

**Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України**  
**Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника**  
**Інститут природничих наук**  
**Катедра неорганічної і фізичної хемії**

Л.Я. Мідак

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**  
**ДО ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ З КУРСУ**  
**«ФІЗИЧНА ХІМІЯ:**  
**ХІМІЧНА КІНЕТИКА, ЕЛЕКТРОХІМІЯ»**  
**(для студентів напрямку підготовки 6.040101-хемія)**

Затверджено  
на засіданні кафедри  
неорганічної і фізичної хімії  
(протокол №6 від 29.12.2011 р.)

Івано-Франківськ

2012

Мідак Л.Я. Методичні вказівки до практичних занять з курсу «Фізична хімія: Хімічна кінетика, Електрохімія.»: Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2012. – 32 с.

Репрезентовано методичні вказівки до практичних занять з курсу «Фізична хімія: Хімічна кінетика, Електрохімія». Методичні рекомендації розроблені на основі курсу лекцій з фізичної хімії. Теоретична частина програми містить розділи: основні поняття і визначення, прості необоротні реакції, вплив температури на швидкість хімічних реакцій, вплив температури на швидкість хімічних реакцій, електрохімічні елементи та електрорушійна сила, електроліз: закони Фарадея.

Навчальна програма курсу призначена для підготовки спеціалістів зі напрямку підготовки «Хімія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 32.

### Зміст

Тематика практичних занять.....	3
Основні поняття і визначення.....	7
Прості необоротні реакції.....	9
Вплив температури на швидкість хімічних реакцій.....	14
Електрична провідність розчинів електролітів.....	16
Електрохімічні елементи. Електрорушійна сила.....	21
Електроліз. Закони Фарадея.....	29
Рекомендована література.....	32

© Катедра неорганічної і фізичної хімії  
Прикарпатського національного  
університету ім. В.Стефаника  
© Мідак Лілія Ярославівна

## ТЕМАТИКА ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ

### Практичне заняття №1

**Тема:** Предмет хімічної кінетики. Основні поняття і визначення. (Розв'язування задач)

План:

1. Предмет та завдання хімічної кінетики.
2. Швидкість реакції та одиниці її виміру.
3. Основний (перший) постулат хімічної кінетики. Константа швидкості реакції та її фізичний зміст.
4. Молекулярність і порядок хімічних реакцій.

### Практичне заняття №2

**Тема:** Кінетика реакцій простих типів. (Розв'язування задач)

1. Реакції першого порядку. Кінетичне рівняння.
2. Константа швидкості та період напівперетворення.

### Практичне заняття №3

**Тема:** Кінетика реакцій простих типів. (Розв'язування задач)

1. Реакції II-III порядків. Кінетичні рівняння.
2. Константа швидкості та період напівперетворення.

### Практичне заняття №4

**Тема:** Кінетика реакцій простих типів. (Розв'язування задач)

1. Реакції n-го порядку. Кінетичне рівняння.
2. Методи визначення порядку реакції.

### Практичне заняття №5

**Тема:** Кінетика складних реакцій.

1. Принцип незалежності протікання окремих стадій складного хімічного процесу.
2. Оборотні, паралельні та послідовні реакції першого та другого порядку. Диференціальна та інтегральна форма кінетичного рівняння цих реакцій. Розрахунки за кінетичними рівняннями.
3. Графічне представлення часової залежності концентрації учасників реакції.

### Практичне заняття №6

**Тема:** Вплив температури на швидкість реакцій. (Розв'язування задач)

1. Визначення температурного коефіцієнта. Правило Вант-Гоффа.
2. Розрахунок енергії активації хімічної реакції. Рівняння Ареніуса.
3. Взаємозв'язок енергії активації та температурного коефіцієнту.

### **Практичне заняття №7**

*Тема: Особливості реакцій в конденсованих системах. (Семинар)*

1. Коефіцієнт активності. Рівняння Бренстеда-Б'єрума.
2. Активність та йонна сила.
3. Кінетична характеристика йонних реакцій в розчинах.
4. Клітковий ефект.

### **Практичне заняття №8**

*Тема: Ланцюгові та фотохімічні реакції. (Семинар)*

1. Фотохімічні реакції.
2. Механізм та стадії фотохімічного процесу.
3. Основні закони фотохімії. Квантовий вихід.
4. Кінетика фотохімічних реакцій.
5. Метод стаціонарних концентрацій в кінетиці фотохімічних процесів.
6. Явище сенсibiliзації.

### **Практичне заняття №9**

*Тема: Кінетика гетерогенних хімічних процесів. (Семинар)*

1. Стадії гетерогенного хімічного процесу.
2. Кінетична та дифузійна області протікання гетерогенних реакцій.
3. Закони дифузії (закони Фіка).
4. Розподіл концентрації учасників реакції при гетерогенному процесі.
5. Кінетика гетерогенної реакції першого порядку.
6. Фактори впливу на швидкість гетерогенних реакцій.

### **Практичне заняття №10**

*Тема: Каталіз. (Семинар)*

1. Основні поняття та визначення каталізу.
2. Класифікація каталітичних процесів. Загальна характеристика каталітичних процесів.
3. Кінетика гомогенних каталітичних реакцій. Рівняння Міхаеліса-Ментен.
4. Автокаталіз. Загальний та специфічний кислотно-основний каталіз.

### **Практичне заняття №11**

*Тема: Каталіз. (Семинар)*

1. Ферментативний каталіз.
2. Природа та будова ферментів. Класифікація ферментів.
3. Кінетика ферментативного каталізу в рамках рівняння Міхаеліса-Ментен.

### **Практичне заняття №12**

*Тема: Каталіз. (Семинар)*

1. Характерні риси гетерогенних каталітичних процесів.
2. Вибіркова дія каталізатора, змішані каталізатори, отруєння каталізаторів.
3. Кінетична і дифузійна області гетерогенно-каталітичного процесу.
4. Мультиплетна теорія і теорія ансамблів у гетерогенному каталізі.

### **Практичне заняття №13**

**Тема: Електроліз. Загальні положення. (Семинар)**

1. Практичне використання електролізу і електросинтезу, гальванотехніки і електрохімічних перетворювачів енергії.
2. Властивості провідників першого та другого роду.
3. Основні електрохімічні катодні і анодні реакції
4. Закони Фарадея. Електричні одиниці.

### **Практичне заняття №14**

**Тема: Електроліз. (Розв'язування задач)**

1. Закони Фарадея. Електричні одиниці.
2. Розрахунок виходу за струмом.

### **Практичне заняття №15**

**Тема: Електролітична дисоціація в розчинах електролітів. (Розв'язування задач)**

1. Основи теорії електролітичної дисоціації. Закон розбавлення Освальда.
2. Ізотонічний коефіцієнт, його зв'язок зі ступенем дисоціації.

### **Практичне заняття №16**

**Тема: Міжйонна взаємодія в розчинах електролітів. (Розв'язування задач)**

1. Активність і коефіцієнт активності розчинів електролітів і окремих йонів, а також зв'язок між ними.
2. Залежність середнього коефіцієнту активності від концентрації розчину; йонна сила розчину.

### **Практичне заняття №17**

**Тема: Електрична провідність розчинів електролітів. (Розв'язування задач)**

1. Питома електропровідність розчинів електролітів і її залежність від концентрації.
2. Еквівалентна електропровідність, її фізичний зміст, залежність від концентрації і розведення розчину.
3. Рівняння Кольрауша для еквівалентної електропровідності.

### **Практичне заняття №18**

**Тема: Електрична провідність розчинів електролітів. (Розв'язування задач)**

1. Рухливість йонів.
2. Числа переносу йонів і їх зв'язок з рухливостями йонів.

### **Практичне заняття №19**

**Тема: Електродні потенціали та ЕРС гальванічних елементів. (Розв'язування задач)**

1. Механізм виникнення стрибка потенціалів.
2. Електроди першого та другого роду.

3. Залежність електродного потенціалу від концентрації і активності компонентів розчину, рівняння Нернста.

### **Практичне заняття №20**

**Тема: Електродні потенціали та ЕРС гальванічних елементів. (Семинар)**

1. Визначення і приклади електрохімічних елементів.
2. Класифікація електрохімічних елементів. ЕРС гальванічних елементів.
3. Зворотні і незворотні гальванічні елементи.
4. Стрибки потенціалів і ЕРС. Знаки ЕРС.
5. Термодинамічна характеристика електрохімічних елементів.
6. Концентраційні елементи з переносом і без переносу та ЕРС для них.

### **Практичне заняття №21**

**Тема: Потенціометрія. (Семинар)**

1. Визначення рН та кількісна оцінка кислотності розчинів.
2. Потенціометричне титрування та його різновиди.
3. Способи представлення кривих титрування.

### **Практичне заняття №22**

**Тема: Нерівноважні електродні процеси. Прикладна електрохімія. (Семинар)**

1. Загальні положення кінетики електродних процесів.
2. Концентраційна поляризація. Характеристика ідеально поляризованих електродів.
3. Електрохімічна поляризація та її вплив на процес електролізу. Напруга розкладу водних розчинів кислот, лугів і солей.

### **Практичне заняття №23**

**Тема: Нерівноважні електродні процеси. Прикладна електрохімія. (Семинар)**

1. Перенапруга катодного і анодного процесів.
2. Рівняння Тафеля.
3. Теорія водневої перенапруги.

### **Практичне заняття №24**

**Тема: Нерівноважні електродні процеси. Прикладна електрохімія. (Семинар)**

Вольтамперометричні методи фізико-хімічних досліджень та аналізу:

1. Полярографія.
2. Вольтамперометрія.
3. Амперометричне титрування.

## 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ВИЗНАЧЕННЯ

**Швидкістю реакції** називають кількість молекул речовини, що реагують за одиницю часу. Порівняння швидкостей різних реакцій можливе лише у випадку, коли об'єми реагуючих систем однакові; тому швидкість відносять до одиниці об'єму:

$$v = \mp \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dt}$$

де  $V$ - об'єм системи,  $dN$  -число молекул речовини, що прореагували за час  $t$ .

Знак плюс відноситься до випадку, коли швидкість визначається за речовиною, що утворюється в реакції, знак мінус - коли швидкість визначається за вихідною речовиною. Оскільки в хімічній реакції речовини реагують у певних співвідношеннях, то швидкість можна розрахувати за величинами  $dN$  будь-якої речовини, що бере участь в реакції.

Якщо об'єм системи залишається незмінним, то можна замість числа частинок використати концентрацію, і тоді швидкість реакції дорівнює зміні концентрації за одиницю часу:

$$v = \mp \frac{dC}{dt}$$

Оскільки під час реакції концентрації речовин змінюються, швидкість є функцією часу. Можна ввести поняття середньої швидкості реакції у заданому інтервалі часу від  $t_1$  до  $t_2$ :

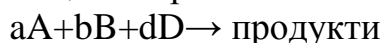
$$\bar{v} = \frac{1}{V} \cdot \frac{N_2 - N_1}{t_2 - t_1}$$

де  $N_1$  і  $N_2$  – число молекул речовини в моменти часу  $t_1$  і  $t_2$ .

У загальному випадку швидкість реакції залежить від багатьох чинників: природи реагуючих речовин, природи розчинника для реакцій у розчинах, концентрації, температури, присутності інших речовин (каталізаторів, інгібіторів) тощо. Для заданої реакції при постійних умовах її перебігу швидкість у кожний момент залежить від концентрації. Ця залежність виражається **основним постулатом хімічної кінетики**:

*У кожний момент часу швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, зведених у деякі степені.*

Так, для деякої реакції між речовинами А, В, D,...



$$v = k c_A^{n_1} c_B^{n_2} c_D^{n_3} \dots$$

Показники степенів називаються **порядком реакції за речовинами А, В, D,...** (частковий порядок), а їх сумарне значення  $n$  називається **загальним порядком реакції**.

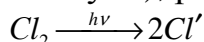
Коефіцієнт пропорційності  $k$  у кінетичному рівнянні називається **константою швидкості** реакції. Величина  $k$  чисельно дорівнює швидкості, реакції, коли концентрації всіх реагуючих речовин дорівнюють одиниці. Константи швидкості різні для різних реакцій і залежать від температури.

У багатьох випадках порядок не збігається зі стехіометричними

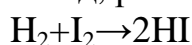
коефіцієнтами у рівнянні реакції.

Це пов'язано з відмінностями у механізмах перебігу реакцій. Більшість реакцій відбувається у декілька стадій, що мають різні швидкості, тому стехіометричне рівняння являє собою сумарний результат усіх елементарних стадій, а *загальна швидкість реакції визначається швидкістю найбільш повільної стадії* (її називають **лімітуючою стадією**).

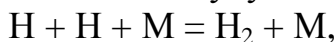
У зв'язку з цим для елементарних реакцій вводиться поняття *молекулярність* - число молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії. Якщо в елементарному акті бере участь 1 молекула (наприклад, відбувається розпад молекули), реакція є *мономолекулярною*.



Якщо в елементарному акті взаємодіють дві молекули, реакція називається *бімолекулярною*, наприклад, реакція водню з бромом або йодом.

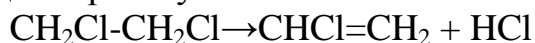


В тримолекулярних реакціях беруть участь три частинки, як, наприклад, у реакції рекомбінації атомів водню в молекулу:



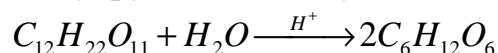
де M - молекула водню або будь-яка інша частинка.

На відміну від молекулярності порядок реакції може бути нульовим, цілочисельним, або дробовим. Лише для елементарних реакцій чисельні значення молекулярності і кінетичного порядку збігаються. Моно-, бі- і тримолекулярні реакції є в той же час реакціями першого, другого, і третього порядку, однак зворотний висновок може виявитися помилковим. Наприклад, реакція розкладу пари дихлоретану:



Але цю реакцію не можна назвати мономолекулярною, оскільки вивчення її механізму показало, що реакція перебігає через декілька елементарних стадій, моно- і бімолекулярних. У такому випадку взагалі не можна говорити про молекулярність реакції загалом, можна лише вказати на експериментально встановлений перший порядок.

У деяких випадках концентрації однієї або декількох із реагуючих речовин під час реакції змінюються дуже мало, і їх можна вважати постійними. Тоді концентрації цих речовин можна включити у константу швидкості рівняння, і *уявний* порядок реакції меншає, реакція стає псевдо n-ого порядку, де n — сума показників степенів при концентраціях, що змінюються, Так, для реакції інверсії очеретяного цукру, яка каталізується іонами водню:



кінетичне рівняння можна, записати у вигляді:

$$v = kc_{\text{цук}}c_{\text{води}}c_{H^+}$$

тобто це реакція третього порядку. Але концентрація іонів водню не змінюється під час реакції, а концентрація води, якщо вона взята у великому надлишку, також практично не змінюється. Таким чином, змінюється тільки концентрація цукру, і тоді кінетичне рівняння можна записати як



$$v = k'c_{\text{цук}}$$

тобто це реакція псевдопершого порядку.

## 2. ПРОСТІ НЕОБОРОТНІ РЕАКЦІЇ

У системі одночасно і незалежно можуть відбуватися реакції з різною швидкістю, але у протилежних напрямках: через деякий час швидкості прямої і зворотної реакцій стають однаковими, і система досягає стану рівноваги. Такі реакції називаються *кінетично оборотними*. Кінетично оборотні реакції більш точно слід називати *двосторонніми*. Деякі з них за певних умов перебігають лише в одному напрямі до практично повного зникнення вихідних речовин, тобто рівновага у таких випадках дуже сильно зміщена у бік утворення продуктів. Такі реакції називаються *кінетично необоротними*, або *односторонніми*.

### Реакції першого порядку

Кінетичне рівняння реакції першого порядку має вигляд:

$$\frac{dC}{d\tau} = -kC \text{ - диференціальна форма;}$$

$$C = C_0 e^{-k\tau} \text{ - інтегральна форма;}$$

$$\ln \frac{C_0}{C_0 - x} = K\tau$$

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0}{C_0 - x} = \frac{2,303}{\tau} \cdot \frac{C_0}{C_0 - x}$$

З останнього рівняння видно, що розмірність константи швидкості відповідає зворотному часу ( $\tau^{-1}$ ), і в залежності від величин швидкості її можна виражати в  $\text{с}^{-1}$ ,  $\text{хв.}^{-1}$ ,  $\text{•год}^{-1}$ . Оскільки концентрації речовини входять у рівняння у вигляді відношення, то їх можна виражати у будь-яких одиницях, а чисельні значення константи швидкості від цього не залежать.

Зворотна величина константи швидкості реакції першого порядку має фізичне значення *середньої тривалості життя* окремої молекули ( $k^{-1} = \tau$ ).

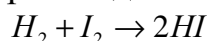
Іншою важливою характеристикою реакції є *час напівреакції* (період напіврозпаду)  $\tau_{1/2}$  - час, протягом якого прореагує половина вихідної кількості речовини.

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{K}$$

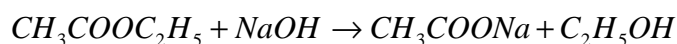
Як видно з рівняння, для реакцій першого порядку період напівреакції не залежить від вихідної кількості взятої речовини, а визначається тільки значенням константи швидкості реакції.

### Односторонні реакції другого порядку

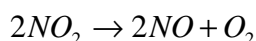
Як приклади реакцій другого порядку можна навести реакції утворення йодоводню у газовій фазі або його розклад:



омилення естеру лугом:

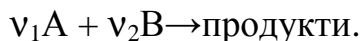


розклад Нітроген (IV) оксиду:



За другим порядком перебігають численні елементарні бімолекулярні реакції з участю атомів і вільних радикалів, що є проміжними стадіями хімічних реакцій.

Розглянемо реакцію другого порядку, рівняння якої



Якщо в початковий момент часу ( $t = 0$ ) концентрації речовин А і В дорівнюють відповідно а і b, а через деякий час t концентрація А поменшала на x, то:

1) У найбільш простому випадку, коли початкові концентрації речовин рівні ( $a = b$ ) і  $v_1 = v_2$ , кінетичне рівняння реакції другого порядку має вигляд:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k\tau$$

або

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a(a-x)} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 C}$$

Звідси видно, що у розмірність константи швидкості входять величини, зворотні часу і концентрації, тобто чисельне значення константи залежить від вибору одиниць часу і концентрації.

У випадку, що розглядається, можливе також використання поняття часу напівреакції:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ak} = \frac{1}{C_0 k}$$

Таким чином, для реакції другого порядку період напівреакції залежить не тільки від значення константи швидкості, але і від початкової концентрації речовин.

2) В загальному випадку, коли початкові концентрації речовин нерівні ( $a \neq b$ ) і  $v_1 \neq v_2$ , кінетичне рівняння реакції другого порядку має вигляд:

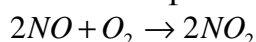
$$k = \frac{v_1}{\tau(v_2 a - v_1 b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b - \frac{v_2}{v_1} x)}$$

3) В загальному випадку, коли початкові концентрації речовин нерівні ( $a \neq b$ ) і  $v_1 = v_2$ , кінетичне рівняння реакції другого порядку має вигляд:

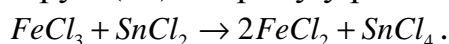
$$k = \frac{1}{\tau(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

### Реакції третього порядку

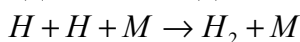
Прикладами реакцій третього порядку можуть служити реакція окиснення Нітроген (II) оксиду в газовій фазі:



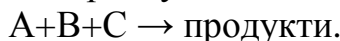
або реакція відновлення Ферум (III) хлориду у розчині:



До них також належать процеси рекомбінації атомів і простих радикалів із участю третьої частинки, що відносить надлишок енергії:



Рівняння реакції третього порядку можна записати у вигляді:



У найпростішому випадку, коли концентрації всіх речовин однакові, тобто  $C_A = C_B = C_C = a$ , константа швидкості реакції дорівнює:

$$k = \frac{1}{2\tau} \left[ \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = \frac{1}{2\tau} \left[ \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right]$$

У загальному випадку, коли речовини, мають різні концентрації  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , швидкість реакції:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)(b-x)(c-x).$$

Інтегруючи це рівняння тим же способом, що і для реакції другого порядку, отримаємо кінетичне рівняння:

$$k = \frac{1}{\tau(a-x)(b-x)(c-x)} \ln \left[ \left( \frac{a}{a-x} \right)^{b-c} \left( \frac{b}{b-x} \right)^{c-a} \left( \frac{c}{c-x} \right)^{a-b} \right].$$

### Реакції n-го порядку

Для реакції довільного n-го порядку (крім  $n = 1$ ) при однакових концентраціях усіх реагуючих речовин, рівних  $a$ , швидкість реакції:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^n$$

кінетичне рівняння має вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau(n-1)} \left[ \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = \frac{1}{\tau(n-1)} \left[ \frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right]$$

У такому вигляді формула не придатна для опису кінетики реакцій першого порядку, тому що при  $n = 1$  виникає невизначеність; розкриття невизначеності приводить до кінетичного рівняння для реакцій першого порядку.

Вираз для періоду напівреакції має вигляд:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1}}. (*)$$

### Методи визначення порядку реакції

При визначенні порядку реакції спочатку знаходять порядок за кожною з реагуючих речовин. Для цього концентрації всіх речовин, крім тієї, що розглядається, беруться у великому надлишку, так, що їх можна вважати постійними і ввести в константу швидкості. Використовуючи певні методи аналізу, визначають концентрації речовини, що досліджується через різні проміжки часу. Для того, щоб концентрація речовини не змінилася під час взяття проби і проведення аналізу, реакцію загальмовують («заморожують») –

охолоджують реакційну суміш, вводять спеціальні реактиви і т.ін. Існує багато різних способів визначення порядку. Найбільш поширені аналітичні методи:

**1. Метод аналітичного підбору рівняння** полягає у тому, що проводяться розрахунки константи швидкості шляхом підстановки експериментальних даних у різні кінетичні рівняння. Якщо рівняння вибране правильно, константа швидкості повинна залишатися сталою у межах помилок експерименту незалежно від часу; систематичний хід константи швидкості свідчить про те, що рівняння вибране неправильно.

**2. Визначення порядку за періодом напівреакції.** Співвідношення між порядком реакції та періодом напівреакції показано у формулі (\*).

Співвідношення між концентраціями речовини та періодами напівреакції має вигляд:

$$\frac{\tau'_{1/2}}{\tau''_{1/2}} = \frac{(C'')^{n-1}}{(C')^{n-1}} \cdot (*)$$

Побудувавши графік у даних координатах:  $\lg \tau_{1/2} - \lg a$  (рис. 1), за тангенсом кута нахилу прямої визначають порядок реакції.

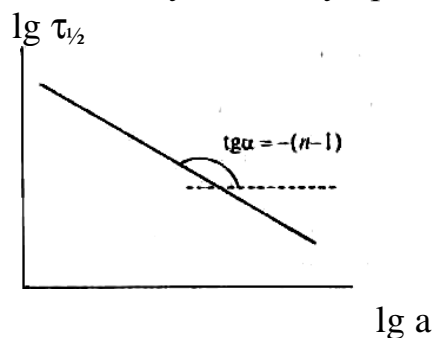
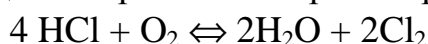


Рис. 1. Визначення порядку реакції за періодом напівреакції

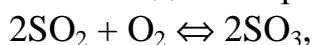
### Завдання:

1. Як зміниться швидкість прямої та зворотної реакції



при збільшенні тиску в 2 рази і незмінній температурі?

2. В скільки разів збільшиться швидкість прямої реакції



що протікає в закритій посудині, якщо збільшити тиск в 5 разів без зміни температури?

3. Реакція між речовинами А і В протікає за рівнянням:



Концентрація речовини А рівна 1,5 моль/л а В – 3 моль/л. Константа швидкості реакції 0,4. Обчислити швидкість хімічної реакції в початковий момент часу і через деякий час, коли прореагує 75% А.

4. В посудині міститься 0,025 г радону. Період піврозпаду радону рівний 3,82 дні. Яка кількість радону (% і г) залишиться в посудині через 14 днів.

5. Розклад Гідроген пероксиду у водному розчині підпорядковується закону одномолекулярних реакцій. Константа швидкості цієї реакції дорівнює 0,05081 хв.<sup>-1</sup> Визначити час, за який Гідроген пероксид розкладеться на 50%;

99,9%.

6. Константа розпаду радію дорівнює  $3,79 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Визначити період піврозпаду і час, за який радій розпадеться на 90%.

7. Протягом години розкладається 1/6 частина деякого радіоактивного елемента. Визначити період його піврозпаду.

8. Період піврозпаду торію дорівнює 60,5 хв. Через який час активність торію буде складати 20% від початкової?

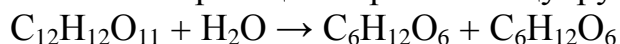
9. В реакції, що протікає по мономолекулярному закону, період піврозпаду рівний 1с. Визначити константу швидкості реакції і кількості речовини, що не прореагувала до кінця другої секунди.

10. Розклад перекису водню в водному розчині являє собою реакцію I-го порядку. Кількість перекису водню в реагуючій суміші визначали титруванням перманганатом калію. Дані записано в таблицю:

Мом. часу, t, хв.	0	10	20
$V_{\text{KMnO}_4}$ , мл	22,8	13,8	8,25

Обчислити середнє значення константи швидкості реакції.

11. При вивченні кінетики реакції очеретяного цукру



З допомогою поляриметра були одержані такі дослідні дані:

t, час від поч. реакції	0	30	40	$\infty$
$\alpha$ -кут, град	37,2	31,5	29,8	-11,7
	$\alpha_0$	$\alpha_{\tau 1}$	$\alpha_{\tau 1}$	$\alpha_{\infty}$

Виходячи з наведених дослідних даних знайти середнє значення константи швидкості реакції інверсії цукру при вказаній температурі і час, за який прореагує 50% введеного в реакцію цукру.

12. Використовуючи обчислене в попередньому завданні середнє значення константи швидкості інверсії очеретяного цукру, визначити процент цукру, що залишиться в реакційній суміші через 4,5 год від початку реакції. Який буде кут обертання до цього моменту часу ( $\alpha_{\tau}$ )?

13. Утворення фосгену:  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$  є реакцією бімолекулярною. Вирахувати константу швидкості цієї реакції, використовуючи дані:

час, хв.	0	12	18	24	30
конц-я $\text{Cl}_2$ , моль/л	0,01873	0,01794	0,01764	0,01734	0,01704

14. Біомолекулярна реакція, для якої  $C_A=C_B$ , проходить за 10 хв. на 25%. Скільки часу потрібно, щоб реакція пройшла на 50% за тієї ж температури?

15. Константа швидкості реакції омилення етилацетату натрій гідроксидом дорівнює  $5,4 \text{ моль}^{-1}\text{хв.}^{-1}$ . Скільки % естеру прореагує за 10 хв., якщо вихідні концентрації луку та естеру однакові і дорівнюють 0,02 моль/л?

16. Омилення етилацетату натрій гідроксидом є реакцією бімолекулярною. Для нейтралізації 100 мл реакційної суміші в різні моменти після початку реакції використано таке число мл 0,043н HCl:

час, хв.	0	4,89	10,37	18,18
V(HCl), мл	61,95	50,59	42,40	29,36

Температура 10<sup>0</sup>С. Обчислити константу швидкості цієї реакції при вказаній температурі, виражаючи концентрацію в моль/л, а час – в хв.

17. При розкладі азотного ангідриду в ССl<sub>4</sub> при 303 К вихідна концентрація N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, що дорівнює 84,85 см<sup>3</sup>/л, змінюється наполовину через 8207 с, а концентрація 47,15 см<sup>3</sup>/л – через 8717 с. До якого порядку можна віднести цю реакцію?

18. Дві речовини вступають одна з одною в хімічну взаємодію. Який порядок реакції, якщо за періоди часу, що пройшли від початку реакції 5,0; 15,0; 30,0 хв., вміст прореагованих продуктів складав 19,8; 46,7 і 77,0% відповідно?

### 3. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

У більшості випадків підвищення температури призводить до збільшення константи швидкості хімічної реакції. **Температурний коефіцієнт швидкості реакції** показує в скільки разів збільшиться швидкість даної хімічної реакції при збільшенні температури на 10<sup>0</sup>.

Згідно з **правилом Вант-Гоффа** температурний коефіцієнт швидкості реакції  $\gamma$ , тобто відношення констант швидкостей реакції при температурах Т і Т+10, змінюється у межах від 2 до 4:

$$v = v_0 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$$\gamma = \frac{K_{T+10}}{K_T} = 2 \div 4$$

У загальному випадку зміни температури від Т до Т+10n, де n – позитивне або негативне, ціле або дробове число, для температурного коефіцієнта можна записати:

$$\gamma^n = \frac{K_{T+10n}}{K_T}$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma$$

$$\lg \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma$$

Правило Вант-Гоффа отримане емпірично і є наближеним. Значення температурного коефіцієнта не залишаються постійними при зміні температури і прагнуть до одиниці при високих температурах. Тому правило можна використати для напівкількісних оцінок в області порівняно низьких температур.

Більш точно залежність константи швидкості від температури передається **рівнянням Арреніуса**:

$$\ln K = -\frac{B}{T} + C$$

де  $B$  і  $C$  – сталі, характерні для даної реакції, які не залежать від температури.

При виведенні рівняння Арреніус припустив, що реагувати можуть не всі молекули, а лише деякі з них, що знаходяться в особливому активному стані. Ці молекули утворюються із звичайних в ендотермічному процесі із поглинанням тепла  $E_a$ .

Величина  $E_a$  називається **енергією активації реакції** за Арреніусом або дослідною енергією активації. Це та кількість енергії, яка необхідна, щоб перевести один моль молекул, що знаходяться у нормальному стані, в особливо активну, реакційно-здатну форму.

Припускаючи, що енергія активації реакції не залежить від температури:

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + C.$$

Вважаючи, що  $e^C = A$ , експоненціальна форма даного закону має вигляд:

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Якщо відомі константи швидкості реакції тільки при двох температурах  $T_1$  і  $T_2$ :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

де  $K_1$  і  $K_2$  – константи швидкості при температурах  $T_1$  і  $T_2$ .

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}$$

### Завдання:

**1.** Температурний коефіцієнт швидкості реакції розкладу  $\text{HI}$  в області вказаних нижче температур рівний 2. Користуючись правилом Вант-Гоффа, обчислити константу швидкості цієї реакції при  $374^\circ\text{C}$ , якщо при  $356^\circ\text{C}$  вона рівна 0,0000809.

**2.** При  $150^\circ\text{C}$  деяка реакція закінчується через 16 хв., вважаючи температурний коефіцієнт швидкості реакції рівним 2,5. Обчислити, через скільки хвилин закінчилась би ця реакція при  $180^\circ\text{C}$ .

**3.** Константа швидкості реакції інверсії тростинного цукру має при різних температурах такі значення:

$t^\circ\text{C}$	25	40	50	55
$K \cdot 10^{-3}$	9,67	73,4	268	491

Обчислити температурний коефіцієнт швидкості в інтервалах температур  $25-40^\circ\text{C}$ ,  $40-50^\circ\text{C}$ ,  $50-55^\circ\text{C}$ .

**4.** Вважаючи, що температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює

3, обчислити на скільки градусів необхідно підвищити температуру, щоб швидкість реакції зросла в 50 раз; 100 раз.

5. За правилом Вант-Гоффа обчислити, при якій температурі реакція закінчиться через 20 хв., якщо при 20<sup>0</sup>С вона триває 3 год. Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2.

6. В скільки разів збільшиться час для завершення реакції, якщо понизити температуру на 45<sup>0</sup>С. Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3.

7. Для реакції  $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  константи швидкості при 600 і 645 К рівні 83,9 і 407. Вирахувати енергію активації.

8. Константа швидкості омилення етилоцтового естеру їдким натром при 20<sup>0</sup>С дорівнює 4,4, а при 25<sup>0</sup>С – 5,4. Обчислити енергію активації.

#### 4. ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

##### Питома і молярна електричні провідності

У залежності від природи провідника носіями електричного струму, тобто частинками, які переносять заряд у системі, можуть бути електрони або йони. У першому випадку, коли електрична провідність забезпечується електронами, речовини є *провідниками першого роду*, до них належать метали. До *провідників другого роду* належать розчини електролітів, розплави, тверді електроліти, йонізовані гази. Перенесення зарядів у таких системах пов'язане з переносом речовини, тому проходження електричного струму може викликати зміни у провідниках з йонною провідністю.

Здатність провідника проводити електричний струм характеризується його *електричною провідністю L*, яку можна визначити як кількість електрики, яка переноситься через переріз провідника за одиницю часу при напрузі 1 В. Електрична провідність чисельно зворотна до опору провідника R. Опір

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

$\rho$  — питомий опір провідника,  $l$  — довжина провідника,  $S$  — площа поперечного перерізу провідника. Отже, електрична провідність

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \cdot \frac{S}{l}$$

$\chi = 1/\rho$  — питома електрична провідність.

У разі розчинів електролітів величина  $S$  являє собою площу електродів, між якими знаходиться розчин, а  $l$  - відстань між ними. Питома електрична провідність  $\chi$  дорівнює електричній провідності провідника з одиничними розмірами ( $S = 1$ ,  $l = 1$ ), її виражають в Ом<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup> (основна одиниця), або См<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>. (1 Ом<sup>-1</sup> = 1 См – *сименс*). Для розчинів електролітів часто використовується також вираз  $\chi$  в Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, тобто  $\chi$  представляє електричну провідність розчину, який міститься між плоскими паралельними електродами, що знаходяться на відстані 1 см один від одного.



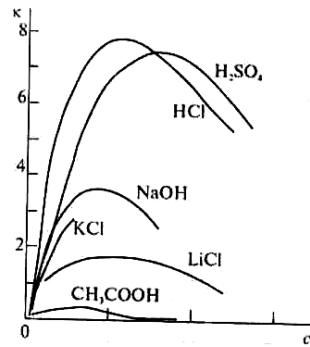


Рис.2. Залежність питомої електропровідності ( $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}10^{-1}$ ) від концентрації (моль/л)

Питома електрична провідність залежить від природи електроліту і розчинника, температури, концентрації електроліту. На рис. 8.1 наведений приклад залежності питомої електричної провідності розчинів деяких електролітів від концентрації. Для розчинів сильних електролітів характерною є наявність максимуму на кривій залежності  $\chi - c$ .

Це пов'язано з тим, що при сталих температурі і напрузі електричного поля електрична провідність зумовлена числом носіїв зарядів, тобто йонів, а також швидкістю їх переміщення. В області розбавлених розчинів швидкість руху іонів мало залежить від концентрації, і питома електрична провідність зростає майже прямо пропорційно концентрації. По мірі збільшення концентрації посилюється міжйонна взаємодія, зростає густина йонної атмосфери, що призводить до зменшення швидкості руху йонів. Цей ефект починає переважати над збільшенням числа іонів, тому при високих концентраціях питома електрична провідність зменшується.

У розчинах слабких електролітів йонна концентрація невелика і швидкість руху іонів мало залежить від концентрації, але зі зміною концентрації змінюється ступінь дисоціації електроліту, а отже, і концентрація іонів, якою і визначається величина питомої електричної провідності.

Нарівні з питомою електричною провідністю використовуються також величини молярної електричної провідності:

$$\lambda = \frac{\chi}{C} = \chi V$$

$$\lambda = \frac{\chi M}{\rho} \quad \text{- для розплавів}$$

**Молярна електрична провідність** - це провідність розчину такого об'єму, в якому міститься один моль електроліту, і розчин вміщений між плоскими паралельними електродами, що знаходяться на одиничній відстані один від одного.

Одиницею молярної електричної провідності у СІ є  $\text{Om}^{-1}\text{m}^2\text{моль}^{-1}$ , їй відповідає концентрація  $\text{моль}/\text{м}^3$ . На практиці як одиницю молярної електричної провідності часто використовують, також  $\text{Om}^{-1}\text{cm}^2\text{моль}^{-1}$ . Якщо виражати  $\kappa$  в  $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , а концентрацію в моль/л, то

$$\lambda = \frac{1000\chi}{C}$$

При виконанні чисельних розрахунків  $\lambda$  важливо знати, молярна концентрація якої частинки розглядається. Часто вказують електричну провідність частинки, яка відповідає її хімічному еквіваленту, тобто концентрація виражається в одиницях нормальності. Тому використовується також поняття *еквівалентної електричної провідності*  $\lambda^*$ :

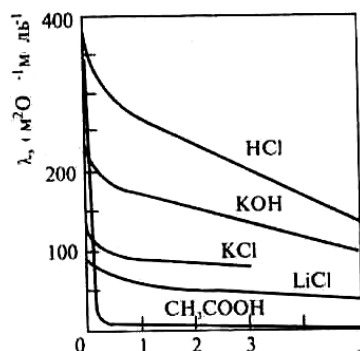
$$\lambda^* = \frac{\lambda}{|z_+|v_+} \quad \lambda^* = \frac{\lambda}{|z_-|v_-}$$

$v_+$  і  $v_-$  - число катіонів та аніонів, що утворюються при дисоціації молекул.

$z_+$  і  $z_-$  - їх заряди.

Наприклад, концентрацію сірчаної кислоти можна виражати в моль-екв/л, тобто через концентрацію частинок  $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ . У разі 1-1-валентних електролітів мольна та еквівалентна електропровідності збігаються.

Молярна електрична провідність зменшується при підвищенні концентрації електроліту. (рис. 3). У розчинах сильних електролітів це пов'язано з тим, що при збільшенні концентрації підсилюються міжйонні взаємодії і швидкість руху йонів при цьому зменшується. Кількість йонів у розбавлених розчинах при цьому не змінюється, тому що для визначення молярної електричної провідності завжди беруть такий об'єм розчину, в якому знаходиться 1 моль електроліту. При значних концентраціях можлива йонна асоціація, яка призводить до зменшення кількості частинок, що проводять електричний струм; і, отже, до зменшення електричної провідності.



У разі слабких електролітів при зростанні концентрації меншає ступінь дисоціації, і число йонів в об'ємі розчину зменшується.

Кольрауш експериментально встановив, що в області розбавлених розчинів молярна електрична провідність лінійно зменшується зі збільшенням кореня квадратного з концентрації, що виражається емпіричним рівнянням Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}$$

де  $\lambda_0$  — гранична молярна електрична провідність, тобто електрична провідність при нескінченному розведенні ( $\lambda \rightarrow \lambda_0$ ;  $C \rightarrow 0$ ),  $A$  — емпірична константа, що залежить від природи розчину.

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

**Закон розведення Освальда:**  $K = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}$

## Рухливість йонів

Електрична провідність визначається числом йонів, які проходять через поперечний переріз провідника за одиницю часу. Загальна сила струму  $I$ , що проходить через розчин, зумовлена тією кількістю електрики, яка переноситься за одиницю часу катіонами і аніонами:

$$I = I_+ + I_-$$

**Рухливість йона** – це абсолютна швидкість його руху при напруженості поля  $1\text{В/см}$ .

$$l = [m^2/(Vs)]$$

$$\lambda_+ = F \cdot u_+$$

$$\lambda_- = F \cdot u_-$$

**Закон Кольрауша:** молярна електропровідність даного електроліту при нескінченному розведенні дорівнює сумі парціальних мольних електропровідностей йонів (рухливостей), які складають даний електроліт при нескінченному розведенні.

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$$

### Завдання:

1. При  $18^\circ\text{C}$  абсолютні швидкості руху катіону та аніону валеріанової кислоти відповідно дорівнюють  $3,3242 \cdot 10^{-3}$  і  $2,662 \cdot 10^{-4}$  см/с при напрузі поля  $1\text{В/см}$ . Знайти значення еквівалентної електропровідності при нескінченному розведенні кислоти.

2. Ємність опору посудини для визначення електропровідності дорівнює  $0,5\text{ см}^{-1}$ . Після заповнення її водою та при опорі магазину  $50\text{ кОм}$  звук у телефоні зникав, коли повзунок знаходився на  $71,43\text{ см}$   $100\text{-сантиметрової}$  реохорди. Чому дорівнює питома електропровідність взятої води?

3. Опір  $0,02\text{ М}$  розчину  $\text{KCl}$  при  $25^\circ\text{C}$  дорівнює  $95,1\text{ Ом}$ , а опір  $0,005\text{ М}$  розчину  $\text{AgNO}_3$ , виміряний в тих же умовах –  $414\text{ Ом}$ . Вирахувати еквівалентну електропровідність розчину  $\text{AgNO}_3$ , якщо питома електропровідність  $0,02\text{ н}$  розчину  $\text{KCl}$  при  $25^\circ\text{C}$  дорівнює  $0,00277\text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$ .

4. При заповненні посудини для вимірювання електропровідності  $0,02\text{ н}$  розчином  $\text{KCl}$  при  $18^\circ\text{C}$  опір розчину дорівнює  $364\text{ Ом}$  (питома електропровідність  $0,02\text{ н}$  розчину  $\text{KCl}$  при  $18^\circ\text{C}$  становить  $2,339 \cdot 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$ ). Якщо ту ж посудину заповнити розчином розведеної оцтової кислоти при тій же температурі і включити опір  $1000\text{ Ом}$ , то відлік по містку складає  $64,25\text{ см}$ . Загальна довжина містка  $100\text{ см}$ . Вирахувати питому електропровідність розчину оцтової кислоти.

5. Опір розчину Натрій сульфату в електролітичній посудині  $2,86\text{ Ом}$ . Вирахувати питому електропровідність розчину, якщо площа електродів становить  $5,38\text{ см}^2$ , а відстань між ними –  $0,82\text{ см}$ .

6. Посудина для вимірювання електропровідності, заповнена  $0,02\text{ н}$  розчином  $\text{KCl}$  при  $20^\circ\text{C}$ , показує опір  $82,4\text{ Ом}$  (питома електропровідність  $0,02\text{ н}$  розчину  $\text{KCl}$  при  $20^\circ\text{C}$  дорівнює  $2,5 \cdot 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$ ), а наповнена  $0,005\text{ н}$

розчином Калій сульфату – 326 Ом. Обчислити сталу посудини та еквівалентну електропровідність розчину Калій сульфату.

**7.** Питома електропровідність розчину Калій нітрату концентрацією 15% (мас.) при 18<sup>0</sup>С дорівнює 0,1186 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, густина розчину – 1,096 г/см<sup>3</sup>. Обчислити значення еквівалентної електропровідності та уявний ступінь електролітичної дисоціації Калій нітрату в розчині, якщо рухливості йонів K<sup>+</sup> та NO<sub>3</sub><sup>-</sup> відповідно рівні 63,7 і 62,6 см<sup>2</sup>Ом<sup>-1</sup>екв<sup>-1</sup>.

**8.** Питома електропровідність розчину Кальцій хлориду концентрацією 10% (мас.) при 18<sup>0</sup>С дорівнює 11,4·10<sup>-2</sup> Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, густина розчину – 1,08 г/см<sup>3</sup>. Обчислити значення еквівалентної електропровідності та уявний ступінь електролітичної дисоціації Кальцій хлориду в розчині, якщо рухливості йонів Ca<sup>2+</sup> та Cl<sup>-</sup> відповідно рівні 50,4 і 66,3 см<sup>2</sup>Ом<sup>-1</sup>екв<sup>-1</sup>.

**9.** Питома електропровідність 20%-го (мас.) розчину NH<sub>4</sub>Cl при 18<sup>0</sup>С дорівнює 0,3365 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, густина розчину – 1,057 г/см<sup>3</sup>. Вирахувати значення еквівалентної електропровідності та уявний ступінь електролітичної дисоціації NH<sub>4</sub>Cl в розчині, якщо рухливості йонів NH<sub>4</sub><sup>+</sup> та Cl<sup>-</sup> відповідно рівні 63,6 і 66,3 см<sup>2</sup>Ом<sup>-1</sup>екв<sup>-1</sup>.

**10.** При 22<sup>0</sup>С питома електропровідність 9,55%-го розчину мурашиної кислоти дорівнює 7,56·10<sup>-3</sup> Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, густина – 1,024 г/см<sup>3</sup>. Константа дисоціації мурашиної кислоти – 1,77·10<sup>-4</sup>. Обчислити значення еквівалентної електропровідності при нескінченному розведенні.

**11.** При 18<sup>0</sup>С еквівалентна електропровідність розчину C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>3</sub>OH при розведенні до 64 л становить 35,4 см<sup>2</sup>Ом<sup>-1</sup>. Константа дисоціації – 4,7·10<sup>-4</sup>. Обчислити значення рухливості катіона. (Рухливість аніона OH<sup>-</sup> становить 174 Ом<sup>-1</sup>см<sup>2</sup>екв<sup>-1</sup>).

**12.** Абсолютні швидкості йонів Аргентуму і Хлору відповідно дорівнюють 5,7·10<sup>-4</sup> і 6,9·10<sup>-4</sup> см<sup>2</sup>/В·с. Обчислити еквівалентну електропровідність нескінченно розведеного розчину Аргентум (I) хлориду.

**13.** Питома електропровідність 0,0109н розчину NH<sub>4</sub>OH дорівнює 1,22·10<sup>-4</sup> Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Знайти еквівалентну електропровідність, ступінь і константу дисоціації цього розчину, якщо для NH<sub>4</sub>OH еквівалентна електропровідність при нескінченному розведенні дорівнює 271 см<sup>2</sup>Ом<sup>-1</sup>екв<sup>-1</sup>.

**14.** Питома електропровідність чистої води дорівнює 4·10<sup>-8</sup> Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> при 18<sup>0</sup>С. Рухливість йона Гідрогену дорівнює 315 см<sup>2</sup>Ом<sup>-1</sup>екв<sup>-1</sup>, а рухливість йона гідроксилу 174 см<sup>2</sup>Ом<sup>-1</sup>екв<sup>-1</sup>. Знайти ступінь дисоціації та йонний добуток води. Врахувати, що 1 екв води займає об'єм 18 см<sup>3</sup>, звідки концентрація води 55,55 екв/л.

**15.** Питома електропровідність розчину КОН з концентрацією 4,2% (мас.) дорівнює 0,1464 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> при 18<sup>0</sup>С, густина розчину – 1,038 г/см<sup>3</sup>. Вирахувати значення еквівалентної електропровідності та уявний ступінь електролітичної дисоціації, якщо рухливості йонів K<sup>+</sup> і OH<sup>-</sup> рівні 63,7 і 174 см<sup>2</sup>Ом<sup>-1</sup>екв<sup>-1</sup> відповідно.

**16.** Питома електропровідність розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з концентрацією 5% (мас.) дорівнює 0,2085 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> при 18<sup>0</sup>С, густина розчину – 1,033 г/см<sup>3</sup>.

Вирахувати уявний ступінь електролітичної дисоціації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в розчині, якщо рухливості йонів  $\text{H}^+$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  відповідно рівні 315 і  $68,7 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$ .

**17.** Константа дисоціації ортоборної кислоти по першому ступеню при  $25^\circ\text{C}$  –  $5,8 \cdot 10^{-10}$ . Вирахувати ступінь електролітичної дисоціації при розведенні до 24 л.

**18.** Посудина для вимірювання електропровідності, заповнена 0,02 н розчином  $\text{KCl}$ , має опір при  $18^\circ\text{C}$   $35,16 \text{ Ом}$  (питома електропровідність 0,02н розчину  $\text{KCl}$  при  $18^\circ\text{C}$  становить  $2,399 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), а заповнена 0,1 н розчином  $\text{CH}_3\text{COOH}$  –  $179 \text{ Ом}$ . Вирахувати ступінь електролітичної дисоціації кислоти та її константу дисоціації, якщо рухливість аніона  $35 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$ .

**19.** Питома електропровідність 0,405 н розчину  $\text{HI}$  при  $18^\circ\text{C}$  –  $13,32 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Яке значення уявної концентрації йонів  $\text{H}^+$  в розчині, якщо рухливість аніона  $66,8 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$ .

**20.** Питома електропровідність 0,5 н розчину  $\text{KF}$  при  $18^\circ\text{C}$  –  $4,13 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Яке значення уявної концентрації йонів  $\text{F}^-$  в розчині, якщо рухливості йонів  $\text{K}^+$  і  $\text{F}^-$  дорівнюють 63,7 і  $47,6 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$  відповідно.

**21.** Еквівалентна електропровідність при  $25^\circ\text{C}$  для розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  становить  $8,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$  при розведенні до 32 л. Вирахувати константу дисоціації кислоти, якщо рухливість аніона дорівнює  $35 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$ .

**22.** Питома електропровідність 0,135 н розчину  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  при  $18^\circ\text{C}$  –  $4,79 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Вирахувати значення еквівалентної електропровідності, ступінь дисоціації, константу дисоціації та концентрацію  $\text{H}^+$  в розчині, якщо рухливості  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$  і  $\text{H}^+$  відповідно рівні 37,2 і  $315 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$ .

**23.** При якому розведенні концентрація йонів  $\text{H}^+$  в розчині капронової кислоти  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$  становить 0,001 г-йон/л. Константа дисоціації –  $1,43 \cdot 10^{-5}$ .

**24.** Визначити еквівалентну електропровідність при нескінченному розведенні  $\text{LiBr}$ , якщо еквівалентні електропровідності при нескінченному розведенні  $\text{KBr}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  і  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  відповідно рівні 151,9; 153,3 і  $118,5 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1}$ .

**25.** Визначити еквівалентну електропровідність при нескінченному розведенні  $\text{AgJO}_3$ , якщо еквівалентні електропровідності при нескінченному розведенні  $\text{NaJO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  і  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  відповідно рівні 77,94; 78,16 і  $88,8 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1}$ .

## 5. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ. ЕЛЕКТРОРУШІЙНА СИЛА

### Електрохімічні процеси

При проходженні електричного струму через розчин на поверхні електродів відбуваються *електрохімічні реакції*, які супроводжуються надходженням до електрода або відходом від нього електронів. У зворотних процесах електрохімічні реакції, які перебігають на поверхнях розділу провідників першого і другого роду, призводять до виникнення електричного струму.

Електрохімічні процеси відрізняються від звичайних хімічних реакцій рядом особливостей.

Хімічна реакція відбувається лише при зіткненні реагуючих частинок.

Коли вони вступають у контакт стає можливим перехід електронів від однієї частинки до іншої. Чи відбувається такий перехід насправді, залежить від енергії частинок, їх взаємної орієнтації. Енергія активації залежить від природи хімічної реакції, і для йонних реакцій вона звичайно невелика. Шлях переходу електрона дуже маленький, що також є особливістю хімічної реакції. Зіткнення частинок можуть відбуватися у будь-яких точках реакційного простору при різних взаємних положеннях, тому електронні переходи можуть здійснюватися у довільних напрямках, тобто особливостями хімічного процесу є хаотичність зіткнень і відсутність спрямованості електронних переходів. У результаті енергетичні ефекти хімічних реакцій виявляються в основному у формі теплоти.

Для того, щоб енергетичні зміни, відповідні хімічному перетворенню, виявлялися у вигляді електричної енергії, тобто щоб проходив електрохімічний процес, необхідно змінити умови проведення реакції.

Електрична енергія завжди пов'язана з проходженням електричного струму, тобто потоком електронів у певному напрямі. Тому реакцію треба провести так, щоб електронні переходи були не безладними, а здійснювалися в одному напрямі. Тому в електрохімічних процесах перехід електронів від одного учасника до іншого повинен відбуватися на значні відстані, для чого обов'язково необхідно просторове розділення учасників реакції.

Для проведення електрохімічного процесу необхідні додаткові умови: електрони повинні відриватися від одних частинок і одним спільним шляхом переходити до інших. Цього можна досягти, замінивши безпосередній контакт між учасникам реакції їх контактом з двома металами, з'єднаними між собою металевим провідником. Щоб потік електронів був безперервним, необхідно забезпечити також проходження електричного струму і через реакційний простір, який звичайно забезпечується самим учасниками електрохімічної реакції або спеціальними сполуками з високою йонною провідністю.

### Електрохімічний потенціал

Енергетичний стан будь-якої зарядженої частинки  $i$  всередині деякої фази  $\alpha$  характеризується у загальному випадку сумою хімічного потенціалу частинки та її електричної енергією у даній фазі:

$$\tilde{\mu}_{\alpha}^i = \mu_{\alpha}^i \pm z_i F \varphi_{\alpha}$$

Величина  $\tilde{\mu}_{\alpha}^i$  називається *електрохімічним потенціалом* частинки, а  $\varphi_{\alpha}$  - внутрішнім потенціалом, якому відповідає різниця потенціалів між точкою всередині фази та нескінченно віддаленою точкою у вакуумі.

Величину внутрішнього потенціалу можна уявити у вигляді суми двох потенціалів – *зовнішнього і поверхневого*. Зовнішній потенціал відповідає роботі переносу елементарного негативного заряду з нескінченності у вакуумі у точку, що знаходиться в безпосередній близькості до поверхні даної фази. Поверхневий потенціал визначається роботою переносу елементарного позитивного заряду з глибини фази в точку у вакуумі в безпосередній близькості до поверхні даної фази.

Наявність поверхневого потенціалу пов'язана з існуванням подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі фаз. На цій межі можливий перерозподіл електричних зарядів, і виникає між фазний, або суміжний шар. Це відбувається тому, що електрично заряджені частинки можуть перейти з однієї фази в іншу – електрони з металу в іншу фазу; йони кристалічних ґраток металу або солі у розчин або у зворотному напрямку. Внаслідок цього кожна фаза набуває електричних зарядів різного знаку, що і призводить до виникнення ПЕШ. Розрізняють чотири причини перерозподілу зарядів на межі контактуючих фаз:

- 1) перенос зарядів через межу фаз;
- 2) нееквівалентна адсорбція катіонів і аніонів;
- 3) адсорбція і орієнтація дипольних молекул;
- 4) деформація і поляризація атомів і молекул у неоднорідному силовому полі суміжного шару.

У реальних системах у суміжному шарі одночасно можуть спостерігатися декілька з перерахованих явищ у залежності від природи фаз.

Якщо одна фаза  $\alpha$  межує з іншою фазою  $\beta$ , виникає необхідність врахування різниці внутрішніх потенціалів фаз на їх межі поділу:

$$\xi_{\alpha,\beta} = \Phi_{\alpha} - \Phi_{\beta}$$

Ця різниця внутрішніх потенціалів двох фаз називається **гальвані-потенціалом**.

В електрохімічній системі виникає декілька стрибків потенціалів, механізм утворення яких залежить від природи фаз. Такими фазами є:

- 1) тверді металеві фази – обидва електроди і зовнішнє коло;
- 2) рідкі фази – один або два розчини, прилеглі до електродів;
- 3) газова фаза, що межує з розчинами та електродами.

Якщо обидві точки, між якими переноситься заряд, знаходяться в одній і тій же фазі, то здійснюється тільки електрична робота, і можна визначити або розрахувати різницю потенціалів між цими точками – **контактний потенціал (вольта-потенціал)**. При переносі заряду з однією фази в іншу одночасно здійснюються хімічна та електрична роботи, оскільки електричний заряд неможливо відділити від його носія – електрона чи йона. У такому випадку можна визначити лише загальний енергетичний ефект, який відповідає його електрохімічному потенціалу, а не його окремим складовим.

### Електродні потенціали

**Електродом** називають електрохімічну систему, яка складається щонайменше з двох фаз, одна з яких є провідником першого роду, а інша – другого, причому в ній може проходити електричний струм; таку систему називають іноді також **півелементом**. **Електродний процес** – це реакція між компонентами двох фаз, внаслідок якої електричний заряд переходить з однієї фази в іншу.

Електродний потенціал розраховують за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^{\nu \dots}}{a_L^{\nu \dots}}$$

$\varphi_0$  - стандартний електродний потенціал, тобто електродний потенціал за умови, що активність всіх учасників реакції дорівнює одиниці.

Насправді неможливо визначити або розрахувати потенціал окремо взятого електрода, оскільки він визначається різницею потенціалів між металом електрода і розчином (гальвані-потенціал).

Електродний потенціал визначають як ЕРС елемента, одним із електродів якого є той, що досліджується, а другим – відповідний електрод порівняння. Як електрод порівняння звичайно використовують стандартний водневий електрод при даній температурі. **Стандартний водневий електрод** – це електрод під тиском водню  $1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм) і активності йонів водню у розчині, рівній одиниці. Згідно з міжнародною угодою про знаки, електродний потенціал дорівнює ЕРС кола, складеного з електрода, що досліджується, і стандартного водневого електрода, записаного зліва. Якщо активність йонів у розчині з електродом, що досліджується, дорівнює одиниці, то ЕРС такого кола дорівнює стандартному потенціалу цього електрода. Стандартний потенціал водневого електрода умовно прийнятий рівним нулю у всіх розчинах і при всіх температурах.

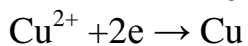
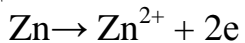
### Гальванічні елементи. ЕРС гальванічного елемента

Пристрій для отримання електричної енергії за рахунок електрохімічних реакцій називається електрохімічним (або гальванічним) елементом. Найпростіший гальванічний елемент складається з двох металевих електродів (провідники першого роду), занурених у розчин електроліту (провідник другого роду).

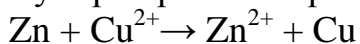
Якщо при проходженні електричного струму в різних напрямках на поверхні електрода відбувається одна і та ж реакція, але у протилежних напрямках, то такі електроди, а також складені з них гальванічні елементи, називаються оборотними. Прикладом оборотного елемента може служити елемент Даніеля-Якобі



При роботі такого елемента на електродах перебігають електрохімічні реакції:



Сумарне рівняння реакції в елементі можна представити у вигляді

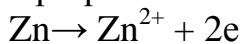


При пропусканні через елемент струму нескінченно малої сили від зовнішнього джерела ці реакції перебігають у протилежному напрямі.

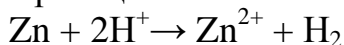
Прикладом є елемент Вольта



При роботі такого елемента на електродах відбуваються реакції:

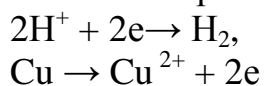


а реакція в елементі представляється рівнянням

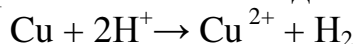




При пропусканні струму від зовнішнього джерела на електродах перебігають інші реакції:



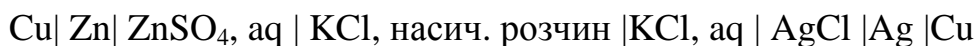
Тобто в електрохімічному елементі відбувається розчинення міді у сульфатній кислоті з виділенням водню:



Найважливішою характеристикою електрохімічного елемента є його електрорушійна сила (ЕРС)  $E$  – різниця потенціалів правильно розімкненого елемента, тобто різниця потенціалів між кінцями провідників першого роду з одного і того ж матеріалу, приєднаних до електродів гальванічного елемента. Іншими словами ЕРС – це різниця потенціалів в умовах рівноваги, коли в елементі не проходить електричний струм. Якщо замкнути електроди, то у колі буде проходити електричний струм, і різниця потенціалів являє собою напругу електрохімічного елемента, відмінну від ЕРС на величину падіння напруги на внутрішньому опорі елемента.

Електрорушійна сила окремого електрохімічного елемента за фізичним змістом є величиною позитивною, оскільки вона відповідає певному довільному процесу, що дає позитивну роботу. Однак при зміні умов роботи елемента (зміна концентрації, розчинника, температури тощо) напрям довільного процесу може змінитися, що повинно бути відзначене зміною знаку ЕРС. Можна також скласти коло із декількох елементів так, щоб в одному з них відбувався несамочинний процес за рахунок роботи іншого кола, в якому проходить самочинний процес. Сумарна ЕРС такого кола дорівнює алгебраїчній сумі позитивних і негативних величин. Саме поняття початкових і кінцевих речовин не є чітко встановленим, а залежить від вигляду запису рівняння реакції. Тому для однієї і тієї ж електрохімічної системи, у залежності від форми запису рівняння реакції, значення ЕРС можуть відрізнятися за знаком, збігаючись за абсолютною величиною. Звичайно знаки «плюс» і «мінус» є чисто формальною характеристикою і вказують лише на напрям струму в колі, а «негативна» ЕРС нічим якісно не відрізняється від «позитивної». Але ці відмінності в знаках дуже важливі при зіставленні ЕРС різних елементів, комбінуванні ЕРС тощо.

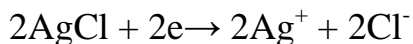
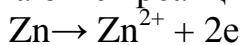
Введення системи знаків пов'язане з виконанням певних правил запису складових електрохімічної системи, окремих електродних реакцій і сумарної електрохімічної реакції. Будь-який електрохімічний елемент записується таким чином: спочатку вказується матеріал одного з електродів, потім розчин, в якому він знаходиться; далі розчин, що контактує з другим електродом (якщо він відрізняється від першого розчину) і, нарешті, матеріал другого електрода. При такому записі всі фази електрохімічного елемента відділяються одна від одної вертикальною рисою; речовини, що входять у фази, означаються відповідними хімічними символами і відділяються комами. Розчини відділяються вертикальною рисою у разі їх безпосереднього контакту або подвійною вертикальною рисою, якщо вони з'єднуються електролітичним містком (насичений розчин Калій хлориду). Наприклад запис



означає електрохімічний елемент, складений з цинкового електрода, зануреного у водний розчин Цинк сульфату, і хлор срібного електрода у водному розчині Калій хлориду. Розчини з'єднані електролітичним містком з насиченого розчину Калій хлориду. Запис можна скоротити, не вказуючи в схемі кола матеріал з'єднувальних дротів (у наведеному прикладі мідь), електролітичного містка, а замість повної вказівки сполук у розчинах визначити лише йони, від яких залежить потенціал:



Електрорушійна сила електрохімічного елемента вважається позитивною, якщо при роботі елемента катіони у розчині проходять від електрода, записаного зліва, до електрода, записаного справа, а електрони у зовнішньому колі рухаються у цьому ж напрямі. У даному прикладі на електродах відбуваються реакції:



Сумарний процес



тобто відбувається розчинення цинкового електрода і йони цинку поступають у розчин (зліва направо), а на електроді створюється надлишок електронів. У другому розчині йони  $\text{Ag}^+$ , що утворюються при розчиненні Аргентум (I) хлориду, розряджаються на срібному електроді (йдуть зліва направо), створюючи дефіцит електронів. При замиканні кола електрони будуть переходити від цинкового електрода до хлорсрібного, тобто зліва направо. Таким чином, за прийнятими умовами про знаки ЕРС цього кола позитивна.

### Завдання:

**1.** При  $18^\circ\text{C}$  потенціал мідного електрода, зануреного в  $0,005\text{M}$  розчин  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , рівний  $0,266\text{ V}$ . Допускаючи, що уявний ступінь дисоціації  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  у вказаному розчині дорівнює 1, вирахувати нормальний електродний потенціал міді у відношенні до нормального водневого електрода.

**2.** Вирахувати потенціал срібла в одномолярному розчині при температурі  $18^\circ\text{C}$ , якщо уявний ступінь дисоціації розчиненої речовини  $58,4\%$  ( $E^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}=0,799\text{ V}$ ).

**3.** Вирахувати при  $25^\circ\text{C}$  потенціал цинку, зануреного в  $0,1\text{ M}$  розчин  $\text{ZnSO}_4$  і потенціал цього електрода, зануреного в той же розчин, розбавлений в 10 разів. Уявний ступінь дисоціації  $0,1\text{ M}$  розчину при  $25^\circ\text{C}$  дорівнює  $40\%$ , а для розбавленого –  $64\%$  ( $E^0_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}=-0,763\text{ V}$ ).

**4.** Вирахувати потенціал срібла, зануреного в розчин з концентрацією йона срібла  $0,02\text{ г-йон/л}$  при температурі  $25^\circ\text{C}$ . ( $E^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}=0,799\text{ V}$ ).

**5.** Вирахувати при  $25^\circ\text{C}$  потенціал цинкового електрода в розчині, що містить  $0,2\text{ г ZnSO}_4$  в  $150\text{ см}^3$  розчину. Ступінь дисоціації вважати рівним 1. ( $E^0_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}=-0,763\text{ V}$ ).

6. Вирахувати при 25<sup>0</sup>С потенціал алюмінієвого електрода в розчині, що містить 0,1 г AlCl<sub>3</sub> в 120 мл розчину. Ступінь дисоціації вважати рівним 1. ( $E^0_{Al/Al^{3+}} = -1,66$  В).

7. При якій концентрації йонів міді в розчині CuSO<sub>4</sub> електродний потенціал міді буде рівний 0 при 25<sup>0</sup>С. ( $E^0_{Cu/Cu^{2+}} = 0,34$  В).

8. Вирахувати ЕРС гальванічного елемента при 25<sup>0</sup>С ( $E^0_{Zn/Zn^{2+}} = -0,763$  В); ( $E^0_{Cd/Cd^{2+}} = -0,402$  В). Уявний ступінь дисоціації солей вважати рівним 40%.

**Cd/CdSO<sub>4</sub>//ZnSO<sub>4</sub>/Zn**

0,1 М 0,2 М

9. Вирахувати ЕРС гальванічного елемента при 25<sup>0</sup>С ( $E^0_{Ag/Ag^+} = 0,799$  В); ( $E^0_{Ni/Ni^{2+}} = -0,23$  В). Уявний ступінь дисоціації солей вважати рівним 1.

**Ag/AgNO<sub>3</sub>//NiSO<sub>4</sub>/Ni**

0,005 М 0,005 М

10. Вирахувати ЕРС гальванічного елемента при 25<sup>0</sup>С ( $E^0_{Cu/Cu^{2+}} = 0,34$  В); ( $E^0_{Tl/Tl^+} = -0,335$  В). Уявний ступінь дисоціації солі CuSO<sub>4</sub> дорівнює 40%, а для Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 87%.

**Cu/CuSO<sub>4</sub>//Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Tl**

0,1 М 0,02 М

11. Вирахувати ЕРС гальванічного елемента при 25<sup>0</sup>С ( $E^0_{Ag/Ag^+} = 0,799$  В); ( $E^0_{Pb/Pb^{2+}} = -0,23$  В). Уявний ступінь дисоціації Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 75%, а для AgNO<sub>3</sub> 81%.

**Ag/AgNO<sub>3</sub>//Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Pb**

0,1 н 0,05 М

12. Яка повинна бути концентрація розчину Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, щоб ЕРС елемента дорівнювала 0 при 25<sup>0</sup>С. ( $E^0_{Ni/Ni^{2+}} = -0,23$  В); ( $E^0_{Co/Co^{2+}} = -0,27$  В). Уявний ступінь дисоціації солей вважати рівним 1.

**Ni/ Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>// Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Co**

? М 0,1 М

13. При 25<sup>0</sup>С ЕРС гальванічного елемента дорівнює 0,018 В. Вирахувати уявний ступінь дисоціації в концентрованому розчині, якщо в більш слабкому він дорівнює 35%. ( $E^0_{Zn/Zn^{2+}} = -0,763$  В)

**Zn / Zn SO<sub>4</sub>//ZnSO<sub>4</sub>/Zn**

0,5 М 0,05 М

14. Вирахувати ЕРС гальванічного елемента при 18<sup>0</sup>С . Еквівалентна електропровідність 0,5 М розчину – 77,5 Ом<sup>-1</sup>см<sup>2</sup>, а 0,05 М розчину – 99,5 Ом<sup>-1</sup>см<sup>2</sup>. ( $E^0_{Ag/Ag^+} = 0,799$  В).

**Ag/AgNO<sub>3</sub>//AgNO<sub>3</sub>/Ag**

0,5 М 0,05 М

15. Нормальний потенціал Купруму дорівнює 0,337 В. Вирахувати потенціал Купруму в розчині його солі, концентрація йонів Купруму в якому дорівнює 0,1 г-екв/л.

16. Вирахувати ЕРС концентраційного ланцюга, складеного з двох мідних електродів, занурених в розчини солей двовалентного Купруму, причому концентрація йонів Купруму в першому розчині – 0,1, а в другому – 0,01 г-екв/л. Температура 18<sup>0</sup>С.

17. ЕРС концентраційного елемента, складеного з двох цинкових

електродів, дорівнює 0,024 В. Концентрація йонів цинку в одному з розчинів 0,1 г-екв/л. Яка концентрація йонів цинку в другому розчині, якщо температура обох розчинів 18<sup>0</sup>С?

18. При 25<sup>0</sup>С відлік на потенціометричному містку, що відповідає елементу Вестона дорівнює 34,8 см, а для гальванічного елемента – 42,6 см. Обчислити ЕРС гальванічного елемента.

19. При 25<sup>0</sup>С відлік на потенціометричному містку, що відповідає елементу Вестона дорівнює 67,9 см, а для гальванічного елемента – 48,4 см. Вирахувати ЕРС гальванічного елемента.

20. При 25<sup>0</sup>С відлік на потенціометричному містку, що відповідає елементу Вестона дорівнює 48,95 см, а для електрода в розчині – 34,33 см. Вирахувати потенціал електрода в розчині. Другим електродом є нормальний водневий електрод.

21. При 25<sup>0</sup>С відлік на потенціометричному містку, що відповідає елементу Вестона дорівнює 32,6 см, а для гальванічного елемента – 34,3 см. Вирахувати концентрацію йонів Ni<sup>2+</sup> в розчині. Ступінь дисоціації AgNO<sub>3</sub> вважати рівним 1. ( $E^0_{Ag/Ag^+}=0,799$  В); ( $E^0_{Ni/Ni^{2+}}=-0,23$  В).

**Ag/AgNO<sub>3</sub>//NiSO<sub>4</sub>/Ni**

0,1 н ? М

22. Вирахувати ЕРС гальванічного елемента при 18<sup>0</sup>С, що складається з водневих електродів, занурених в 0,5 М і 0,2 М розчини НСІ. Ступінь дисоціації кислоти в розчинах прийняти рівним 1.

23. Чому рівна ЕРС концентраційного елемента з водневих електродів, занурених в 0,01н і 0,0005н розчини ННО<sub>3</sub> при 25<sup>0</sup>С, якщо ступінь дисоціації кислоти прийняти рівним 1.

24. Вирахувати водневий показник розчину, в якому потенціал хінгідронного електрода при 18<sup>0</sup>С рівний 0,400 В ( $E_{х-г}=0,6940$  В).

25. ЕРС гальванічного елемента, що складається з насиченого каломельного та хінгідронного електрода, заповненого досліджуванним розчином при 18<sup>0</sup>С рівна 0,360 В. Вирахувати водневий показник досліджуваного розчину ( $E_{к-г}=0,4457$  В).

26. ЕРС гальванічного елемента, що складається з насиченого каломельного та водневого електрода, заповненого досліджуванним розчином при 18<sup>0</sup>С рівна 0,830 В. Вирахувати водневий показник досліджуваного розчину ( $E_{к-в}=0,2483$  В).

27. При 18<sup>0</sup>С ЕРС елемента, що складається з двох хінгідронних електродів, один з яких заповнений буферною сумішшю 0,1 н НСІ+0,1 н КСІ (рН=2,08), а другий – досліджуваною речовиною, дорівнює 0,194 В. Вирахувати водневий показник розчину.

28. При 18<sup>0</sup>С ЕРС гальванічного елемента **хінгідронний електрод/ досліджуваний розчин/ насичений каломельний електрод**, дорівнює 0,119 В. Який водневий показник розчину?

29. Для елемента, що складається з водневого електрода, що занурений в досліджуваний розчин та нормального каломельного електрода, що має потенціал 0,285 В, ЕРС дорівнює 0,829 В. Вирахувати рН розчину при 18<sup>0</sup>С.

30. Водневий електрод, занурений в розчин при 25<sup>0</sup>С, та нормальний каломельний електрод дають ЕРС 0, 415 В. Вирахувати рН розчину, якщо потенціал нормального каломельного електрода рівний 0,285 В.

## 6. ЕЛЕКТРОЛІЗ. ЗАКОНИ ФАРАДЕЯ

Хімічний процес, що відбувається при пропусканні струму через розчин електроліту, називається електролізом.

Електроліз складається з катодного та анодного процесів.

1. Катодний процес відбувається на катоді – негативно зарядженому електроді. На катоді зосереджуються електрони, які він легко віддає на відновлення частинок (катіонів або молекул) розчину чи розплаву електроліту.

2. Анодний процес відбувається на аноді – позитивно зарядженому електроді. На аноді окиснюються аніони або молекули розчину чи розплаву електроліту, віддаючи йому свої електрони.

Обидва процеси пов'язані між собою – скільки електронів приймають частинки на катоді під час відновлення, стільки само електронів віддають інші частинки під час окиснення на аноді.

Оскільки проходження електричного струму через електрохімічну систему пов'язане з хімічними перетвореннями, то між кількістю електрики, що пройшла, та кількістю речовин, що прореагували, існує певний зв'язок. Цей зв'язок встановлений Фарадеєм у перших кількісних законах електрохімії – *законах Фарадея*.

*Перший закон Фарадея.* Кількості речовин, перетворених при електролізі, пропорційні кількості електрики, що пройшла через електроліт. Цей закон можна представити рівнянням:

$$\Delta m = kQ = kIt$$

де  $\Delta m$  – кількість речовини, яка прореагувала;

$Q$  – кількість електрики, яка дорівнює добутку величини струму  $I$  на час  $t$ ;

$k$  – деякий коефіцієнт пропорційності.

Із рівняння (1.8) випливає, що  $k = \Delta m$  при  $Q = 1$ , тобто це кількість речовини, що прореагувала внаслідок проходження одиниці кількості електрики; цей коефіцієнт називається *електрохімічним еквівалентом*. Оскільки за одиницю кількості електрики можна взяти різні величини (1 А·год; 1 Кл = 1 А·с; 1 F = 96500 Кл), то необхідно розрізнявати електрохімічні еквіваленти, які відносяться до цих трьох одиниць.

*Другий закон Фарадея.* При проходженні однієї і тієї ж кількості електрики через різні електроліти кількості речовин, що зазнали перетворення біля електродів, пропорційні їх хімічним еквівалентам  $A$ :

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = \dots = \text{const}$$

Якщо за одиницю кількості електрики взяти фарадей, то

$$\Delta m_1 = k_1 = A_1; \Delta m_2 = k_2 = A_2; \Delta m_3 = k_3 = A_3$$

звідки відповідно до визначення  $k$  при  $Q = 1 F$

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = \dots = \text{const} = 1$$

Останнє рівняння дає можливість об'єднати обидва закони Фарадея в один загальний закон, згідно з яким *один фарадей* (96500 Кл або 26,8 А год.) *електрики завжди електрохімічно змінює 1/z моль (1 моль-екв) речовини незалежно від її природи.*

Закони Фарадея точно виконуються для провідників другого роду. Вони лежать в основі найточнішого методу вимірювання кількості електрики, що пройшла через коло, за кількістю виділеної на електроді речовини – *кулонометрії* (срібний, мідний, йодний, газовий кулонометри). Відхилення від законів Фарадея, що іноді спостерігаються на практиці, є уявними. Вони пов'язані із витоками струму, проходженням неврахованих паралельних електрохімічних реакцій, втратами речовини при розбризкуванні розчинів тощо. У технічних процесах відношення кількості отриманого при електролізі продукту до кількості, обчисленої згідно із законом Фарадея, менше одиниці і називається *виходом за струмом*.

Швидкість електрохімічної реакції, як і швидкість хімічної реакції, визначається як зміна кількості речовини за одиницю часу:

$$v = \mp \frac{dm}{dt}$$

Але оскільки між кількістю речовини, що прореагувала, і кількістю електрики існує пряма пропорційність, то на основі рівняння (1.8) можна написати, що

$$v = \mp \frac{dm}{dt} = k \frac{dQ}{dt} = kI,$$

тобто *швидкість електрохімічної реакції пропорційна величині струму*. Оскільки для кожної реакції  $k$  є сталою величиною, то величина струму є зручною характеристикою для вираження швидкості будь-якого електрохімічного процесу.

Всі електрохімічні реакції перебігають на межі розділу електрод – електроліт, і тому їх швидкість залежить від площі поверхні поділу  $S$ . У зв'язку з цим прийнято відносити швидкість електрохімічної реакції до одиниці поверхні поділу і визначати її як густину струму:

$$i = I/S$$

На основі законів Фарадея можна розрахувати кількість електрики, необхідну для отримання певної кількості продукту, але не витрати електричної енергії. Витрати електричної енергії залежать від природи речовини, що отримується, природи реакції та умов її проведення. Якщо для отримання 1 моль-екв будь-якої речовини необхідно  $F$  кулонів електрики, то витрати електричної енергії складають  $FE$  Вт·с. Напруга на ванні  $E$  для кожного процесу має певне значення і може змінюватися у залежності від умов його проведення.

### Завдання:

1. Скільки грамів міді виділилось на катоді при пропусканні струму 4 А через розчин мідного купоросу протягом 20 хв.
2. Струм, проходячи через розчин кислоти, виділяє за 6 хв. 130 см<sup>3</sup> водню, виміряних при 17<sup>0</sup>С під тиском 98910 Па. Вирахувати силу струму.
3. Який об'єм кисню при 25<sup>0</sup>С і тиску 101325 Па виділиться при електролізі сульфатної кислоти за 5 хв. струмом 2,5 А.
4. При електролізі розчину Натрій хлориду було одержано 400 см<sup>3</sup> розчину, що містить 16,00 г Натрій гідроксиду. За той же час в кулонометрі виділилось 18,65 г міді з розчину Купрум (II) сульфату. Обчислити вихід за струмом.
5. Обчислити катодну густину струму на сітчастому циліндричному електроді з висотою 5 см і діаметром 3 см при силі струму 0,2 А.
6. При проходженні струму силою 1,5 А протягом 30 хв. через розчин солі тривалентного металу на катоді виділилося 1,07 г металу. Обчислити атомну масу металу.
7. Струм силою 4,8 А виділяє з розчину платинової солі 1,517 г платини протягом 10 хв. 25с. Обчислити хімічний еквівалент платини.
8. Через розчин мідного купоросу пропускали струм 30 хв. При цьому виділилось 0,2500 г міді. Амперметр показував 0,40 А. Яка його похибка?
9. Якої сили струм потрібно пропускати через 0,12 н розчину  $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$ , щоб протягом 30 хв. повністю виділити метал з 40 см<sup>3</sup> розчину.
10. Скільки часу потрібно проводити електроліз 20 см<sup>3</sup> 0,15 н розчину Кадмій сульфату струмом, сила якого 0,2 А, для повного виділення кадмію, якщо вихід за струмом 93%?
11. При рафінуванні міді струм, сила якого 50 А, виділяє за 4 год. 224 г міді. Який вихід за струмом?
12. Обчислити час, необхідний для одержання електролізом однієї тонни алюмінію при струмі силою 20000 А і виході за струмом 80%.
13. Металічний предмет загальною поверхнею 100 см<sup>2</sup> потрібно покрити шаром нікелю товщиною 0,2 мм. Густина нікелю 8,9 г/см<sup>3</sup>. Яка густина струму і скільки часу потрібно його пропускати при силі 3 А, якщо 10% струму втрачається в апаратурі.
14. Якої сили струм можна пропустити через сітчастий катод, щоб не перевищити катодну густину струму, рівну 0,2 А/дм<sup>2</sup>? Висота катода 5 см, а діаметр циліндра 3 см.

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. - М.: Высшая школа, 1984.-519 с.
2. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. - М.: Химия, 1988. - 400 с.
3. Білий О.В., Біла Л.М. Фізична і колоїдна хімія. - К.: Вища школа, 1981.-128 с.
4. Брановицкая С.В. Вычислительная математика в химии и химической технологии. - К.: Высшая школа, 1986. - 216 с.
5. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. - М.: Высшая школа, 1982. - 320 с.
6. Глазов ВМ Основы физической химии. - М.: Высшая школа, 1981. - 456 с.
7. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. – Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496с.: іл. (93 рис.). – Табл. 26. – Бібліогр.: с. 486 (18 назв). – Предмет. покажчик: с. 477-485. – Додаток: с. 473-476 (5 табл.). – ISBN 978-966-382-056-9.
8. Дамаскин Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику. - М.: Высшая школа, 1983.- 400 с.
9. Дамаскин Б.Б. Электрохимия. - М.: Высшая школа, 1987. - 295 с.
10. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. - М.: Высшая школа, 1988.- 453с.
11. Жданов В.П. Скорость химической реакции. - Новосибир.: Наука, 1986. - 100 с.
12. Карапетьян М.Х. Введение в теорию химических процессов. - М.: Высшая школа, 1981.-334с.
13. Киреев В.А. Курс физической химии. - М.: Химия, 1975. - 776 с.
14. Киселева Е.В., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии.- М.: Высшая школа, 1970. - 456 с.
15. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. – К.: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.
16. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой. - Л.: Химия, 1983. - 232 с.
17. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов. - Л.: Химия, 1984. - 272 с.
18. Курс физической химии: В 2 т./ Под ред. Я. Й. Герасимова. - М.: Химия, 1964-66. - Т. 1-624с.; Т. 2-656с.
19. Лебідь В.І. Фізична хімія: Підручник. – Харків: Фоліо, 2005. – 480с.: іл.. (125 рис.). – Табл. 18. – Контрол. запит.: після гл. – Предмет. покаж.: с. 470-477. – Бібліогр.: с. 478 (21 назва). – ISBN 966-03-2751-X.
20. Левин А.И. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. - М.: Металлургия, 1979. - 226 с.
21. Николаев Л.А., Тулупов В.А. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 1967. - 523 с.
22. Овчинников А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. - М.: Химия, 1986. - 286 с.
23. Практикум по физической химии. /Под ред. В.В. Буданова. -М.: Химия, 1986. - 352с.
24. Практикум по физической химии./ Под ред. С.В.Горбачева. -М.: Химия, 1982. - 400с.
25. Практикум по физической химии./Под ред. И.В. Кудряшова. - М.: ВШ, 1986. - 495 с.
26. Практические работы по физической химии./ Под ред. К.В. Мищенко. - Л.: Химия, 1982. - 400 с.
27. Стромберг А.Т., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 1988.- 496 с.
28. Физическая химия в вопросах и ответах. Кинетика. Электрохимия./ Под ред. К.В. Топчиевой - М.: Изд-во Москв. ун-та, 1981.-264 с.
29. Физическая химия. /Под ред. Б.П. Никольского. - Л.: Химия, 1987. – 880 с.
30. Цветкова Л.Б. Фізична хімія: теорії і задачі: Навч.посібник. – Львів: «Магнолія 2006», 2008. – 415 с.
31. Эткинс П. Порядок и беспорядок в природе. - М.: Мир, 1987. - 224с.
32. Юхновский И.Р. Электролиты. - К.: Наукова думка, 1988.