

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА  
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ  
КАФЕДРА ФІЗИЧНОЇ ТА КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

**ФІЗИЧНА ХІМІЯ**  
**Основи електрохімії:**  
**Електрорушійні сили гальванічних елементів.**  
**Корозія металів**

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ  
до лабораторного практикуму  
здобувачів факультету хімії та фармації  
першого (бакалаврського) рівня вищої освіти,  
спеціальності 102 «Хімія»

ОДЕСА  
ОНУ  
2024

**УДК 544.6**  
**Ф505**

**Укладачі:**

**Л. М. Солдаткіна**, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова;

**О. В. Перлова**, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова.

**Рецензенти:**

**Д. В. Снігур**, кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова;

**В. В. Менчук**, кандидат хімічних наук, доцент, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова.

*Рекомендовано вченою радою факультету хімії та фармації  
ОНУ імені І. І. Мечникова.  
Протокол № 7 від 22 травня 2024 р.*

**Фізична хімія. Основи електрохімії. Електрорушійні сили гальванічних елементів. Корозія металів [Електронний ресурс] :** електрон. метод. вказівки до лаб. практикуму здобув. ф-ту хімії та фармації першого (бакалавр.) рівня вищ. освіти, спец. 102 «Хімія»/ уклад.: Л. М. Солдаткіна, О. В. Перлова. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2024. – 28 с. – 0,7 МБ.

*Методичні вказівки до лабораторного практикуму містять три лабораторні роботи на теми «Електрорушійні сили гальванічних елементів» і «Корозія металів», підготовлені відповідно до робочої програми навчальної дисципліни «Фізична хімія». Наявність у кожній лабораторній роботі теоретичних відомостей і контрольних питань дає змогу здобувачам закріпити і проконтролювати набуті знання, застосувати їх при виконанні експерименту.*

*Методичні вказівки призначені здобувачам ЗВО першого (бакалаврського) рівня вищої освіти очної та заочної форми навчання, які навчаються за спеціальністю 102 «Хімія».*

**УДК 544.6**

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕДМОВА</b> .....	4
<b>1. ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ</b> .....	4
<b>2. ВИМОГИ ДО ПРЕДСТАВЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ</b> .....	6
2.1. Наближені величини та розрахунки за ними .....	6
2.2. Представлення експериментальних даних .....	6
<b>3. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ</b> .....	8
3.1. Визначення ЕРС хімічних і концентраційних гальванічних елементів .....	8
3.2. Визначення термодинамічних величин електрохімічної реакції в гальванічному елементі .....	15
3.3. Дослідження корозії металів .....	21
<b>СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	27

## ПЕРЕДМОВА

В наш час прикладна сфера електрохімії досить обширна. Електрохімічні реакції широко застосовуються в промисловості та різних виробництвах, для аналізу речовин, важливим напрямком є створення нових джерел струму за рахунок електрохімічних реакцій.

Методичні вказівки підготовлено для лабораторного практикуму з основ електрохімії відповідно до робочої програми навчальної дисципліни «Фізична хімія» для здобувачів закладів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня вищої освіти, які навчаються за спеціальністю 102 «Хімія».

Запропоновано 2 лабораторні роботи на тему «Електрорушійні сили гальванічних елементів» і 1 розрахункова робота на тему «Корозія металів», які містять теоретичний матеріал, алгоритм виконання робіт, контрольні питання. Список літератури охоплює джерела інформації для більш глибокого опанування теоретичних питань щодо застосування електрохімічних реакцій на практиці.

При виконанні лабораторних робіт здобувач повинен свідомо здійснювати експеримент і розрахунки, вміти аналізувати отримані результати, самостійно оформити протокол лабораторної роботи.

Будь-які зауваження та побажання читачів щодо змісту методичних вказівок будуть прийняті авторами з подякою.

### **1. ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ**

1. Здобувачі приступають до виконання лабораторних робіт після ознайомлення з правилами техніки безпеки та після інструктажу з техніки безпеки.
2. Перед виконанням лабораторної роботи здобувач має знати мету і задачі роботи, методику експерименту, а також ознайомитися з інструкціями щодо роботи приладів та властивостей хімічних реактивів, які будуть застосовані в роботі.
3. При виконанні лабораторної роботи здобувач має бути уважним, не поспішати, тому що неуважність може привести до нещасних

випадків. У разі нещасного випадка здобувачу потрібно негайно повідомити викладача або лаборанта.

4. Перед початком лабораторної роботи потрібно перевірити справність електричних приладів, які будуть застосовані в лабораторній роботі.
5. При раптовому знеструмленні лабораторії потрібно виключити всі електричні прилади.
6. Після виконання роботи для залишків концентрованих кислот, лугів, вогненебезпечних рідин застосовуйте спеціальні ємності.
7. Не можна захаращувати робоче місце посудом, паперами та іншими речами.
8. В разі виникнення пожежі необхідно засипати вогонь піском або накрити вовняною ковдрою. Велике полум'я гасять за допомогою вуглекислотного вуглегасника.

### **Запам'ятайте!**

1. *У випадку порізу склом* потрібно переконатися, що в рані немає осколків, і ватою, змоченою етиловим спиртом, видалити кров, змазати рану йодом і забинтувати.
2. *При термічних опіках* шкіри (від вогню, пари, гарячих предметів чи електричної дуги) потрібно накласти пов'язку (марля, бинт), змочену розчином із масовою часткою харчової соди 2 %. Не можна змазувати опік вазеліном чи жиром.
3. *При опіках шкіри кислотами* опік потрібно насухо промокнути, не втираючи, чистим рушником, промити великою кількістю холодної води, а потім розчином із масовою часткою харчової соди 2 %.
4. *При опіках шкіри лугами* – обмити водою і нейтралізувати розчином із масовою часткою оцтової кислоти 2 %.
5. *При ураженні людини електричним струмом* потрібно вимкнути джерело струму та відсунути потерпілого від проводів електричного струму, застосовуючи предмети, які не проводять електричний струм. Потерпілому робити штучне дихання і викликати швидку допомогу.

## 2. ВИМОГИ ДО ПРЕДСТАВЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1. Наближені величини та розрахунки з ними

Результати вимірювань і розрахунків в лабораторній роботі подають певною кількістю значущих цифр, визначаючи точність, з якою були виконані ці дії. Будь-які дані, отримані при вимірюванні, завжди наближені, а їх точність залежить від різних факторів, але, в першу чергу, від точності засобів вимірювання. При виконанні арифметичних дій над наближеними числами слід пам'ятати про *основні правила математичних операцій*:

1) *При додаванні та відніманні наближених чисел потрібно залишати в отриманому результаті стільки десяткових знаків, скільки їх у числі з найменшою кількістю десяткових знаків.* Так, суму чисел  $30,1+1+0,66=31,76$  потрібно округлити до 32.

2) *При множенні та діленні наближених чисел залишають у результаті стільки десяткових знаків, скільки їх у числі з найменшою кількістю значущих цифр.* Наприклад, добуток чисел  $3,21 \cdot 1,6=5,136$  потрібно округлити до 5,1.

3) *При піднесенні числа до степені залишають у результаті стільки значущих цифр, скільки їх має це число.* Наприклад:  $2,3^2 \approx 5,3$ .

4) *При визначенні кореня з числа залишають у результаті стільки значущих цифр, скільки їх має число під коренем.* Приклад:  $\sqrt{235,2} \approx 15,3$ .

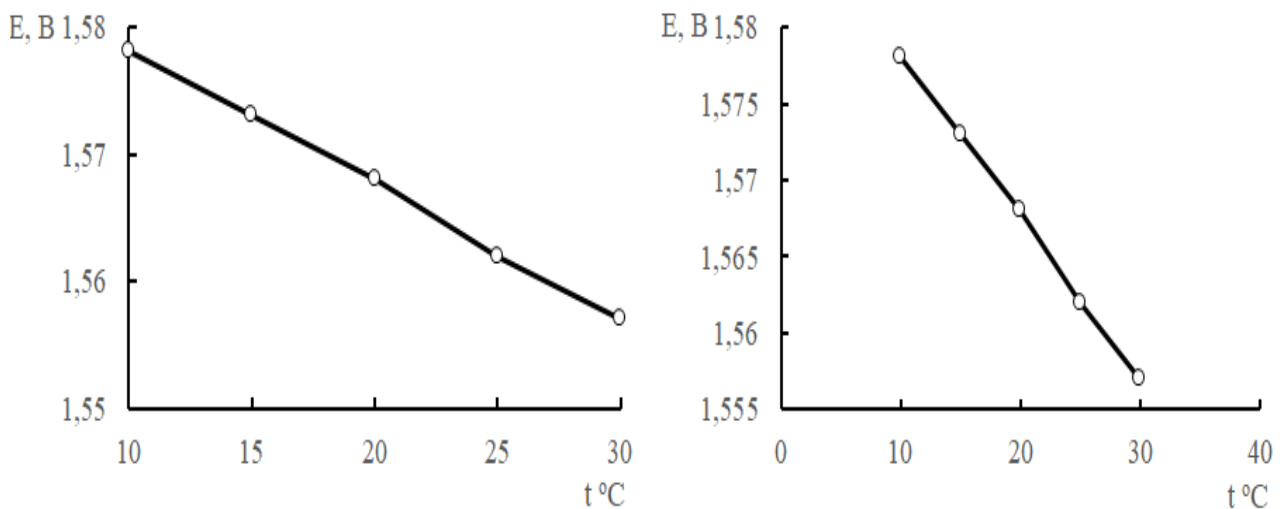
5) *В усіх проміжних результатах потрібно зберігати на одну значущу цифру більше, ніж рекомендують попередні правила, а в кінцевому результаті цю «резервну» цифру після округлення відкидають.*

### 2.2. Представлення експериментальних даних

Найбільш інформативною формою представлення експериментальних даних в фізичній хімії є графічна, при цьому, як правило, застосовують прямокутну систему координат. На осі абсцис

відкладають незалежну змінну, а на осі ординат – значення функції цієї змінної. В кінці кожної осі вказують умовне позначення величин та їх розмірності. Якщо величини виражаються багаторозрядними цифрами, їх записують через множник  $10^n$ , який ставлять поруч з умовним позначенням величини. Наприклад:  $C \cdot 10^3$ , %. На осях координат ставлять 4-5 позначок масштабу виступами всередину. Не рекомендується набір рисунків, що містять однотипні криві, їх треба об'єднувати.

Підпис розміщують під рисунком і він звичайно має чотири основних елементи: 1) найменування графічного сюжету, що позначається скороченим словом **Рис.**; 2) порядковий номер арабськими цифрами (якщо рисунок в лабораторній роботі один, він не нумерується); 3) стислий тематичний заголовок ілюстрації; 4) експлікацію (деталі сюжету, позначені цифрами) або легенду.



**Рис. 2.1. Правильний (а) і неправильний (б) масштаб**

Звіт щодо виконаної лабораторної роботи студентом надається викладачеві у вигляді протоколу і повинен містити наступні елементи:

1. Назва роботи.
2. Мета роботи.
3. Завдання роботи.

4. Стислий виклад теоретичних положень, на яких базується дана робота.
5. Стислий опис методики роботи (порядок проведення експерименту, необхідні схеми, умови проведення експерименту).
6. Результати експерименту у вигляді таблиць, куди заносяться всі отримані експериментальні дані.
7. Формули для розрахунків і розрахунки. При необхідності результати розрахунків заносяться в таблиці.
8. У разі необхідності графічної інтерпретації отриманих результатів до протоколу додаються рисунки, побудовані на комп'ютері або виконані олівцем на міліметровому папері в оптимальному масштабі.
9. Оцінка отриманих результатів на достовірність.
10. Висновок по роботі щодо отриманих результатів у відповідності з метою роботи. Якщо виявлені відхилення від теоретичних закономірностей, вказується передбачувана причина розбіжностей.
11. Письмові відповіді на контрольні питання.

Здобувачі, які без поважних причин не захистили лабораторні роботи і не набрали необхідної суми балів до іспиту з фізичної хімії не допускаються.

### **3. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ**

#### **3.1 Хімічні та концентраційні гальванічні елементи**

*Мета роботи:* скласти хімічні та концентраційні гальванічні елементи, виміряти їх ЕРС і розрахувати теоретичне значення ЕРС.

#### *Задачі роботи*

1. Скласти хімічні гальванічні елементи з електродів першого і другого роду.
2. Скласти концентраційний гальванічний елемент.

3. Записати схеми складених гальванічних елементів, рівняння потенціал-визначаючих реакцій, рівняння загальної реакції.
4. Виміряти значення ЕРС усіх досліджуваних гальванічних елементів.
5. Розрахувати теоретичні значення ЕРС усіх досліджуваних гальванічних елементів.
6. Розрахувати абсолютну похибку ЕРС.

*Реактиви:* водні розчини солей  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ; насичені водні розчини  $\text{KCl}$  чи  $\text{KNO}_3$ .

*Обладнання:* високоомний вольтметр для вимірювання ЕРС; сольовий місток з насиченим розчином калій хлориду чи калій нітрату; електроди першого (мідний, цинковий, нікелевий, кадмієвий) і другого роду (каломельний, хлорсрібний); мірний циліндр ємністю 50–100  $\text{cm}^3$ , наждачний і фільтрувальний папір.

### ***Теоретичний зміст***

*Гальванічним елементом* називають електрохімічну систему, що виробляє електричну енергію завдяки електрохімічним реакціям, які в ній перебігають. В гальванічному елементі на межі поділу різних фаз можуть виникати *електродний, дифузійний і контактний* потенціали.

*Електродним потенціалом* називають різницю потенціалів на межі поділу електронопровідної та йонопровідної фаз, з яких складається електрод, внаслідок переходу заряджених частинок з однієї фази в іншу.

*Дифузійний потенціал* виникає в гальванічному елементі на межі поділу розчинів двох різних електролітів або двох розчинів, що містять один і той саме електроліт з різними концентраціями. Причиною виникнення дифузійного потенціалу є різна рухливість йонів.

*Контактний потенціал* – це потенціал, який виникає на межі поділу електронопровідної фази електрода та провідника першого роду за рахунок переходу вільних електронів від одного металу до

іншого. Виникнення контактного потенціалу обумовлено тим, що енергетичні рівні електронів у металів різні: з металу, де енергетичний рівень вищий, електрони переходять до металу з нижчим енергетичним рівнем. Контактні потенціали, як правило, мають малі значення порівняно з іншими потенціалами (електродним і дифузійним), тому їх величинами можна знехтувати.

Класифікації гальванічних елементів враховують дві різні ознаки:

- 1) За характером сумарного процесу, який перебігає в гальванічному елементі, розглядають *хімічні і концентраційні гальванічні елементи*.
- 2) За наявністю або відсутністю дифузійного потенціалу в гальванічному елементі розрізняють *гальванічні елементи з переносом і без переносу*.

*Хімічні гальванічні елементи* складаються з електродів, на яких перебігають різні потенціал-визначаючі реакції, тобто електрична енергія в елементі виробляється внаслідок перебігу хімічної реакції.

*Концентраційні гальванічні елементи* складаються з електродів, на яких перебігають однакові потенціал-визначаючі реакції, але електроди відрізняються різними активностями речовин, що беруть участь в реакціях, тобто електрична енергія виробляється внаслідок вирівнювання активностей одних і тих же учасників реакції.

*Гальванічними елементами з переносом* називають гальванічні елементи, електроди яких знаходяться в різних розчинах (розплавах) електроліту, що відрізняються один від одного за будь-якими властивостями (хімічним складом, концентраціями, природою розчинників).

*Гальванічними елементами без переносу* називають гальванічні елементи, електроди яких знаходяться в одному розчині (розплаві) електроліту, тобто в них відсутній дифузійний потенціал.

В табл. 3.1 наведені приклади деяких гальванічних елементів різних видів.

## Гальванічні елементи

Назва гальванічного елемента	Схема гальванічного елемента	Потенціал-визначаючі реакції
хімічний гальванічний елемент з переносом	$(-)(Pt) \ H_2   H^+    Cl^-   AgCl, Ag(+)$ загальна реакція $H_2 + 2H_2O + 2AgCl = 2H_3O^+ + 2Ag + 2Cl^-$	Анод: $H_2 + 2H_2O - 2e \rightleftharpoons 2H_3O^+$ . Катод: $2AgCl + 2e \rightleftharpoons 2Ag + 2Cl^-$
хімічний гальванічний елемент без переносу	$(-)(Pt) \ H_2   HCl   AgCl, Ag(+)$ загальна реакція $H_2 + 2H_2O + 2AgCl = 2H_3O^+ + 2Ag + 2Cl^-$	Анод: $H_2 + 2H_2O - 2e \rightleftharpoons 2H_3O^+$ . Катод: $2AgCl + 2e \rightleftharpoons 2Ag + 2Cl^-$
концентраційний гальванічний елемент з переносом	$(-)(Cu) \   \ Cu^{2+}    Cu^{2+}   Cu(+)$ $a_1 \quad a_2$	Анод: $Cu - 2e \rightleftharpoons Cu^{2+}$ . Катод: $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$
концентраційний гальванічний елемент без переносу	$(-)(Hg) \ Cu   Cu^{2+}   Cu (Hg)(+)$ $a_1 \quad a_2$	Анод: $Cu - 2e \rightleftharpoons Cu^{2+}$ . Катод: $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$

Стандартним або нормальним електродним потенціалом називають електродний потенціал, який виміряли за стандартних умов (активності всіх речовин у розчині, що беруть участь в електродній реакції, дорівнюють 1) відносно стандартного водневого електрода.

Значення стандартних електродних потенціалів наведені в довідниках. Їх використовують для термодинамічного аналізу можливості перебігу окисно-відновних реакцій, а також для

розрахунку електродних потенціалів при умовах, які відрізняються від стандартних.

Якщо електрохімічні дослідження проводять при нестандартних умовах, електродний потенціал визначають за рівнянням Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)}, \quad (3.1)$$

де  $E$  – електродний потенціал при нестандартних умовах;  $E^0$  – стандартний електродний потенціал;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура;  $n$  – кількість електронів, які беруть участь в електрохімічній реакції;  $F$  – число Фарадея;  $a(Ox)$  – активність окисника;  $a(Red)$  – активність відновника.

Рівняння (3.1) для металічних електродів (електродів першого роду) має вигляд

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(Me^{n+}), \quad (3.2)$$

де  $a(Me^{n+})$  – активність йонів металу в розчині.

Рівняння (3.1) для електродів другого роду (каломельного, хлорсрібного, бромсрібного, йодсрібного, ртуть-сульфатного) можна записати таки чином

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a(An^{n-}), \quad (3.3)$$

де  $a(An^{n-})$  – активність аніонів у розчині.

Кількісною характеристикою гальванічного елемента є його **електрорушійна сила (ЕРС)** – різниця потенціалів правильно розімкненого елемента, тобто різниця потенціалів між кінцями провідників першого роду з одного і того ж матеріалу, приєднаних до електродів гальванічного елемента.

Розраховують ЕРС гальванічного елемента за рівнянням

$$E = E_+ - E_-, \quad (3.4)$$

де  $E_+$  і  $E_-$  – електродні потенціали, відповідно, катода та анода.

Стандартне значення ЕРС гальванічного елемента розраховують за рівнянням

$$E^0 = E^0_+ - E^0_-, \quad (3.5)$$

де  $E^{\circ}_+$  і  $E^{\circ}_-$  – стандартні електродні потенціали, відповідно, катода і анода.

### *Хід роботи*

1. Отримайте у викладача завдання щодо вибору електродів (першого і другого роду) для складання гальванічних елементів.
2. Запишіть в табл. 3.3 схеми гальванічних елементів, враховуючи правило правого плюса.
3. Запишіть в табл. 3.3 рівняння потенціал-визначаючих реакцій, які перебігають на електродах, вказавши катод і анод, загальну реакцію, а також тип гальванічного елемента.
4. Зачистіть наждачним папером металеву частину електродів, промийте їх дистильованою водою, висушіть фільтрувальним папером і занурте у хімічні склянки з відповідними розчинами електролітів.
5. Приготуйте сольовий місток з насиченого розчину KCl чи  $KNO_3$  і перевірте його на відсутність бульбашок повітря. Промийте сольовий місток дистильованою водою і витріть фільтрувальним папером.
6. Складіть гальванічний елемент з двох електродів першого роду.
7. Зверніть увагу на те, що перед вимірюванням ЕРС гальванічний елемент потрібно витримати 3–5 хвилин для встановлення рівноважного значення ЕРС, а ланцюг замикає лише на короткий час для запобігання поляризації електродів.
8. Підключіть гальванічний елемент до високоомного вольтметра, виміряйте ЕРС і відключіть від приладу. Вимірювання повторіть 3 рази. Отриманий результат запишіть в табл. 3.3.
9. Складіть гальванічний елемент з електрода першого роду і електрода другого роду.
10. Врахуйте п. 7. Підключіть зібраний гальванічний елемент до високоомного вольтметра, виміряйте ЕРС і відключіть від приладу. Отриманий результат запишіть в табл. 3.3.
11. Складіть гальванічний елемент з однакових електродів, але які мають різні активності йонопровідних фаз.

12. Врахуйте п. 7. Підключіть зібраний гальванічний елемент до високоомного вольтметра, виміряйте ЕРС і відключіть від приладу. Отриманий результат запишіть в табл. 3.3.
13. Розрахуйте теоретичні значення ЕРС для кожного складеного гальванічного елемента за рівнянням (3.4). Необхідні дані для розрахунків електродних потенціалів за рівняннями (3.2) і (3.3) візьміть в довіднику (стандартні електродні потенціали, середні коефіцієнти активностей солей в розчинах вказаних концентрацій). Запишіть всі розрахунки в протокол.
14. Заповніть табл. 3.3 і проаналізуйте отримані дані, обравши гальванічні елементи з найбільшою та найменшою ЕРС. Поясніть одержані дані.
15. Зробіть висновок щодо типів досліджуваних гальванічних елементів (хімічні, концентраційні, з переносом, без переносу).

Таблица 3.3

### Результати розрахунків

п/п	Характеристика гальванічного елемента (ГЕ)	$E_{\text{експ}},$ В	$E_{\text{теор}},$ В	$\Delta E,$ В	Тип ГЕ
1	Схема ГЕ Катод: <i>електродна реакція</i> Анод: <i>електродна реакція</i>	$E_1 = \dots В$ $E_2 = \dots В$ $E_3 = \dots В$ <b><math>E_{\text{сеп}} = \dots В</math></b>			
2	Схема ГЕ Катод: <i>електродна реакція</i> Анод: <i>електродна реакція</i>	$E_1 = \dots В$ $E_2 = \dots В$ $E_3 = \dots В$ <b><math>E_{\text{сеп}} = \dots В</math></b>			
3	Схема ГЕ Катод: <i>електродна реакція</i> Анод: <i>електродна реакція</i>	$E_1 = \dots В$ $E_2 = \dots В$ $E_3 = \dots В$ <b><math>E_{\text{сеп}} = \dots В</math></b>			

### **Контрольні питання**

1. Що таке гальванічний елемент? Які види потенціалів виникають в гальванічному елементі?
2. Який електродний потенціал називають стандартним?
3. Як розрахувати електродний потенціал?
4. Як скласти гальванічний елемент, щоб зменшити дифузійний потенціал?
5. Як розрахувати ЕРС гальванічного елемента?
6. Які гальванічні елементи називають хімічними? Наведіть приклад у вигляді схеми гальванічного елемента.
7. Які гальванічні елементи називають концентраційними? Наведіть приклад у вигляді схеми гальванічного елемента.
8. Які гальванічні елементи називають гальванічними елементами без переносу? Наведіть приклад у вигляді схеми гальванічного елемента.
9. Які гальванічні елементи називають гальванічними елементами з переносом? Наведіть приклад у вигляді схеми гальванічного елемента.
10. Який електрод в гальванічному елементі називають катодом? анодом?

### **3.2. Визначення термодинамічних величин електрохімічної реакції в гальванічному елементі**

Мета роботи: розрахувати термодинамічні величини електрохімічної реакції, яка перебігає в гальванічному елементі.

Задачі роботи:

1. Скласти гальванічний елемент.
2. Записати схему гальванічного елемента, рівняння потенціал-визначаючих реакцій на катоді і на аноді та рівняння загальної реакції.
3. Виміряти значення ЕРС гальванічного елемента при трьох температурах.

4. Розрахувати температурний коефіцієнт ЕРС гальванічного елемента графічним методом.
5. Розрахувати зміну вільної енергії Гіббса електрохімічної реакції в гальванічному елементі.
6. Розрахувати зміну ентальпії електрохімічної реакції в гальванічному елементі аналітичним і графічним методом.
7. Розрахувати зміну ентропії електрохімічної реакції в гальванічному елементі аналітичним і графічним методом.
8. Розрахувати теплоту електрохімічної реакції, що виділяється або поглинається в гальванічному елементі.

Реактиви: водні розчини солей  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ; насичені водні розчини  $\text{KCl}$  чи  $\text{KNO}_3$ .

Обладнання: високоомний вольтметр для вимірювання ЕРС; термостат; сольовий місток з насиченим розчином калій хлориду чи калій нітрату; електроди першого (мідний, цинковий, нікелевий, кадмієвий) і другого роду (каломельний, хлорсрібний); мірний циліндр ємністю 50-100  $\text{cm}^3$ , наждачний і фільтрувальний папір.

### **Теоретичний зміст**

Термодинамічну константу рівноваги  $K_a$  оберненої електрохімічної реакції, яка перебігає в гальванічному елементі, визначають за рівнянням

$$\ln K_a = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{E \cdot n \cdot F}{R \cdot T}, \quad (3.6)$$

де  $\Delta G$  – зміна вільної енергії Гіббса електрохімічної реакції;  $n$  – кількість електронів, які беруть участь в електрохімічній реакції;  $F$  – число Фарадея;  $E$  – ЕРС;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура.

Термодинамічні функції електрохімічних реакцій, які перебігають в гальванічних елементах, обчислюють за рівняннями, наведеними нижче:

зміна вільної енергії Гіббса

$$\Delta G = -nFE , \quad (3.7)$$

зміна ентропії

$$\Delta S = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p , \quad (3.8)$$

зміна ентальпії

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S , \quad (3.9)$$

де  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$  – температурний коефіцієнт ЕРС.

Температурний коефіцієнт ЕРС визначають аналітичним або графічним методом.

1. Аналітичний метод використовують, якщо є математичне рівняння залежності  $E = f(T)$ . В цьому випадку для знаходження  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$  проводять диференціювання цього рівняння.

2. Графічний метод використовують, якщо є дані про три або більше значень ЕРС при різних температурах.

В цьому випадку для знаходження  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$  будують залежність  $E = f(T)$  і графічно розв'язують рівняння

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p T . \quad (3.10)$$

Кількість теплоти ( $Q$ ), що виділяється або поглинається в гальванічному елементі, розраховують за рівнянням

$$Q = T \cdot \Delta S . \quad (3.11)$$

## *Хід роботи*

1. Отримайте завдання у викладача щодо електродів для складання гальванічного елемента.
2. Запишіть схему гальванічного елемента, враховуючи правило правого плюса. Внесіть результати в табл. 3.4.
3. Запишіть рівняння потенціал-визначаючих реакцій, які перебігають на електродах, вказавши катод і анод, рівняння загальної реакції, а також тип гальванічного елемента.
4. Зачистіть наждачним папером металеві частини електродів, промийте дистильованою водою, висушіть фільтрувальним папером і занурте їх у хімічні склянки з відповідними розчинами електролітів.
5. Приготуйте сольовий місток з насиченого розчину KCl чи  $KNO_3$  і перевірте його на відсутність бульбашок повітря. Промийте сольовий місток дистильованою водою і витріть фільтрувальним папером.
6. Складіть гальванічний елемент.
7. Зверніть увагу на те, що перед вимірюванням ЕРС гальванічного елемента його потрібно витримати 3-5 хвилин для встановлення рівноважного значення ЕРС, а ланцюг замикає лише на короткий час для запобігання поляризації електродів.
8. Виміряйте три рази значення ЕРС гальванічного елемента в термостаті для кожної з трьох температур, вказаних викладачем. Внесіть отримані значення ЕРС в табл. 3.4.
9. Розрахуйте температурний коефіцієнт ЕРС гальванічного елемента графічним методом, побудувавши залежність  $ЕРС = f(T)$  і графічно розв'язавши лінійне рівняння (3.10). Внесіть розраховане графічним методом значення температурного коефіцієнта ЕРС в табл. 3.4.
10. Розрахуйте термодинамічні константи рівноваги електрохімічної реакції при трьох температурах за рівнянням (3.6). Внесіть розраховані значення термодинамічних констант рівноваги в табл. 3.4.

11. Розрахуйте зміну вільної енергії Гіббса електрохімічної реакції при трьох температурах за рівнянням (3.7). Внесіть розраховані значення зміни вільної енергії Гіббса в табл. 3.4.
12. Розрахуйте зміну ентальпії електрохімічної реакції аналітичним методом за рівнянням (3.9), а також графічним методом, застосувавши залежність  $E_{PC}=f(T)$  і графічно розв'язавши лінійне рівняння (3.10). Внесіть розраховані аналітичним і графічним методами значення зміни ентальпії в табл. 3.4.
13. Розрахуйте зміну ентропії електрохімічної реакції аналітичним методом за рівнянням (3.8) і графічним методом за залежністю  $E_{PC}=f(T)$ , графічно розв'язавши лінійне рівняння (3.10). Внесіть розраховані аналітичним і графічним методами значення зміни ентропії в табл. 3.4.
14. Розрахуйте теплоту електрохімічного процесу за рівнянням (3.11) і внесіть результати в табл. 3.4.
15. Проаналізуйте отримані дані і зробіть висновок щодо самочинності протікання електрохімічної реакції в досліджуваному гальванічному елементі; зміни упорядкування системи; поглинання чи виділення теплоти в ході реакції; співвідношення між зміною ентальпії електрохімічної реакції та теплотою процесу.

Таблиця 3.4

### Результати розрахунків

Об'єкт дослідження: гальванічний елемент

Схема гальванічного елемента \_\_\_\_\_

Тип гальванічного елемента \_\_\_\_\_

Катод: *електродна реакція* \_\_\_\_\_

Анод: *електродна реакція* \_\_\_\_\_

Загальна електрохімічна реакція \_\_\_\_\_

T, K	E, B	$\frac{dE}{dT}$ , B/K	K <sub>a</sub>	ΔG	ΔH	Q	ΔS
				кДж/моль			Дж/(моль·К)
	E <sub>1</sub> =...В E <sub>2</sub> =...В E <sub>3</sub> =...В <b>E<sub>сеп</sub>=...В</b>	-					
	E <sub>1</sub> =...В E <sub>2</sub> =...В E <sub>3</sub> =...В <b>E<sub>сеп</sub>=...В</b>						
	E <sub>1</sub> =...В E <sub>2</sub> =...В E <sub>3</sub> =...В <b>E<sub>сеп</sub>=...В</b>						
Граф. значення	_____	....	—	—	....	....	—

### *Контрольні питання*

1. Запишіть схему елемента Вестона, потенціал-визначаючі реакції на катоді і на аноді, струмо-утворюючу реакцію.
2. Яка роль елемента Вестона в електрохімічних дослідженнях?
3. Наведіть схеми оборотно працюючих гальванічних елементів з температурним коефіцієнтом: 1) більшим за 0; 2) меншим за 0; 3) близьким до 0. Нагріваються чи охолоджуються такі гальванічні елементи при роботі?
4. Побудуйте схематичну залежність ЕРС гальванічного елемента від температури. Які фізико-хімічні параметри можна визначити за допомогою цього графіка?
5. Які експериментальні дані потрібні для розрахунку термодинамічних величин струмо-утворюючої реакції, яка перебігає в гальванічному елементі?

### 3.3. Дослідження корозії металів

Мета роботи: проаналізувати процес корозії в металевій конструкції, яка експлуатується в агресивному середовищі і кількісно охарактеризувати процес руйнування металу.

#### Задачі роботи

1. Визначити вид корозії в металевій конструкції, яка містить два метали, що контактують, і знаходиться в агресивному середовищі.
2. Записати рівняння електродних процесів і вкажіть продукти корозії.
3. Визначити тип деполяризації при корозії.
4. Записати схему гальванічного елемента, що утворюється при корозії.
5. Розрахувати швидкість корозії в г/(доба·м<sup>2</sup>).
6. Розрахувати густину корозійного струму.
7. Зробити висновок щодо руйнування металевої конструкції.

#### ***Теоретичний зміст***

*Корозією металів* називають самочинний процес руйнування металів під впливом агресивних компонентів навколишнього середовища (газів, розчинів неелектролітів і електролітів).

Корозія металів відноситься до окисно-відновного процесу, в якому метал (відновник) окиснюється, а агресивний компонент (окисник) відновлюється. Такий процес перебігає, як правило, на межі поділу фаз при взаємодії металу з газом або рідиною.

В залежності від умов взаємодії металу з навколишнім середовищем і за механізмом протікання процесу корозії розрізняють хімічну та електрохімічну корозію.

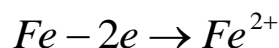
*Хімічна корозія* – це хімічна реакція між металом і агресивним компонентом в середовищах, які не проводять електричний струм (наприклад, у газах і парах при високій температурі, в безводних органічних розчинниках, рідкому бромі, рідкій сірці та інші).

Важливими особливостями хімічної корозії є: 1) відсутність розчинів електролітів; 2) перебіг хімічної реакції без виникнення в системі електричного струму.

*Електрохімічною корозією* називають руйнування металу в середовищі розчинів електролітів (в розчинах солей, кислот, лугів, зокрема в морській воді, атмосфері вологого газу, ґрунті) з виникненням в системі електричного струму. При електрохімічній корозії утворюється велика кількість гальванічних елементів, на анодах яких перебігає процес окиснення металу, а на катодах – відновлення окисника.

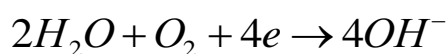
Гальванічний елемент, який утворюється при електрохімічній корозії, відрізняється від звичайного гальванічного елемента тим, що в ньому електроди з'єднані не з провідником, а знаходяться в безпосередньому контакті між собою, тобто утворюється *короткозамкнений гальванічний елемент*.

Анодний процес електрохімічної корозії не залежить від природи електроліту і описується, наприклад, для залізного анода рівнянням



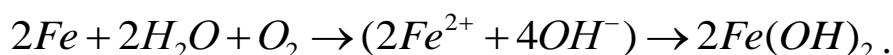
Катодний процес електрохімічної корозії визначається природою електроліту:

1) При корозії в нейтральному або лужному аерованому середовищі на катоді перебігає реакція



і такий процес називають корозією з поглинанням кисню, або *кисневою деполяризацією*.

Сумарне рівняння процесу корозії заліза в нейтральному аерованому середовищі в присутності кисню має вигляд



В присутності кисню і води відбувається окиснення ферум(II) гідроксиду з утворенням ферум(III) гідроксиду, який перетворюється на іржу

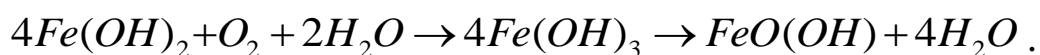
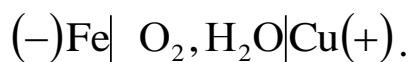
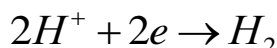


Схема короткозамкненого гальванічного елемента у випадку корозії заліза в нейтральному аерованому середовищі має вигляд

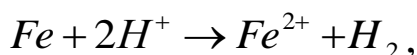


2) При корозії в кислому середовищі на катоді перебігає реакція



і процес називають корозією з виділенням водню, або *водневою деполаризацією*.

Сумарне рівняння процесу корозії заліза *в кислому середовищі*



а схема короткозамкненого гальванічного елемента



Швидкість хімічної та електрохімічної корозії металів характеризують за допомогою масового ( $K_{\text{мас}}, \frac{e}{\text{доба} \cdot \text{м}^2}$ ) і глибинного ( $\Pi, \frac{\text{мм}}{\text{рік}}$ ) показників

$$K_{\text{мас}} = \frac{m_1 - m_2}{t \cdot S}, \quad (3.12)$$

$$\Pi = \frac{K_{\text{мас}} \cdot 365}{\rho}, \quad (3.13)$$

де  $m_1$  і  $m_2$  – відповідно початкова маса зразка (до корозії) та кінцева маса зразка (після корозії) без продуктів корозії;  $t$  – час корозії;  $S$  – площа поверхні зразка;  $\rho$  – густина металу; 365 – кількість днів в році.

Для електрохімічної корозії також важливою характеристикою процесу є густина корозійного струму

$$i_{\text{кор}} = K_{\text{мас}} \frac{n \cdot F}{24 \cdot M}, \quad (3.14)$$

де  $i_{\text{кор}}$  – густина корозійного струму;  $M$  – молярна маса металу;

$n$  – число електронів, які віддає метал при окисненні;  $F$  – число Фарадея; 24 – кількість годин в добі.

### *Хід роботи*

1. Робота виконується за індивідуальними завданнями, наведеними у табл. 3.5.

Таблиця 3.5

#### **Індивідуальні завдання**

№№	Металева конструкція містить два метали, що контактують, і знаходиться в агресивному середовищі	Агресивне середовище	Швидкість корозії, мм/рік
1	Cu – Zr	Вологе повітря, що містить SO <sub>3</sub>	0,015
2	Pt – Al	Вологе повітря, що містить HCl	0,005
3	Mn – Pb	Вологе повітря, що містить SO <sub>3</sub>	0,007
4	Co – W	Вологе повітря, що містить CO <sub>2</sub>	0,004
5	Sb – Al	Вологе повітря, що містить H <sub>2</sub> S	0,003
6	Ti – Ni	Природна вода, що містить H <sub>2</sub> S	0,006
7	Bi – Ti	Морська вода, pH=7,5	0,05
8	Sn – Pt	Морська вода, pH=8	0,04
9	Cd – Mn	Морська вода, pH=7	0,03
10	Fe – Ni	Природна вода, що містить кисень	0,01
11	Zn – Cu	Ґрунтова вода, що містить кисень	0,08
12	Co – Cr	Ґрунтова вода, що містить кисень	0,09
13	Ti – In	Ґрунтова вода, що містить кисень	0,02
14	Sn – Cd	Технічна вода, що містить CH <sub>3</sub> COOH	0,01

15	Cr – Fe	Технічна вода, що містить КОН	0,1
16	Cu – Zr	Морська вода, рН=7,2	0,2
17	Pt – Al	Морська вода, рН=7,5	0,3
18	Mn – Pb	Морська вода, рН=8,1	0,4
19	Co – W	Природна вода, що містить кисень	0,005
20	Sb – Al	Ґрунтова вода, що містить кисень	0,004
21	Ti – Ni	Ґрунтова вода, що містить SO <sub>3</sub>	0,03
22	Ti – Ni	Технічна вода, що містить NaOH	0,02
23	Bi – Ti	Технічна вода, що містить CH <sub>3</sub> COOH	0,01
24	Sn – Pt	Технічна вода, що містить КОН	0,07
25	Cd – Mn	Ґрунтова вода, що містить кисень	0,08
26	Fe – Ni	Ґрунтова вода, що містить SO <sub>3</sub>	0,09
27	Zn – Cu	Ґрунтова вода, що містить CO <sub>2</sub>	0,05

- Визначте вид корозії в металевій конструкції, яка експлуатується в агресивному середовищі, звернувши увагу на його склад.
- Напишіть рівняння електродних процесів, враховуючи склад агресивного середовища, і вкажіть продукти корозії в сумарному рівнянні електрохімічної реакції.
- Визначте тип деполяризації.
- Запишіть схему гальванічного елемента, що утворюється при корозії.
- Розрахуйте швидкість корозії металевої конструкції за рівняннями (3.12-3.13); значення густини металу, який руйнується, візьміть в довіднику.
- Розрахуйте густину корозійного струму за рівнянням (3.14).
- Зробіть висновок щодо руйнування металевої конструкції.

### *Контрольні питання*

1. Що називається корозією металів? Як класифікують корозійні процеси за механізмом взаємодії метала з середовищем?
2. На яких наукових підходах базуються методи захисту металів від корозії? Охарактеризуйте ці підходи.
3. Мідь не реагує з розведеними кислотами, але якщо мідна пластина, занурена в розведений розчин кислоти, контактує з алюмінієвою пластиною, відбувається утворення водню. Поясніть це явище.
4. На основі розрахунку ЕРС покажіть, які з пар металів при роботі в морській воді будуть найбільш корозійно небезпечними: а) Fe-Cu; б) Fe-Zn; в) Zn-Cu. Електродні потенціали в цих умовах відповідно дорівнюють:  $E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0} = -0,50 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0} = -0,80 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^0} = 0,05 \text{ В}$ ,  $E_{(\text{Pt})\text{O}_2|\text{OH}^-} = 0,82 \text{ В}$ .

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Солдаткіна Л. М. Основи електрохімії: Теорія та задачі : навч. посіб. Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2017. 200 с.
2. Солдаткіна Л. М. Організація наукових досліджень в галузі фізичної та колоїдної хімії : навч. посіб. Одеса: ОНУ, 2014. 177 с.
3. Кислова О. В., Макеєва І. С. Основи електрохімії : навч. посіб. К. : КНУТД, 2017. 128 с
4. Теоретичні аспекти електрохімічних методів аналізу екологічних систем [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 101«Екологія» / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад. : О. В. Кофанова, Н. А. Гуц. Електронні текстові дані (1 файл : 1,37 Мбайт). Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 74 с.
5. Миронюк І. Ф., Микитин І. М. Електрохімія та її практичні аспекти: навчальний посібник. Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2016. 174 с.
6. Яцимирський А. В., Болдирєва О. Ю., Роїк О. С. Фізична хімія. Електрохімія : навч. посіб. для студ. хім. ф-тів вищ. навч. закл.; Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка. К.: LAT & K, 2015. 138 с.

*Навчальне видання*

**ФІЗИЧНА ХІМІЯ**  
**Основи електрохімії:**  
**Електрорушійні сили гальванічних елементів.**  
**Корозія металів**

**ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**

до лабораторного практикуму  
здобувачів факультету хімії та фармації  
першого (бакалаврського) рівня вищої освіти,  
спеціальності 102 «Хімія»

**Електронне практичне видання**

***Укладачі:***

**Солдаткіна Людмила Михайлівна**  
**Перлова Ольга Вікторівна**

*В авторській редакції*

Затвердж. авт. 09.09.2024. Шрифт Times New Roman.  
Системні вимоги: операційна система сумісна з програмним забезпеченням  
для читання файлів формату PDF.  
Обсяг 0,7 МБ. Зам. № 2856.

Видавець і виготовлювач  
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.  
65082, м. Одеса, вул. Університетська, 12, Україна  
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua