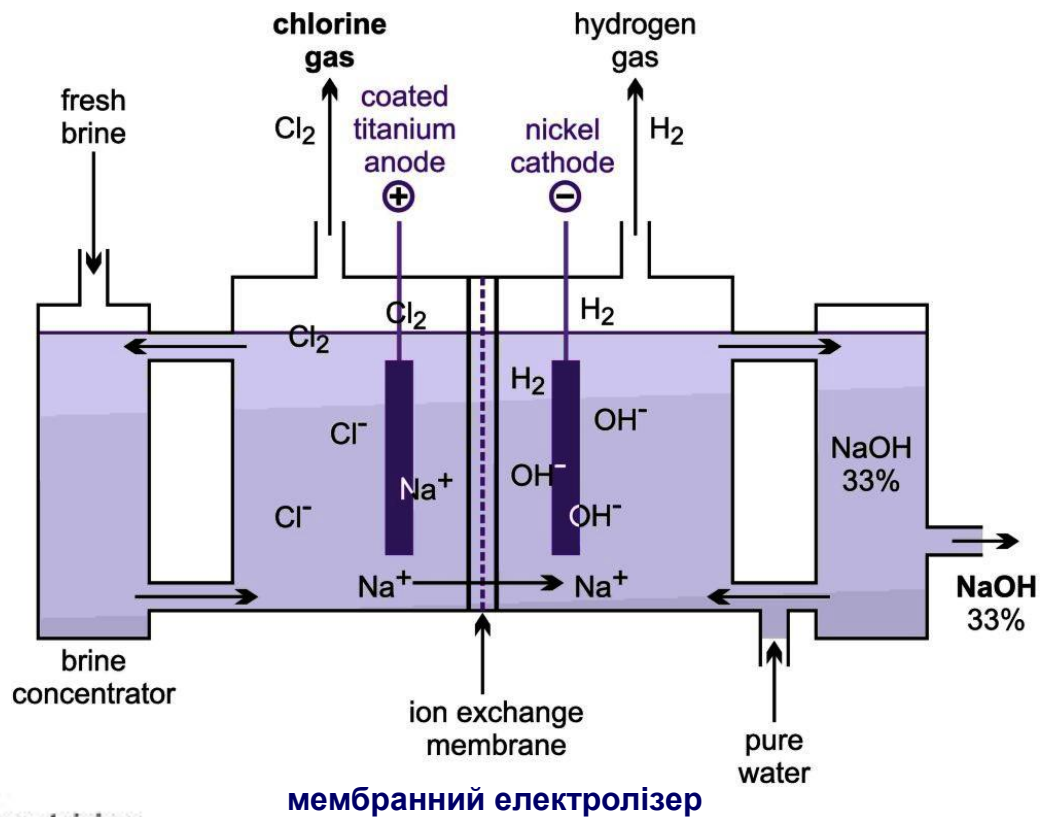
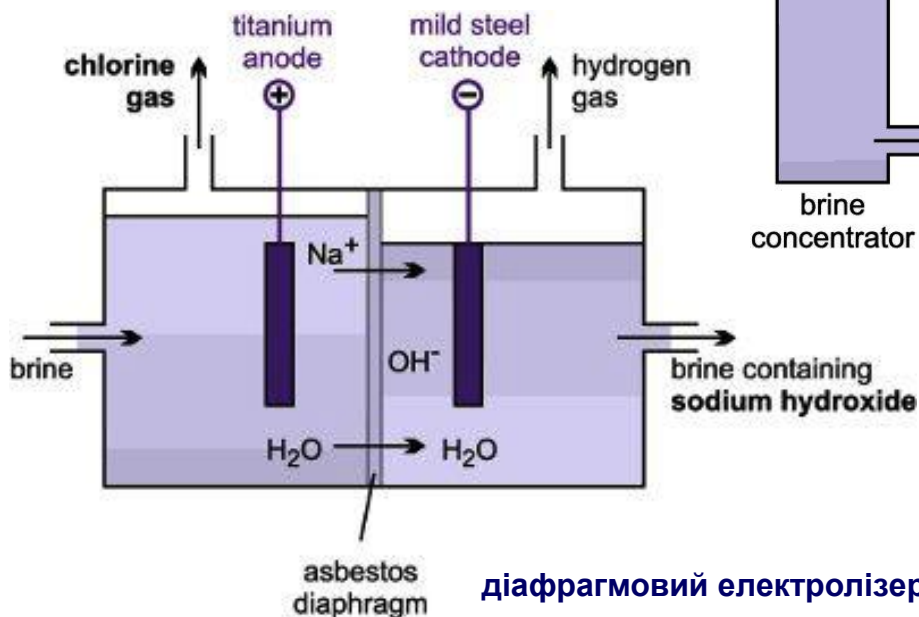
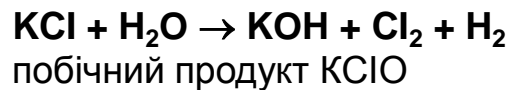


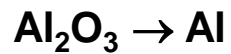
застосування електролізу



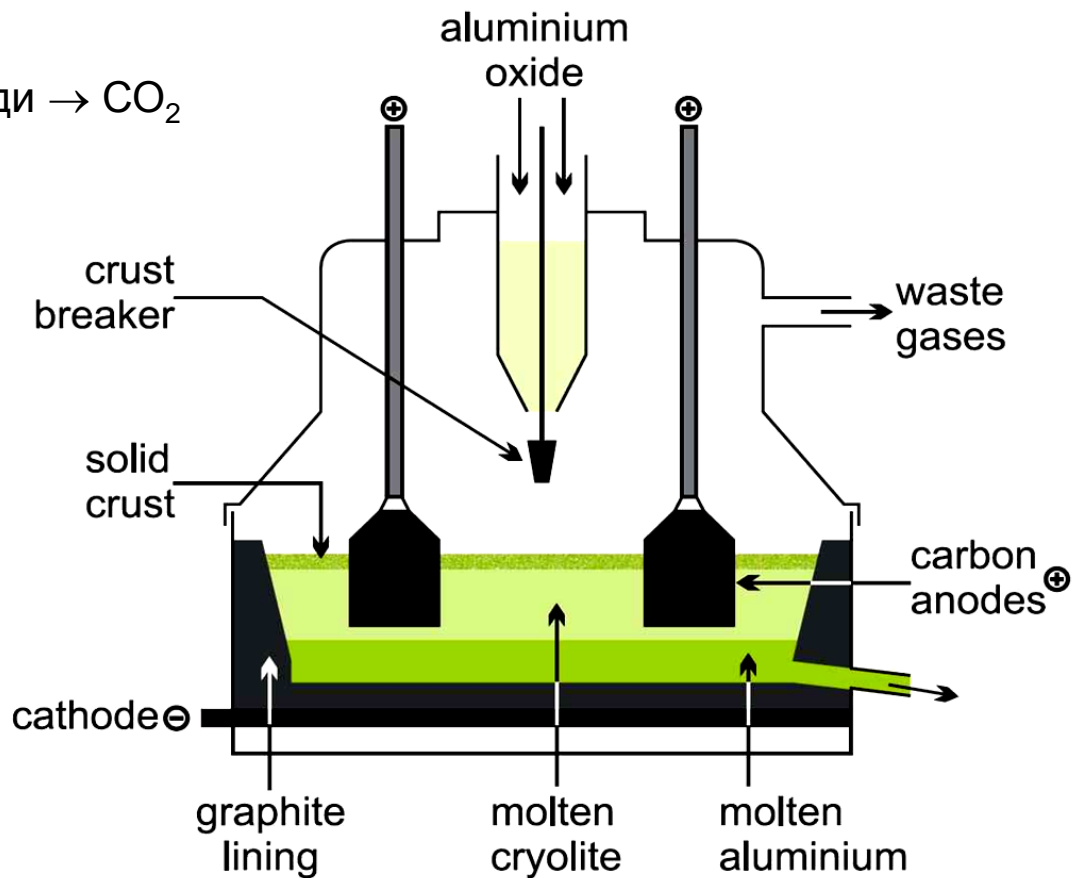
анооди: графіт, Ti, Ti+TiO₂+RuO₂ (OPTA)



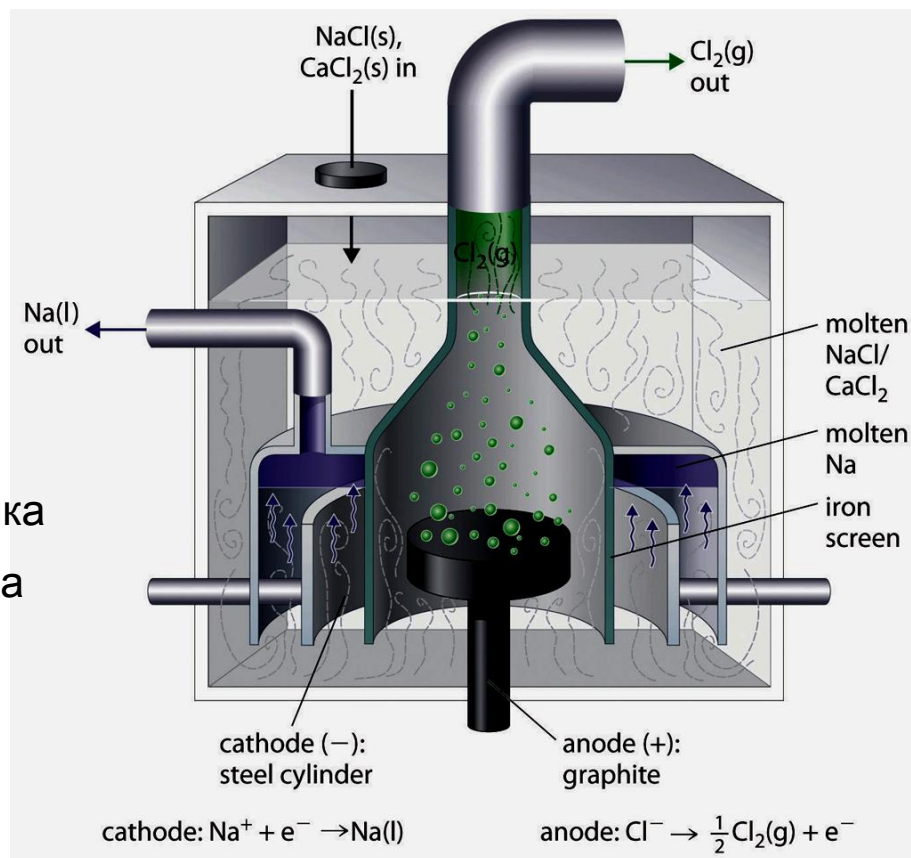
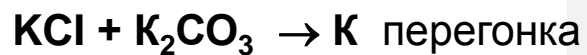
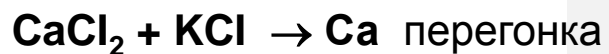
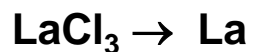
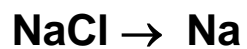
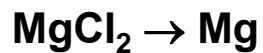
застосування електролізу



графітові електроди $\rightarrow \text{CO}_2$

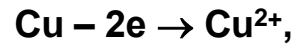


застосування електролізу



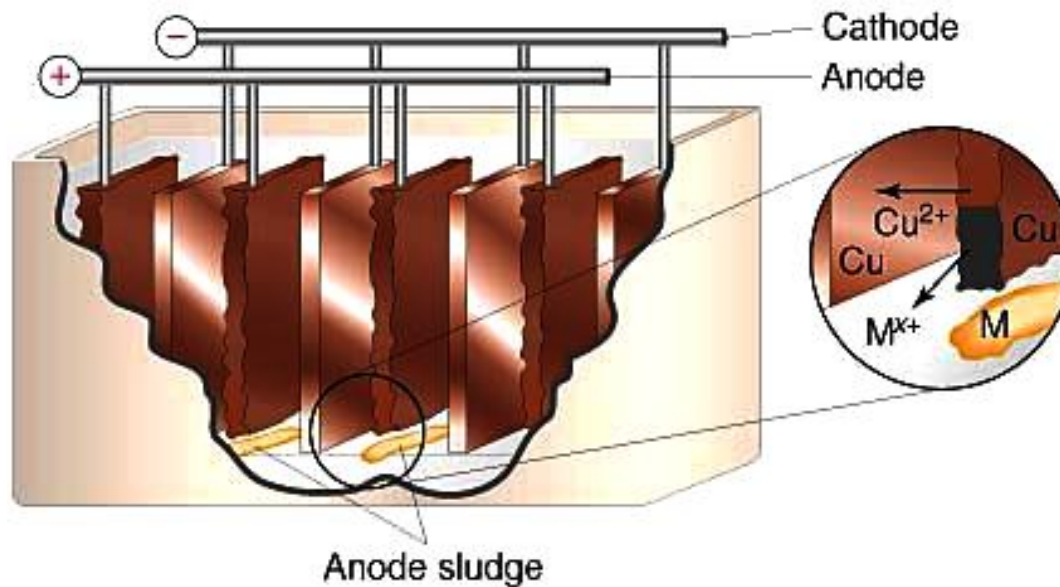
рідкий Zn катод \rightarrow Y, Cd, Sm, Th, Be (випаровує Zn)

рафінування Cu, Ni, Cd, Zn, Sn, Mn, Cr

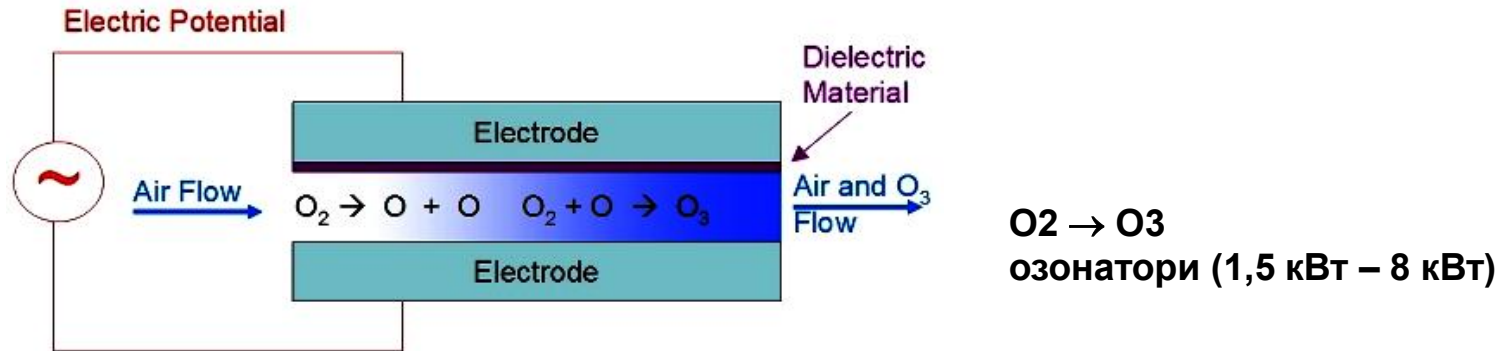


анод розчиняється, чистий метал осаджується на катоді

побічні продукти: In, Cd, Ge, Cd, Au, Ag, Pt

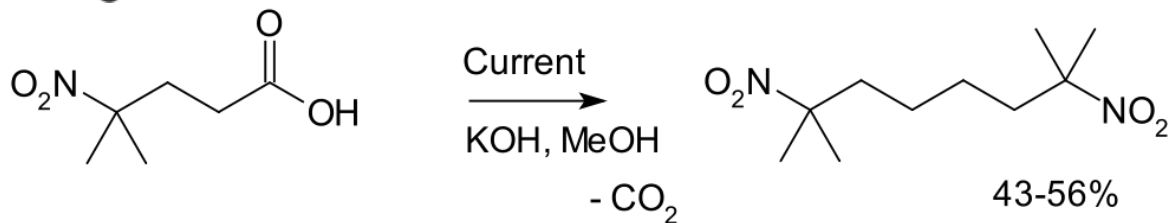
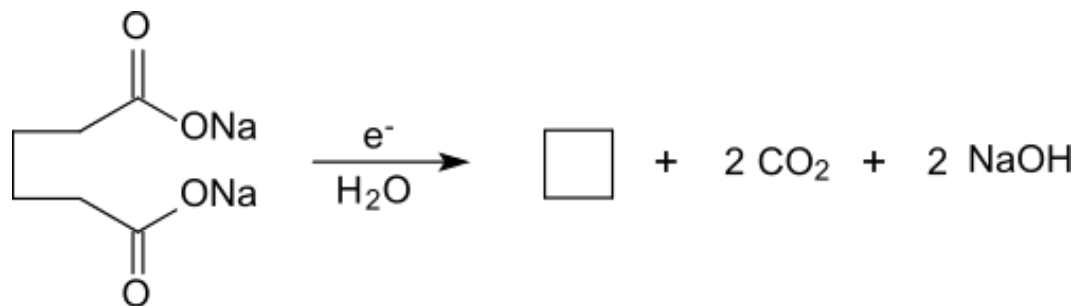
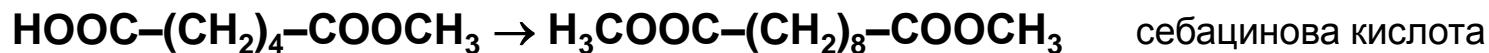
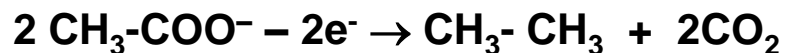


одержання неорганічних речовин

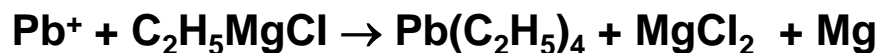


- $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{F}_2$ єдиний метод одержання фтору
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- $\text{Pb} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbO}$ або $\text{Pb}(\text{OH})_2$
- $\text{NaHSO}_3 + 2\text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ дитіонат
- $\text{HNO}_3 + \text{e}^- + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow$ персульфати
- $\text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_4$

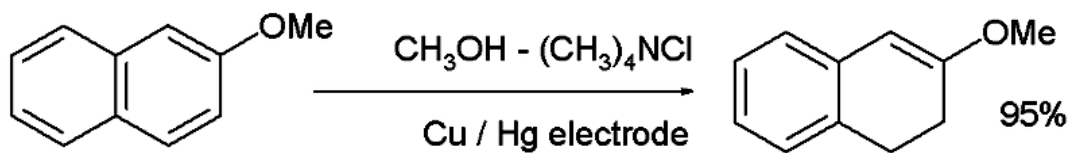
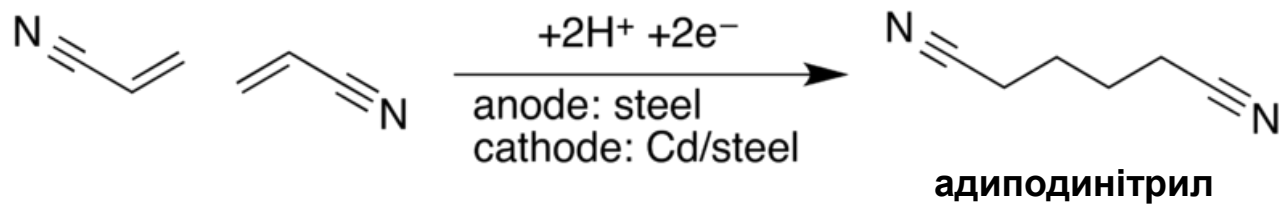
одержання органічних речовин за реакцією Кольбе (1840)



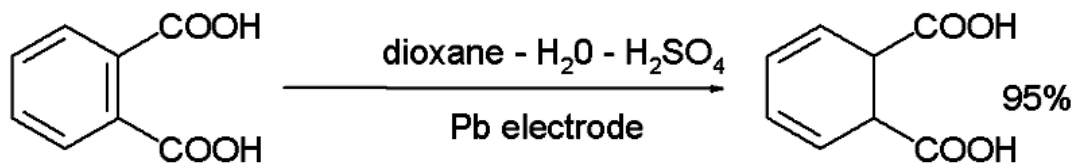
електросинтез органічних речовин



електрохімічне відновлення

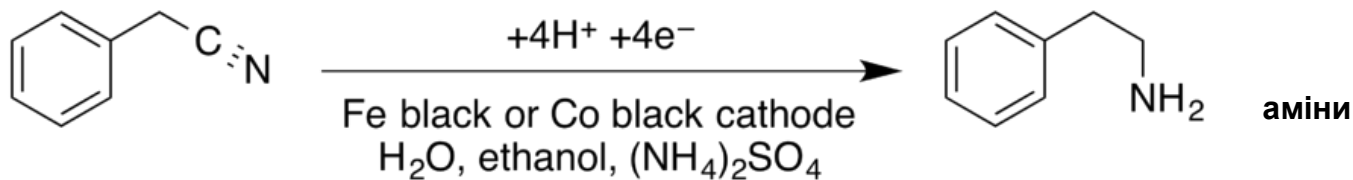
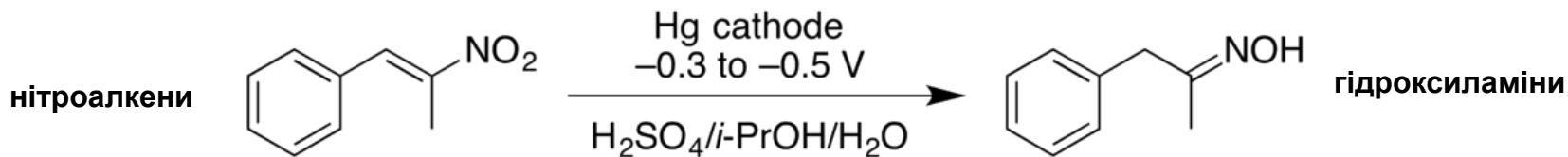
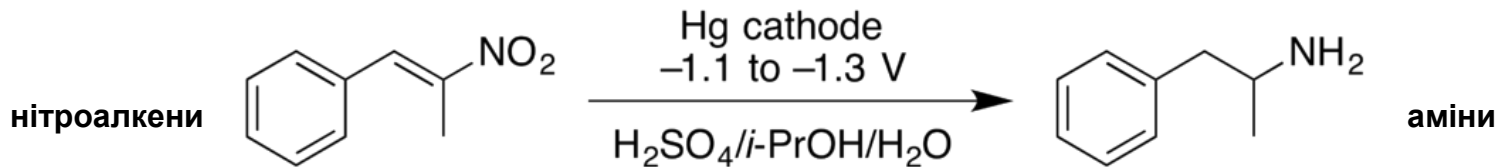
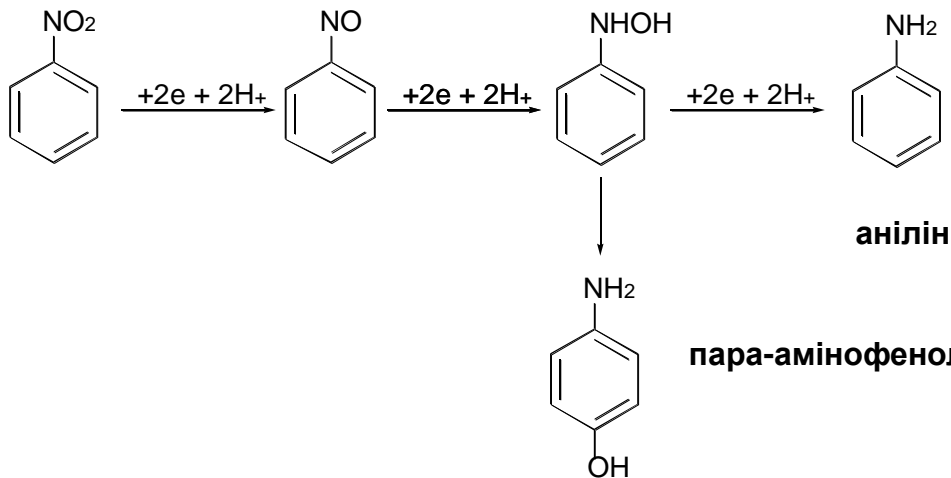


циклоолефіни



фенілгідроксиламін

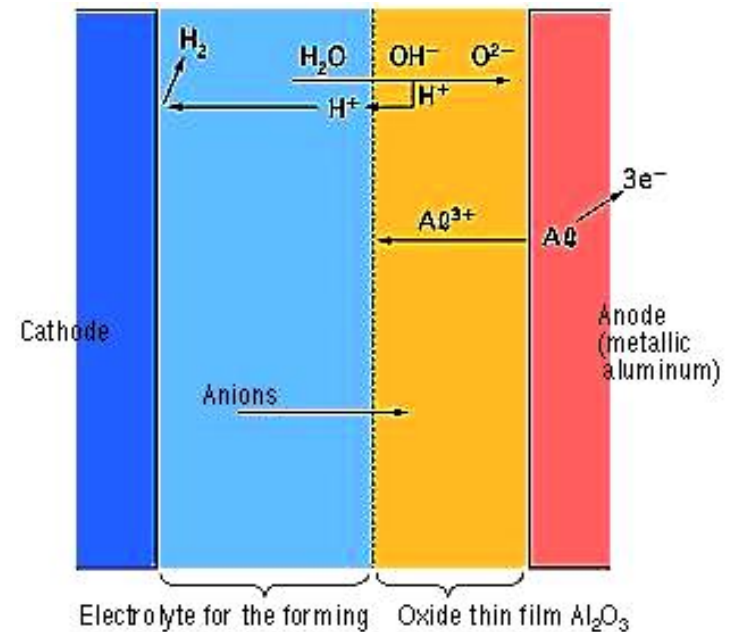
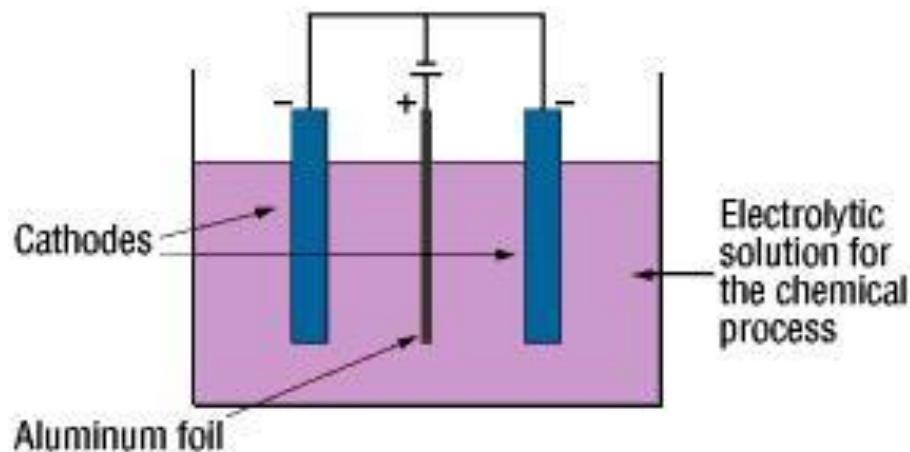
електрохімічне відновлення



загальнотехнічне застосування електролізу

- антикорозійні покриття Cr, Ni, Zn, Sn
- декоративні покриття Au, Ag, Cd
- травлення (декоративні написи)
- електроерозійна обробка (складні профілі, прес-форми)
- електрохімічне шліфування

- анодування Al
 $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ 20-50 μm , фарбується



кількісні закономірності електролізу

маса речовини, яка утворюється або розкладається під дією електричного струму, прямо пропорційна кількості електрики і електрохімічному еквіваленту речовини (Фарадей)

ел.хімічний еквівалент = хім.еквівалент / 26,8 А•год = хім.еквівалент / 96500 Кл

вихід за струмом $\omega = (\text{практик})/(\text{теорет})$

завжди менший від 1 внаслідок побічних процесів:

- електрохімічні ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ і паралельно $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$)
- хімічні (розчинення, окислення).

застосування електролізу в аналітичній хімії

- електрогравіметрія $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$ і зважують
- амперометрія: генерують електрохімічно BrO_3^- =титрант

поляризація електродів

зміна е-хім потенціалу внаслідок проходження електричного струму
(виникає додаткова ЕРС, направлена проти зовнішньої напруги)

хімічна поляризація – результат повільного розряду іонів (утв. газів, кристалічної ґратки ітп)
приклад: електроліз розчинів кислот і лугів – утворюється H_2 , рекомбінація проходить повільно
тому у розчинах H_2SO_4 , HNO_3 , KOH , $NaOH$ – однаковий потенціал розкладу $\varphi_0 = 1,7 V$ (бо той самий процес)
хімічна перенапруга особливо характерна для реакцій з утворенням O_2

мало поляризуються: Cu, Ag, Cd, Hg в розчинах своїх солей

концентраційна поляризація – результат різниці концентрацій

приклад: $AgNO_3$ - біля аноду $[Ag] \downarrow$, біля катоду $[Ag] \uparrow$ виникає концентраційна ЕРС, яка діє проти зовнішньої

рівняння Тафеля: $\eta = a + b \cdot \lg j$

η - перенапруга (різниця між теоретичним і дійсним значенням напруги),

j - густина струму;

a - перенапруга при густині струму $j = 1 A/cm^2$ (зазвичай $a = 0,1V$ на Pt, $a = 1,6V$ на Hg),

$b \approx 0,12$ для всіх електродів (залежить також від t^0 і складу розчину)

перенапруга в промисловості:

шкідлива: зростають витрати електроенергії

зменшення: перемішування розчину,

раціональний вибір металу електрода (Ni, Pt)

додавання деполяризаторів (окисники, відновники, комплексопи)

корисна: дозволяє здійснювати деякі процеси:

$Zn^{2+} \rightarrow Zn$ (а не водень) рафінування

$PbSO_4 + H_2O \rightarrow PbO_2 + Pb + H_2SO_4$ (акумулятор)

більш якісні гальванічні покриття (рівномірні)

складні форми деталей \rightarrow різна густина струму \rightarrow різна товщина покриття

число переносу –

мольна частка електрики, перенесена іонами даного виду: $t_i = Q_i / Q = \lambda_i / \lambda$

пояснення: іони рухаються з різною швидкістю і тому встигають перенести різну кількість електрики

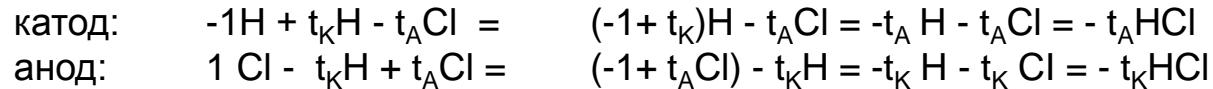
$$t_k + t_a = 1 \text{ за означенням}$$

електронейтральність електроліту при проходженні струму не порушується
лише змінюється концентрація електроліту біля анода і катода

метод Гітторфа

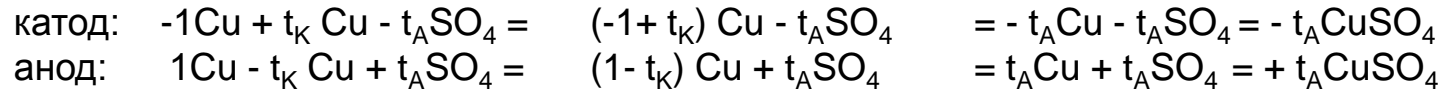
- електроліз з нерозчинними електродами (Pt)

пропустили 1F електрики →



- електроліз з розчинними електродами (Cu)

пропустили 1F електрики →



метод рухомої межі –

пряме вимірювання швидкості руху іонів

$$t_k = C \cdot S \cdot L \cdot F / I \cdot \tau$$

де I - струм, τ - час, F – число Фарадея.