний (або перед- пасивний), пасивний і транспасивний стани. Зміщуючи потенціал від позитивних значень до негативних, можна примусити метал пройти через ті самі стани, але в зворотному порядку. Для характеристики потенціостатичної кривої найважливішими є точки переходу з одного стану в інший. Потенціал, що відповідає точці В (рис. 88), при якому починається перехід металу з активного стану в пасивний, називається потенціалом початку пасивації E_p , або потенціалом пасивації.

При потенціалі, що відповідає точці С, метал уже пасивний. Проте навіть його незначне відхилення в негативний бік порушує його пасивний стан, і метал починає активуватися. Цей потенціал називають потенціалом активації $E_{акт}$, або Фладе – потенціалом (за ім'ям німецького вченого), причому останній термін часто вживають і для потенціалу пасивації E_p .

Наступним характеристичним потенціалом є потенціал, що відповідає точці Д і називається потенціалом депасивації E_d , при якому метал в області пасивного стану вступає в область транспасивності. Для кожної з областей потенціостатичної кривої, розмежованих критичними точками, характерний свій закон зміни швидкості розчинення (зміни анодної густини струму) з потенціалом.

Зазначимо, що область перепасивації, тобто перехід металу в новий активний стан і підвищення швидкості його розчинення при досягненні достатньо позитивних потенціалів, спостерігається не завжди. Проте і в цих

випадках після досягнення певного значення потенціалу виявляється збільшення густини струму. Але тут він відповідає не поновленню розчинення металу, а початку виділення кисню. Відомі також випадки, коли після перепасивації настає друга область пасивності, яка може потім змінитися новим збільшенням струму, пов'язане з розчиненням металу (але вже у вигляді інших іонів) або з виділенням кисню.

Описана картина пасивації може набути й іншого вигляду в залежності від хімічних, електрохімічних і механічних властивостей плівки, що утворюється, і від особливостей її взаємодії з розчином. Згідно з плівковою теорією пасивність пов'язана з утворенням на поверхні металу окремої фази – фазо-вираженого оксиду або іншої сполуки.

Перша стадія утворення оксидного шару – адсорбція (хемосорбція) кисню. На платині процес на цій стадії припиняється, і на її поверхні знаходиться, в залежності від умов, незаповнений або заповнений моношар адсорбованого кисню. На інших металах утворення шару продовжується. Після того, як товщина досягає 2–3 атомних розмірів, шар перетворюється в окрему поверхневу фазу кристалічної (рідше аморфної) будови із властивостями відповідних об'ємних оксидів.

У залежності від структури металу і оксиду поверхневий фазовий шар має різнобічний характер. На деяких (цинк, кадмій, магній і ін.) утворюються щільні мало пористі або безпористі шари, товщина яких не більше 1 мкм. У ряді випадків (наприклад, на залізі) утворюються суцільні плівки, в яких під впливом структури металу – підкладки, а також через дію поверхневих хімічних сил кристалічна решітка викривлена. Фізико – хімічні і термодинамічні параметри таких плівок відрізняються від параметрів звичайних об'ємних оксидів. Через наявність внутрішніх напруг деформованої решітки такі плівки стійкі лише при незначній товщині, приблизно до 3 – 5 нм.

На поверхні металевих електродів, як правило, одночасно утворюються різні види оксидних шарів, наприклад, пористі фазові шари над адсорбційними шарами. Часто відбувається процес старіння оксидних шарів – зміна їх

властивостей у часі або перехід із одного виду в другий.

Поведінка металевих електродів з окисненою поверхнею залежить від властивостей оксидних шарів. Навіть незначна кількість хемосорбованого кисню різко міняє будову подвійного електричного шару; а також впливає на адсорбцію інших речовин. При проходженні струму пористі шари екранують значну частку ділянок поверхні і гальмують підведення до них реагентів і відведення продуктів реакції; окрім того, через підвищену густину струму в порах збільшується омичне падіння напруги. Все це утруднює протікання електрохімічних реакцій, зокрема, реакцій подальшого зростання товщини шару.

Для електродів з безпористими або дуже малопористими шарами з чисто іонною провідністю електрохімічна реакція можлива лише на внутрішній (на межі з металом) поверхні шару.

Якщо поряд з іонною в шарі є і електронна провідність, то електрохімічна реакція частково або повністю витісняється на внутрішню поверхню шару. Крім того, на цій поверхні можливе протікання й інших електрохімічних реакцій з участю компонентів розчину, а зокрема, анодного виділення кисню.

В окремих випадках при анодній поляризації металів у розчинах електроліту утворюються поверхневі шари – адсорбційні або фазові, що містять не кисень, а аніони з розчину. Так, при анодній поляризації срібла в розчині, що містить хлорид – іони утворюється поверхневий шар хлориду срібла, при анодній поляризації свинцю в розчині сульфатної кислоти – шар сульфату свинцю. Таким же шляхом утворюються шари із сульфідів, фосфатів і інших солей. Властивості таких сольових шарів багато де в чому аналогічні властивостям оксидних шарів.

III.7. Корозія і захист металів

Корозією називають процес самочинного руйнування металів і сплавів під впливом зовнішнього середовища.

Кородують, як правило, метали (чорні і кольорові), що перебувають у природі не в самородному стані, а як відповідні мінерали і руди. На добування цих металів з руд

або мінералів витрачається значна кількість енергії. В результаті корозійного руйнування вони знову переходять в оксиди, сульфіді, карбонати та в інші властиві їм природні сполуки. Оскільки процес корозії приводить до регенерації вихідних сполук, термодинамічно стійкіших порівняно з чистими металами, він супроводиться зменшенням вільної енергії й тому відбувається самочинно.

Метали, що перебувають у природі у чистому вигляді (золото, платина та ін.), зазвичай, не кородують, якщо умови їх використання не дуже відрізняються від природних.

За механізмом процесу розрізняють такі види корозії металів:

1. Хімічна – протікає в атмосфері агресивних газів, що не містять вологу, а також в присутності неелектролітів і полягає в виникненні хімічної реакції між металом і корозійним середовищем.
2. Електрохімічна корозія виникає при контакті металу з розчином електроліту. Цей вид корозії металу зустрічається найбільш часто у водоймах, в ґрунтах, в атмосфері вологого повітря і ін. При атмосферній корозії на поверхні металу конденсується волога, в якій розчиняються гази, що містяться в повітрі (наприклад, CO_2 , SO_2), утворюючи електропровідні розчини. Механізм корозії металів в електролітах обумовлений протіканням електрохімічних процесів.
3. Біохімічна корозія металів викликана життєдіяльністю різних мікроорганізмів і, зазвичай, поєднується з іншими видами корозії.

В подальшому будемо розглядати в основному електрохімічну корозію, що має виключно велике розповсюдження, так як часто протікає зі значною швидкістю при звичайній температурі, коли хімічна корозія майже не проявляється.

Електрохімічна корозія відбувається внаслідок дії гальванічних елементів, що контактують з відповідним середовищем. Це можуть бути макрогальваноеlementи, які виникають у зв'язку з контактом різних металів, з яких виготовляється та чи інша конструкція, або мікрогальваноеlementи, які виникають у технічних металах внаслідок наявності в них домішок або в чистих металах

внаслідок нерівномірної аерації або контакту з гетерогенним середовищем.

Гальванічний елемент утворюється в будь-якому випадку, якщо два метали контактують між собою і одночасно контактують з яким-небудь розчином електроліту (рис. III.5).

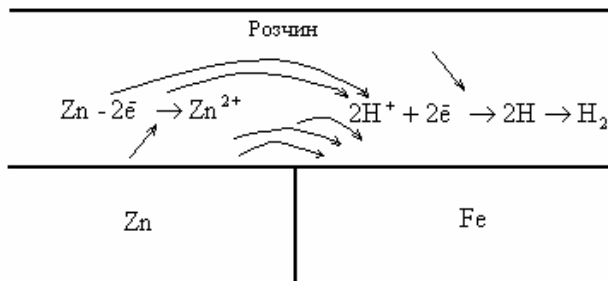


Рис. III.5. Схема корозійного гальванічного елементу.

На негативному електроді такого елемента відбувається окиснення металу (наприклад, цинку, за реакцією $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$). На позитивному електроді, якщо середовище має кислу реакцію, відбувається розряд іонів водню ($2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$). В нейтральному або лужному середовищі відбувається реакція $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$. У першому випадку процес називається корозією з водневою деполяризацією, у другому випадку процес називається корозією з кисневою деполяризацією. Таким чином, анодний процес – це процес, при якому безпосередньо відбувається руйнування (розчинення) металу. Анодний і катодний процеси взаємозв'язані – це спряжені процеси. Тому гальмування катодного процесу веде до гальмування анодного процесу, тобто до гальмування корозії.

В реальних умовах корозії зазнають найчастіше технічні метали, що містять домішки інших металів і неметалевих речовин. На їхній поверхні завжди можна виявити включення сторонніх металів. Крім того, вона звичайно вкрита продуктами взаємодії металу з навколишнім середовищем, усілякими забрудненнями тощо. Природно, що неоднорідність поверхні й насамперед наявність на ній

сторонніх металів з іншими електрохімічними властивостями повинні впливати на швидкість корозії та характер її перебігу.

Технічний цинк бурхливо розчиняється, виділяючи велику кількість бульбашок водню. Очищений цинк розчиняється в 30 – 35 раз повільніше, особливо протягом перших секунд. Значна різниця швидкості розчинення – наявність на поверхні технічного цинку мікроскопічних гальванічних елементів, в яких електродами слугують металеві чи інші домішки і цинк. Процеси електрохімічної корозії, як і будь-які електрохімічні процеси, підкоряються законам Фарадея. Тому швидкість розчинення пропорційна сумарному корозійному струму I , який приблизно пропорційний кількості мікрогальваноелементів

$$I = n j, \quad (\text{III.55})$$

де n – число мікрогальваноелементів, j – середня величина струму одного мікрогальваноелемента.

Якщо в процесі роботи корозійного елемента (або мікрогальваноелемента) ефективна різниця електродних потенціалів рівна $E_{\text{еф}}$, а опір електроліту рівний R , то величину струму такого елемента I можна розрахувати за законом Ома:

$$I = \frac{E_{\text{еф}}}{R} \quad (\text{III.56})$$

Величина опору електроліту рівна $R = \rho l / s$, де ρ – питомий опір електроліту, l – середня довжина шляху, по якому протікає струм в електроліті, s – середня величина перетину електроліту, по якому тече струм. Таким чином, чим більша ефективна різниця потенціалів $E_{\text{еф}}$, тим більша швидкість корозії. Ця різниця потенціалів залежить від величини оборотних електродних потенціалів металів, що утворюють корозійний гальванічний елемент, і від величини поляризації, яка в свою чергу залежить від складу корозійного середовища. Співвідношення, які визначають швидкість корозії, зручніше показати графічно за допомогою корозійних діаграм, і величини його рН.

На корозійній діаграмі (рис. 90) потенціали анода і катода (або потенціали катодного й анодного процесів) подано як функцію сили струму. Коли немає корозійного процесу й сила струму дорівнює нулю, початкові значення

потенціалів на аноді і катоді повинні відповідати оборотнім потенціалам анодної ε_p^a й катодної ε_p^k реакцій у заданих умовах. Через різницю потенціалів анода і катода в системі з'являється струм. При певній силі струму I потенціал анода зміститься внаслідок поляризації в бік позитивніших, а потенціал катода - в бік негативніших значень. Нехай ці величини дорівнюють відповідно ε_j^a і ε_j^k . Різниця цих потенціалів під струмом менша від різниці їхніх оборотних потенціалів.

Зі збільшенням сили струму різниця потенціалів анода і катода безперервно зменшуватиметься. Межею цієї зміни буде нуль, і поверхня зразка, що кородує, стане еквіпотенціальною. При цьому буде досягнута сила струму, що відповідає максимально можливій у даних умовах швидкості корозії $I_{\text{кор}}^{\text{max}}$, а потенціал зразка дорівнюватиме величині $\varepsilon_{\text{кор}}$, що міститься між ε_p^a і ε_p^k . Це максимальне значення сили струму можна реалізувати лише тоді, коли опір системи або дорівнює нулю, або мізерно малий. У протилежному разі, тобто якщо омичний спад напруги не дорівнює нулю, швидкість корозії буде не $I_{\text{кор}}^{\text{max}}$, а певною меншою величиною $I_{\text{кор}}$. У цих умовах омичний спад напруги $\Delta E_{\text{ом}}$ чисельно дорівнює довжині відрізка аб (див. рис. III.6).

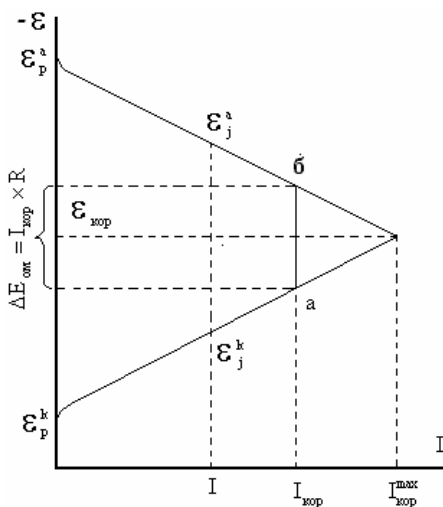


Рис. III.6. Корозійна діаграма.

Потенціал анода в процесі корозії буде негативніший від потенціалу катода на величину $\Delta E_{\text{ом}}$. Отже швидкість корозії є функцією різниці оборотних потенціалів анодної й катодної реакцій, їх поляризованості й омичного опору корозійного середовища.

В процесі корозії встановлюється деяке стаціонарне значення потенціалу $\epsilon_{\text{ст}}$. Це значить не те, що встановлюється рівновага, а лише те, що процес протікає стаціонарно. В цьому випадку струм, що протікає в одному напрямку, рівний струму, напрямленому протилежно: $\bar{j} = \bar{j}$. Оскільки струм переноситься й іонами металу $j_{\text{м}}$, і іонами водню $j_{\text{н}}$, то при стаціонарному процесі

$$\bar{j}_{\text{м}} + \bar{j}_{\text{н}} = \bar{j}_{\text{м}} + \bar{j}_{\text{н}} \quad (\text{III.57})$$

Чим активніший метал, тим з більшою швидкістю в порівнянні з воднем він переходить в розчин, а швидкість

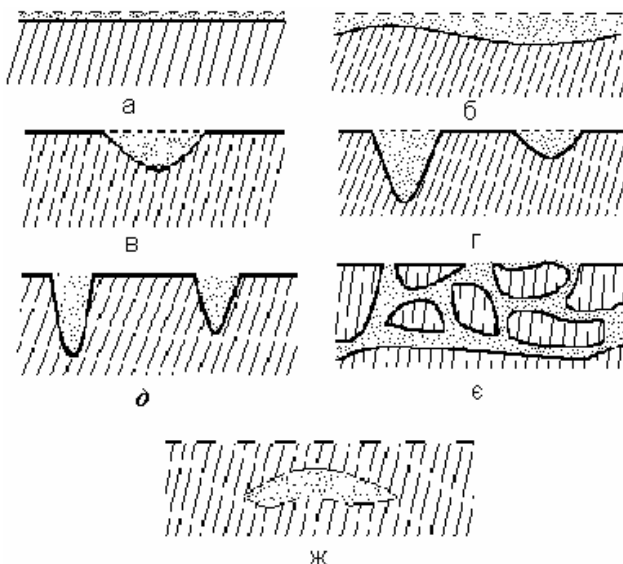


Рис. III.7. Види корозії метала:

а – суцільна рівномірна; б – суцільна нерівномірна;
в – плямами; д – точками (піттингами);
е – міжкристалітна; ж – підповерхнева.

оборотного переходу більш утруднена. Швидкість відновлення водню тим більша, чим менша перенапруга розряду, величина якого залежить від природи металу.

Можна класифікувати корозію за видом корозійних руйнувань (рис. III.7). Корозія може бути суцільною, що охоплює всю зовнішню поверхню металевого зразка, або локальною.

Суцільна корозія може бути рівномірною або нерівномірною. В залежності від глибини і ширини ділянки пошкодження при локальній корозії говорять про корозію плямами, язвами, точками (піттингами) або про під поверхневу корозію. Часто зустрічається міжкристалітна корозія, що розповсюджується в зонах між окремими кристалами металу.

Найбільші збитки народному господарству наносить атмосферна корозія, яка, як правило, є електрохімічною. Лише при дуже малій відносній вологості атмосфери, коли на поверхні металу не утворюється навіть найтонша плівка води, відбувається хімічна газова корозія. При 60% - ній відносній вологості товщина плівки води на чистій гладкій поверхні металу відповідає одному моношару. Проте, при 90% відносній вологості вона не перевищує двох моношарів. При забрудненні поверхні гігроскопічними частинками картина різко змінюється. Так, при наявності на поверхні металу 10^{-9}г/мм^2 калій гідроксиду при 90% відносній вологості плівка води складає 25 моношарів. Іржа сильно адсорбує воду, створюючи умови для вологої корозії. Навіть наявність на поверхні інертного пилу створює умови (малі віддалі між пилинками) для капілярної конденсації води, що різко прискорює корозію. Шар води на поверхні металу швидко перетворюється в розчин електролітів внаслідок розчинення SO_2 , NH_3 , CO_2 , які містяться в атмосфері, особливо у великих кількостях у районах, що прилягають до ТЕЦ, хімічних і металургійних заводів.

Значно збільшує швидкість корозії натрій хлорид, оскільки іони Cl^- є активаторами (депасиватори) корозії. Тому в приморських районах, в атмосфері яких міститься багато натрій хлориду, корозія металу відбувається особливо ефективно. В сільській місцевості, де атмосфера менш забруднена, корозія протікає повільніше.

Для кількісної характеристики швидкості корозії користуються різними параметрами: масовою втратою металу за певний час (розрахований на одиницю поверхні), зменшенням товщини зразка, еквівалентною густиною електричного струму і т. д. Для більшості металів (з урахуванням їх атомних мас і густин) у випадку рівномірної суцільної корозії ці параметри за порядком величини пов'язані співвідношенням $1\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год}) \approx 1\text{мм}/\text{год}$ або відповідній густині корозійного струму.

Корозія наносить величезні збитки народному господарству. Прямі збитки від корозії разом з непрямими втратами складають майже десяту частину національного прибутку в найбільш розвинутих країнах світу. Тому боротьба з цим процесом є дуже актуальною.

Залежно від характеру корозії та умов її перебігу застосовують різні методи захисту. Вибір того чи іншого способу визначається його ефективністю в даному конкретному випадку, а також економічною доцільністю. Будь-який метод захисту змінює хід корозійного процесу, зменшуючи швидкість або припиняючи його повністю.

Розрізняють електрохімічні і не електрохімічні способи захисту металу від корозії. До неелектрохімічних способів відносять суцільні захисні покриття, що ізолюють метал від дії зовнішнього середовища – лакофарбові, полімерні, бітумні, емалеві і ін. Загальний недолік цих покриттів полягає в тому, що при механічному руйнуванні суцільності вони гублять захисну дію і на металі виникають локальні осередки корозії.

Електрохімічні способи застосовані на різних принципах: а) нанесення на поверхню металу, що кородує захисного гальванопокриття – тонкого шару корозійно більш стійкого металу; б) електрохімічне оксидування або нанесення інших видів поверхневих шарів; в) діяння на поляризаційні властивості металу, що кородує; г) дія на потенціал кородуючого металу.

Для дії на поляризаційні властивості використовують різні добавки в розчин – інгібітори корозії, які адсорбуються на поверхні металу і зменшують швидкість корозії або анодної реакції, або обох зразу. Інгібітори застосовують, головним чином, для кислих розчинів електролітів, інколи і для нейтральних. Інгібіторами слугують різні органічні

сполуки, що містять функціональні групи $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ і ін.

При катодній поляризації металу швидкість його саморозчинення зменшується. Потенціал основного металу можна змістити в негативну сторону, якщо його електрично з'єднати з іншим, більш електронегативним металом, що знаходиться в тому ж електролітному середовищі. При цьому виникає мікроскопічна гальванічна пара, в якій основний метал під дією другого, поляризується катодно. Другий метал – протектор – поляризується анодно і поступово витрачається внаслідок анодного розчинення. Такий вид захисту металів називається катодним захистом. Прикладом може слугувати оцинковане залізо; в ньому цинк одночасно виконує роль захисного покриття і катодного протектора (при порушенні суцільності покриття). Інколи застосовують анодний захист, при якому потенціал металу зміщується в позитивну сторону. Якщо при цьому досягається потенціал пасивації металу (рис. 88; ділянка СД), швидкість саморозчинення різко зменшується. Перевести метал у пасивний стан можна за допомогою спеціальних електрохімічних пристроїв, або введенням у розчин окисників, гальмуюча дія яких зводиться до утворення оксидних плівок або важкорозчинних сполук, внаслідок чого потенціал металу зсувається в область більш позитивних значень.

Нанесені на поверхню металу, що кородує гальванопокриття ділять на анодні і катодні. Анодні покриття захищають метал не лише механічно, але й електрохімічно, а катодні лише механічно.

Найбільш відомий засіб зниження корозії заліза – легування його хромом, нікелем або іншими металами. Корозійна стійкість таких нержавіючих сталей викликана тим, що хром легко пасивується.

Ефективність захисту металу від корозії виражають через коефіцієнт гальмування γ або ступінь захисту Z . Коефіцієнт гальмування, показує, у скільки разів зменшується швидкість корозії в результаті застосування даного способу захисту:

$$\gamma = \frac{j_{\text{кор}}}{j_{\text{кор}}^1}, \quad (\text{III.58})$$

де $j_{\text{кор}}$ і $j_{\text{кор}}^1$ – швидкість корозії до і після захисту. Ступінь

захисту показує, наскільки повно вдалося припинити корозію завдяки цьому методу:

$$Z = \frac{j_{\text{кор}} - j_{\text{кор}}^1}{j_{\text{кор}}} \quad \text{або} \quad Z = \frac{j_{\text{кор}} - j_{\text{кор}}^1}{j_{\text{кор}}} \cdot 100\% \quad (\text{III.59})$$

Зв'язок між двома способами оцінки ефективності захисту передається рівнянням:

$$Z = 1 - \frac{1}{\gamma} \quad (\text{III.60})$$

III.8. Хімічні джерела електричної енергії

Хімічні джерела електричної енергії набули широкого застосування в сучасній техніці в ролі автономних джерел електроенергії. Щорічно в світі випускають десятки мільярдів штук гальванічних елементів і акумуляторів. Для їх виготовлення витрачається велика кількість свинцю, цинку, срібла і їх сполук. Зокрема, на електроди свинцевих акумуляторів витрачається більше половини світового виробництва свинцю.

Розрізняють два види електрохімічних систем хімічних джерел струму: практично оборотні і необоротні. Оборотними називають такі системи, в яких продукти розряду можуть бути знову багатократно відновлені пропусканням постійного струму в зворотному напрямку. Цей процес називають зарядкою. Сукупність зарядки з наступним за ним розрядом називається циклом. Хімічні джерела струму побудовані на основі оборотних систем називаються акумуляторами. З оборотних електрохімічних систем найбільше практичне застосування одержали такі системи:

$\text{Pb} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{PbO}$ – свинцевий акумулятор;

$\text{Fe} \mid \text{KOH} \mid \text{Ni(OH)}_3$ – залізо – нікелевий акумулятор;

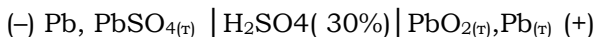
$\text{Cd} \mid \text{KOH} \mid \text{Ni(OH)}_3$ – кадмій – нікелевий акумулятор;

$\text{Zn} \mid \text{KOH} \mid \text{AgO}$ – цинк – срібний акумулятор.

Необоротними називають такі електрохімічні системи хімічних джерел струму, в яких відновлення продуктів пропусканням постійного струму утруднено або неможливо. Такі хімічні джерела струму називаються гальванічними елементами.

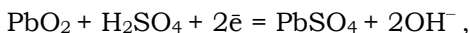
Цінність того чи іншого хімічного джерела струму визначається його електричними характеристиками. Під електричними характеристиками розуміють електрорушійну силу, напругу, ємність, внутрішній опір, саморозряд, віддача, коефіцієнт використання маси і строк служби хімічних джерел струму.

Особливо широкого використання набув кислотний (свинцевий) акумулятор, який складається з свинцевих пластин, покритих сульфатом свинцю і занурених у 30 % - ний розчин сульфатної кислоти. При зарядці від зовнішнього джерела на одній із пластин відновлюється свинець, а на іншій утворюється діоксид PbO_2 . Заряджений акумулятор являє собою електрохімічний елемент:

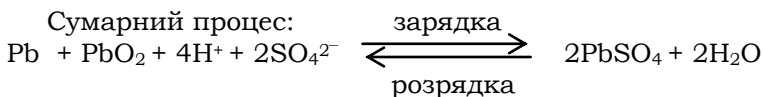
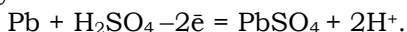


При роботі елемента на його електродах протікають окисно – відновні процеси, в яких беруть участь молекули сульфатної кислоти. На позитивному електроді йде взаємодія діоксиду свинцю з сульфатною кислотою, внаслідок чого чотирьох валентний свинець відновлюється до двовалентного і утворюється сульфат свинцю. На негативному електроді окиснюється металевий свинець і теж утворюється сульфат свинцю.

На позитивному електроді кислотного акумулятора протікає реакція:



а на негативному



показує, що при роботі акумулятора сульфатна кислота витрачається, отже, її концентрація зменшується. ЕРС акумулятора можна виразити рівнянням:

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{PbSO}_4) \cdot a^2(\text{H}_2\text{O})}{a(\text{Pb}) \cdot a(\text{PbO}_2) \cdot a^2(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad (\text{III.61})$$

Приймаючи активності твердих речовин за одиницю і змінюючи знак останнього члена, отримуємо

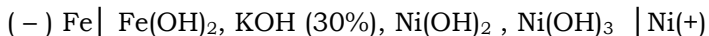
$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}_2\text{SO}_4)}{a(\text{H}_2\text{O})} \quad (\text{III.62})$$

Електрорушійна сила кислотного свинцевого акумулятора при вказаній концентрації сульфатної кислоти близько 2,1 В.

При розряді акумулятора концентрація кислоти зменшується, тому ЕРС при експлуатації акумулятора не залишається сталою, а дещо змінюється. При зменшенні ЕРС до значень 1,85 В на кожному елементі акумулятор далі експлуатувати не можна, оскільки на електродах утворюються товсті плівки сульфату свинцю, що володіють значним електричним опором. Тому струм, що споживається, зменшується. Процеси на електродах акумулятора при його зарядці від зовнішнього джерела йдуть у зворотних напрямках. Густина розчину кислоти і ЕРС при цьому зростають.

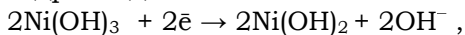
Розглядувана система роботи акумулятора спрощена. В ньому може протікати ряд хімічних процесів. Тому ККД акумулятора нижче одиниці. Для свинцевого акумулятора ККД складає біля 80 %.

Залізо – нікелевий (лужний) акумулятор має меншу розрядну ЕРС (1,2 В) і менший ККД (50%), але він значно легший, володіє великою міцністю і менш схильний до саморозряду. Його можна подати схемою:

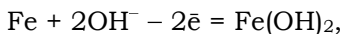


В зарядженому стані лужний акумулятор заповнений 30%-ним КОН і містить на негативному електроді губчасте залізо, запресоване в залізну решітку, а на позитивному електроді – нікелю гідроксид $\text{Ni}(\text{OH})_3$, запресований в нікелеву решітку.

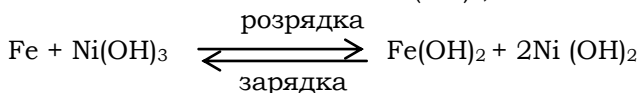
З деяким наближенням можна вважати, що при розрядці акумулятора на позитивному електроді відновлюється гідроксид нікелю:



на негативному йде окиснення заліза



а в сумі:



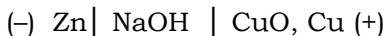
За подібними схемами відбуваються процеси і в інших акумуляторах.

Гальванічні елементи бувають також з рідким електролітом (наливні) і сухі (такі що не проливаються) елементи з загущеним електролітом.

З великої кількості гальванічних елементів, які були запропоновані, найбільшого застосування набули цинк – марганцеві сухі елементи

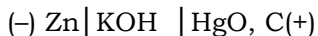


і мідно-цинкові

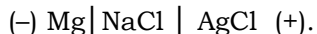


В цинк – марганцевому елементі негативним електродом слугує цинк, позитивним – графіт, що поміщений в порошок оксиду марганцю (IV). Електроліт представляє собою розчин хлориду амонію, загущеного мукою або крохмалем. Тому елемент і одержав назву сухого.

Мідно – цинкові елементи характеризуються великою ємністю і значним періодом дії, тому їх застосовують там, де необхідна надійність і тривалий час роботи – в апаратурі зв'язку. Досить широкого застосування набули також оксидно – ртутні елементи:



та хлоридно срібні-магнієві:



Наливні елементи заливують електролітом перед їх використанням. Їх часто застосовують як резервні джерела струму, оскільки їх можна довгий час зберігати без електроліту. Після заливання електроліту їх необхідно негайно використовувати, так як саморозряд у них великий і термін використання після заливання електроліту складає від декількох годин до 2 – 3 діб.

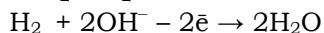
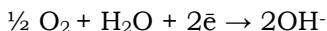
Наливні елементи мають велику потужність, велику ємність за струмом і енергією. Так свинцево – цинковий елемент у вигляді батареї 30 В можна розряджати струмом 100 – 200 А.

Свинцево-кадмієвий елемент призначений для роботи при низьких температурах і також дає струм великої сили. Срібно – цинковий елемент хоч і дорого коштує, однак в деяких випадках він незамінний, оскільки володіє великою потужністю.

Застосування магнію в ролі анода збільшує ЕРС елемента і його питому енергію. Проте магнієві елементи володіють високою саморозрядністю. Але при швидкому розряді після заливання такі елементи вигідні як аварійні джерела струму. Мідно – магнієвими елементами у вигляді батарей оснащені штормові костюми моряків. Батарея “маячок 1” має масу 83 г. При попаданні в воду батарея починає розряджатись, оскільки морська вода представляє собою електроліт. Від батареї живеться лампочка, яка дозволяє знайти людину в морі вночі. Батарея працює протягом 16 – 17 годин.

У гальванічних елементах і акумуляторах вільна енергія окисно – відновних реакцій безпосередньо перетворюється в електричну. В енергетичному відношенні цей процес набагато вигідніший, ніж перетворення хімічної енергії палива в електричну за допомогою теплових машин. І все ж таки електроенергію одержують тепломашинним способом, що пояснюється неперервністю і відносною простотою проведення процесу. Проте таке ж неперервне перетворення хімічної енергії окисно – відновної реакції спалювання палива в електричну енергію можна здійснити за електрохімічним механізмом, причому із значно більш високим ККД. Пристрої що слугують для цієї мети, одержали назву паливних гальванічних елементів, або точніше електрохімічних генераторів.

Для прикладу розглянемо систему, що складається з розчину КОН і водневого і кисневого електродів. Така система представляє собою киснево – водневий електрохімічний елемент $\text{Ni, H}_2 \mid \text{KOH} \mid \text{O}_2, \text{Ni}$, на електродах якого протікають реакції:



Сумарна реакція, що забезпечує ЕРС, очевидно полягає в синтезі води за рівнянням:



Вода, що утворюється при цій реакції безперервно відводиться.

Паливні елементи, внаслідок їх довготривалості, надійності і великої потужності в розрахунку на одиницю ваги, починають знаходити застосування в різних галузях

техніки, зокрема, на космічних літальних апаратах. Проте широке їх впровадження гальмується сповільненістю електродних реакцій і недостатнім вивченням їх кінетики. З цієї причини, наприклад, ще не вдалося створити працездатний електрохімічний генератор, в якому б замість водню застосовувались такі види палива, як спирти, альдегіди, оксид вуглецю (II), хоч можливість використання цих речовин не викликає сумніву.

Контрольні запитання і задачі для самостійного розв'язання

1. З яких стадій складається електродний процес?
2. Сформулювати закони Фарадея.
3. Що таке поляризація? Види перенапруги.
4. Що є причиною дифузійної перенапруги?
5. Що є причиною електрохімічної перенапруги?
6. На які стадії можна розбити розряд іонів гідроксонію?
7. Проілюструвати швидкість корозії за допомогою корозійних діаграм.
8. Які є види корозії металів?
9. Які процеси протікають на електродах свинцевого і залізо-нікелевого акумуляторів?
10. Обчислити різницю потенціалів при електролізі розчину ZnSO_4 з платиновими електродами. Стандартні потенціали цинку і кисню відповідно дорівнюють $-0,763$ і $1,229$ В. Вважати, що перенапруга кисню на платині дорівнює $0,45$ В.
11. Визначити перенапругу водню на свинцевому катоді, якщо при електролізі розчину H_2SO_4 з платиновим анодом різниця потенціалів дорівнює $2,69$ В. Перенапругу кисню на платиновому електроді вважати такою, що дорівнює $0,45$ В, стандартний потенціал кисню – $1,229$ В.
12. Струм силою 2 А протягом $1,25$ год проходить крізь водний розчин CuCl_2 . Скільки міді виділилось на катоді? Скільки міді виділиться на катоді за таких же умов, якщо мідь(II) хлорид замінити на мідь(I) хлорид?
13. Струм, проходячи протягом 6 хв крізь кулонометр, в якому знаходиться розбавлена сірчана кислота, виділяє $4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ гримучого газу, виміряного при 298 К і 9972486 Па . Обчислити силу струму.

14. Крізь електролізер, що містить $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ 5 %-го (за масою) розчину NaOH, пропускають струм силою 5 А протягом трьох діб. Обчислити концентрацію (мас. %) NaOH після електролізу, якщо густина 5 %-го розчину NaOH дорівнює $1,1665 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
15. Металеву деталь, площа поверхні якої дорівнює $0,2 \text{ м}^2$, покривають шаром електрично осадженого нікелю $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ завтовшки. Скільки часу потрібно осаджувати нікель, якщо сила струму дорівнює 50 А і вихід за струмом становить 90 %? Густина нікелю дорівнює $9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
16. Вихід за струмом цинку при напрузі на електролізері 3,5 В становить 90 %. Визначити витрату енергії на добування 1 тонни електролітного цинку.

ЛІТЕРАТУРА

1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 540 с.
2. Ковальчук Є.П., Решетняк О.В. Фізична хімія. – Л.: Вид-во ЛНУ, 2007 – 798 с.
3. Білий О.В. Фізична хімія. – К.: Вид-во ЦУЛ, 2002. – 363 с.
4. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.: «Перун» Ірпінь, 2007. – 512 с.
5. Білий О.В., Біла Л.М. Задачі з фізичної хімії. – К.: Вид. Укр. фітосоціологічний центр. 2010.– 491 с.

Онуфрій Васильович Білий

ЕЛЕКТРОХІМІЯ

*Навчальний посібник для студентів
вищих навчальних закладів*

Укладач: О.В. Білий – Черкаси: Вид. Відділ дизайнерської групи
«8 колір». 2013. 78 с.

Друкується згідно рішення кафедри хімії ННІ природничих наук ЧНУ
ім. Б. Хмельницького.
Протокол № 1 від 22.08.2013 р.