

ЛЕКЦІЯ 6 ОКИСНО-ВІДНОВНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

Вступ.

1. Ступінь окиснення.
2. Процеси окиснення та відновлення, окисники та відновники.
3. Типи окисно-відновних реакцій (ОВР), методи розстановки коефіцієнтів.
4. Вплив середовища на перебіг ОВР.
5. Електродні потенціали.
6. Гальванічні елементи.
7. Види електродів та їх застосування.
8. Напрямок перебігу ОВР.

Вступ

Всі хімічні реакції можна за ознакою зміни ступеня окиснення атомів у складі реагентів розділяють на дві групи: **окисно-відновні реакції (ОВР)** і **реакції без зміни ступеня окиснення елементів**. Переважна більшість хімічних реакцій є окисно-відновними (всі реакції заміщення і значна кількість реакцій розкладу та сполучення). ОВР відіграють особливу роль в життєдіяльності живих організмів. Наприклад, фотосинтез є процесом, який включає окисно-відновні стадії. Результатом перебігу цих стадій відбувається синтез основних речовин клітини: вуглеводів, жирів, білків та нуклеїнових кислот.

ОВР широко застосовуються в лабораторіях для встановлення якості лікарських засобів, для визначення вмісту певних речовин у харчових продуктах, зокрема вітаміну С, нітратів тощо. ОВР використовуються також у синтезі речовин, що входять до складу лікарських засобів. Окисно-відновні властивості речовин враховуються і під час виготовлення лікарських форм. Наприклад, для лікування залізодефіцитної анемії використовують препарати, у складі яких є ферум (II) сульфат, в якому Fe^{2+} легко підлягає окисненню до Fe^{3+} , тому їх лікарською формою є таблетки, вкриті оболонкою, або капсули, що унеможлиблює контакт діючої речовини з киснем повітря.

Електрохімічні процеси також мають окисно-відновну природу і відіграють важливу роль в організмі людини.

1. Ступінь окиснення

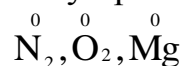
Окисно-відновними називаються хімічні реакції, які відбуваються зі зміною ступенів окиснення атомів.

Отже, нагадаємо визначення поняття ступінь окиснення і правила його визначення в елементів у сполуках.

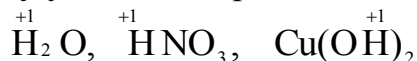
Ступінь окиснення – це умовний заряд атому, розрахований з припущення, що всі зв'язки у сполуці є йонними.

Необхідно знати такі правила визначення ступенів окиснення елементів у сполуці і вміти їх використовувати:

1. Ступені окиснення атомів елементів у простій речовині дорівнюють нулю:



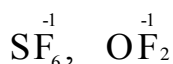
2. Ступінь окиснення Оксигену у складних сполуках дорівнює -2 , за винятком пероксидів ($\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$), озонідів ($\text{KO}_3^{-1/3}$), надпероксидів ($\text{K}_2\text{O}_4^{-1/2}$), флуоридів Оксигену (O^{+2}F_2 , $\text{O}_2^{+1}\text{F}_2$).
3. Ступінь окиснення Гідрогену у складних речовинах дорівнює $+1$,



окрім гідридів активних металів:



4. Флуор, як найбільш електронегативний елемент, у складних сполуках завжди виявляє ступінь окиснення -1 .



5. Ступені окиснення лужних металів у складних сполуках $+1$, лужноземельних $+2$, алюмінію $+3$.
6. Сума ступенів окиснення всіх атомів, які є у складі електронейтральної сполуки або молекули дорівнюють нулю, а у складі йону – заряду йону.

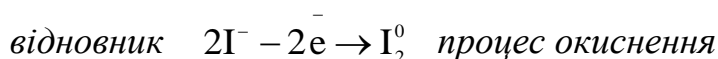
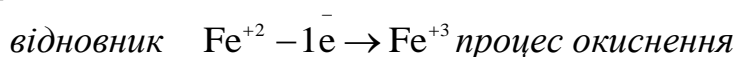
Доцільно вміти прогнозувати ступені окиснення, характерні для певного хімічного елемента. Слід пам'ятати, що для більшості елементів головних підгруп максимальне значення ступеня окиснення дорівнює номеру групи, а мінімальне – номер групи -8 . Наприклад, елемент Нітроген розміщений у головній підгрупі V групи \rightarrow максимальне значення ступеня окиснення Нітрогену $= +5$, а мінімальне $5-8 = -3$. (винятки: для Флуору максимальне значення ступеня окиснення $= 0$, а мінімальне $= -1$; для Оксигену максимальне значення ступеня окиснення $= +2$, а мінімальне $= -2$).

Вміння визначати ступені окиснення необхідні для розстановки коефіцієнтів в ОВР та прогнозування окисно-відновних властивостей сполук.

2. Процеси окиснення та відновлення, окисники та відновники

Навіть термін ОВР показує, що під час перебігу подібних реакцій відбуваються два протилежних процеси: окиснення та відновлення, яким підлягають відповідно відновники та окисники.

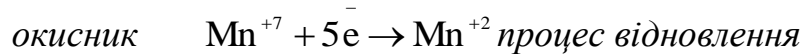
Окиснення – це віддача електронів **відновником**. **Окиснення** супроводжується підвищенням ступеня окиснення елемента відновника. **Відновник** – атом, молекула, йон, які віддають електрони.



Найважливішими відновниками є:

- метали, неметали C, H₂;
- багатоатомні йони та молекули, в яких центральний атом виявляє невисоке або мінімальне значення ступеня окиснення ($\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}$, $\overset{-3}{\text{NH}_3}$, $\overset{+4}{\text{SO}_3^{2-}}$, $\overset{+3}{\text{NO}_2^-}$);
- одноатомні йони, в яких елементи виявляють невисоке значення ступеня окиснення (I^- , S^{2-} , Sn^{2+} , Fe^{2+}).

Відновлення – це приєднання електронів окисником. Відновлення супроводжується зниженням ступеня окиснення елемента окисника. Окисник – атом, молекула, йон, які приєднують електрони.



Найважливішими окисниками є:

- неметали (галогени, O₂, S), які в результаті реакцій перетворюються на одноатомні аніони;
- оксигеновмісні йони та молекули, в яких центральний атом виявляє високе або максимальне значення ступеня окиснення ($\overset{+7}{\text{MnO}_4^-}$, $\overset{+6}{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$, $\overset{+6}{\text{CrO}_4^{2-}}$, $\overset{+5}{\text{NO}_3^-}$, $\overset{+5}{\text{ClO}_3^-}$);
- одноатомні катіони, в яких елементи виявляють максимальні значення окиснення (Ce^{4+} , Fe^{3+} , Ag^+ , H^+).

Речовини, у складі яких є атоми, що мають вищий ступінь окиснення, виявляють тільки окисні властивості. Речовини, у складі яких є атоми, що мають нижчий ступінь окиснення, виявляють тільки відновні властивості. Речовини, у складі яких є атоми, що мають проміжний ступінь окиснення, виявляють відновні властивості при взаємодії з більш сильним окисником і окисні властивості при взаємодії з більш сильним відновником (рис.1).

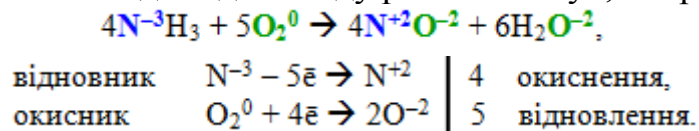


Рис.1 – Схема окисно-відновних властивостей сполук Сульфуру.

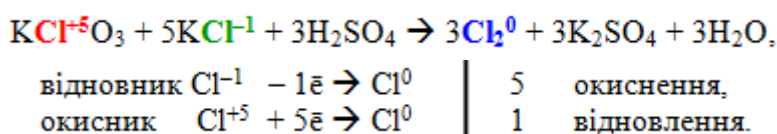
3. Типи окисно-відновних реакцій (ОВР), методи розстановки коефіцієнтів

ОВР також розділяють на групи, а саме:

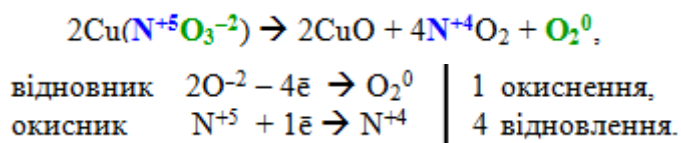
1 **Міжмолекулярні окисно-відновні реакції**, в яких атоми елемента-окисника і атоми елемента-відновника входять до складу різних сполук, наприклад:



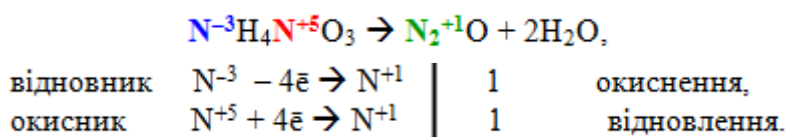
До цього типу належать також реакції *міжмолекулярної конмутації*, що відбуваються між різними речовинами, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення, наприклад:



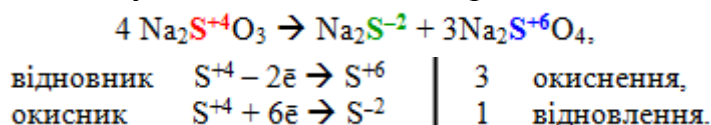
2 **Внутрішньомолекулярні окисно-відновні реакції**, в яких атоми елемента-окисника і атоми елемента-відновника входять до складу однієї сполуки, наприклад:



До цього типу належать і реакції **внутрішньомолекулярної конмутації** – розкладу речовин, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення. Як приклад внутрішньомолекулярної конмутації можна навести розкладу амоній нітрату при нагріванні до 200 °С, в якому два атоми Нітрогену перебувають у різних ступенях окиснення.



3 **Диспропорціонування (або дисмутації)** – окисно-відновні реакції, у яких частина атомів одного хімічного елемента підлягає окисненню, а інша частина атомів цього ж самого елемента підлягає відновленню. Такі реакції характерні для сполук, в яких елемент виявляє проміжний ступінь окиснення, наприклад:



Для розстановки коефіцієнтів в схемах ОВР використовують методи:

а) електронного балансу; б) електронно-йонного балансу або методу півреакцій.

Для того, щоб розставити коефіцієнти у рівнянні хімічної реакції методом електронного балансу дотримуються такого алгоритму:

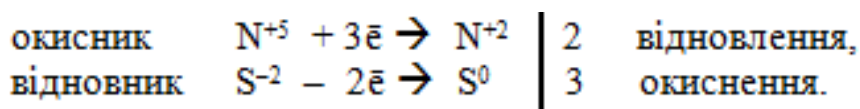
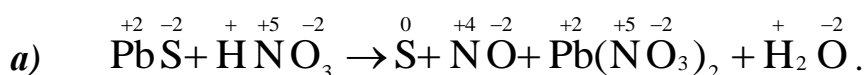
1. У схемі ОВР визначають ступені окиснення елементів у речовинах і встановлюють, які елементи змінили свої ступені окиснення.

2. Складають схеми процесів окиснення і відновлення. В схеми процесів окиснення та відновлення формули простих речовин, в яких міститься елемент, що змінив ступінь окиснення, необхідно наводити у незмінному вигляді, наприклад: Na^0 , O_2^0 , H_2^0 , Cl_2^0 тощо. Якщо елемент, який змінив ступінь окиснення міститься у складній речовині, в схему процесу символ елемента необхідно записувати без індексів. Наприклад, Оксиген у складі Al_2O_3 в схемі записується як O^{-2} . Доцільно також пам'ятати певні випадки, коли в схемі балансу записуємо символи елементів з коефіцієнтами, а саме: а) у випадку дихромату ($\text{K}_2\overset{+6}{\text{Cr}}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\overset{+6}{\text{Cr}}$); б) у випадку гідроген пероксиду ($\text{H}_2\overset{-1}{\text{O}}_2 \rightarrow 2\overset{-1}{\text{O}}$); в) у випадку нітроген (I) оксиду ($\text{N}_2\overset{+1}{\text{O}} \rightarrow 2\overset{+1}{\text{N}}$). У схемі процесів окиснення і відновлення в методі електронного балансу часто замість реально існуючих йонів ($\overset{+7}{\text{Mn}}\text{O}_4^-$) записують формулу умовного йону ($\overset{+7}{\text{Mn}}$).

3. Підбираючи відповідні множники, зрівнюють кількості відданих та прийнятих електронів – складають електронний баланс.

4. Розставляють коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції, спочатку зрівнюючи кількість атомів елементів, що змінили свої ступені окиснення, потім елементів-металів, елементів-неметалів, серед яких, як правило, кількість атомів Оксигену зрівнюють в останню чергу. Якщо в обох частинах схеми ОВР у складі різних речовин є однакові йони, доцільно рахувати кількість йонів.

Детальніше розглянемо метод електронного балансу на прикладі реакції, що характеризується такою схемою: $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$;

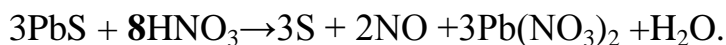


Розставляємо коефіцієнти перед формулами речовин, які містять атоми елементів, що змінили свої ступені окиснення. При цьому враховуємо, що серед продуктів реакції є атоми N^{+4} і N^{+5} , тобто не всі атоми Нітрогену N^{+5} (які знаходяться в лівій частині рівняння) змінили свій ступінь окиснення, тому отриманий за балансом для Нітрогену коефіцієнт 2 ставимо лише перед формулою NO:



Після цього підраховуємо загальну кількість атомів Нітрогену у формулах нітрогеновмісних сполук правої частини рівняння (оскільки у цій частині рівняння

коефіцієнти перед сполуками, що містять Нітроген, вже розставлені: $\underline{2}\text{NO}$, $\underline{3}\text{Pb}(\underline{\text{NO}}_3)_2$), вона дорівнює 8). Ставимо цей коефіцієнт перед формулою нітратної кислоти:



Видно, що кількість атомів Гідрогену в лівій частині рівняння дорівнює 8 (перед формулою HNO_3). Отже, перед формулою H_2O ставимо коефіцієнт 4:



Перевіряємо загальну кількість атомів Оксигену: у лівій та у правій частинах рівняння вона однакова і дорівнює 24. Коефіцієнти у рівнянні хімічної реакції розставлені правильно.

Для того, щоб розставити коефіцієнти у рівнянні хімічної реакції методом електронно-йонного балансу або півреакцій дотримуються такого алгоритму:

1. У схемі ОВР визначають ступені окиснення елементів у речовинах і встановлюють, які елементи змінили свої ступені окиснення.

2. Складають схеми процесів (півреакцій) окиснення і відновлення. У схеми процесів окиснення і відновлення в методі півреакцій завжди записують формули реально існуючих йонів ($\overset{+7}{\text{MnO}}_4^-$). Зрівняти кількість атомів кожного елемента у лівій і правій частинах пів реакцій; при цьому слід пам'ятати, що у водних розчинах у реакціях можуть брати участь молекули H_2O , йони H^+ або OH^- . Зрівняти сумарну кількість зарядів в обох частинах кожної півреакції додавши необхідну кількість електронів.

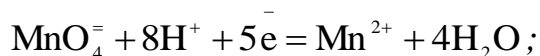
3. Підбираючи відповідні множники, зрівнюють кількості відданих та прийнятих електронів – складають електронно-йонний баланс.

4. Складають рівняння пів реакцій з урахуванням знайдених коефіцієнтів.

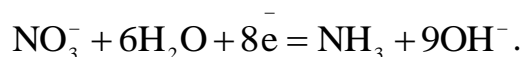
5. Розставляють коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції.

Слід пам'ятати, що у водних розчинах зв'язування надлишкового Оксигену та приєднання Оксигену відновником відбувається по-різному у кислому, нейтральному або лужному середовищах. У кислому середовищі надлишок Оксигену зв'язується йонами Гідрогену з утворенням молекул води, а в нейтральному та лужному – молекулами води з утворенням гідроксид-іонів, наприклад:

у кислому середовищі

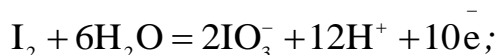


у нейтральному або лужному середовищі



Приєднання Оксигену відновником здійснюється у кислому та нейтральному середовищах за рахунок молекул води з утворенням йонів Гідрогену, а в лужному середовищі – за рахунок гідроксид-іонів з утворенням молекул води, наприклад:

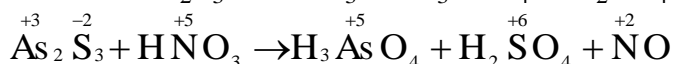
у кислому або нейтральному середовищі



у нейтральному або лужному середовищі



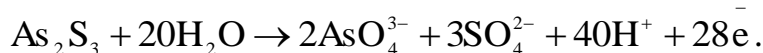
Детальніше розглянемо метод півреакцій на прикладі реакції, що характеризується такою схемою: $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$;



Складаємо півреакцію окиснення $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow 2\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{SO}_4^{2-}$. У кислому середовищі джерелом Оксигену для перебігу процесу є молекули води. Надлишкова кількість атомів Оксигену у правій частині становить 20 (8 у складі арсенат-іону та 12 у складі сульфат-іону), тому у ліву частину схеми ми запишемо 20 молекул води, а в правій частині для зрівняння кількості атомів Гідрогену запишемо 40 катіонів Гідрогену і схема набуває такого вигляду:

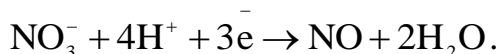


Для зрівнювання кількості надлишкового позитивного заряду у правій частині схеми $(-6-6+40=+28)$ запишемо $+28e^-$ і схема набуває такого вигляду:

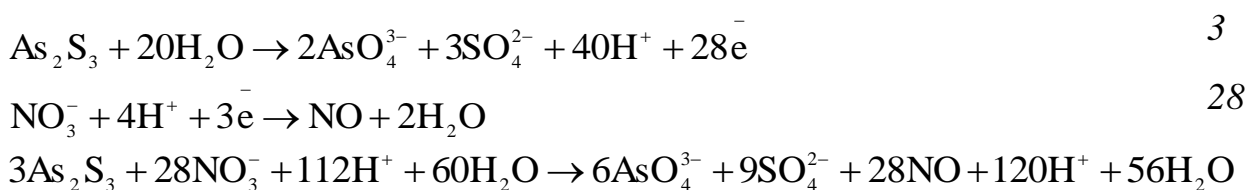


При складанні півреакції відновлення отримуємо: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$. В результаті перебігу цього процесу вивільнюються два атоми Оксигену, які у кислому середовищі зв'язуються у молекули води у правій частині схеми, а у лівій частині схеми для зрівнювання кількості атомів Гідрогену ми записуємо 4 катіони Гідрогену і схема набуває вигляду: $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$.

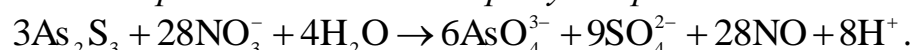
Для зрівнювання кількості надлишкового позитивного заряду у лівій частині схеми $(-1+4=+3)$ записуємо $3e^-$ і схема набуває такого вигляду:



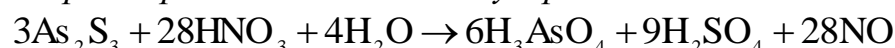
Записуємо схеми півреакцій і складаємо балансі складаємо отримані півреакції:



Після скорочення подібних отримуємо рівняння в йонному вигляді:



І перетворюємо його на молекулярне:



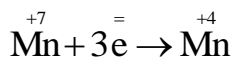
4. Вплив середовища на перебіг ОВР

Вплив реакції середовища на перебіг ОВР розглянемо на прикладі взаємодії окисника калій перманганату (KMnO_4) з відновником, наприклад, натрій сульфідом (Na_2S). Натрій сульфід в усіх середовищах окиснюється до натрій сульфату (Na_2SO_4). Калій перманганат (KMnO_4) відновлюється по-різному у різних середовищах (рис.2).

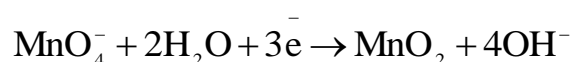
Відновлення калій перманганату відбувається: **в кислому середовищі:**



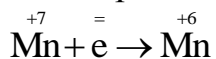
Відновлення калій перманганату відбувається: **в нейтральному середовищі:**



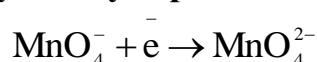
або



Відновлення калій перманганату відбувається: **в лужному середовищі:**



або






Окисник	Середовище	Відновлена форма	Забарвлення продукта
KMnO_4 або в йонній формі MnO_4^-	Кисле середовище, зумовлене наявністю іонів H^+ (H_2SO_4)	Mn^{+2} (MnSO_4)	Безбарвний розчин 
	Нейтральне середовище, зумовлене наявністю H_2O	MnO_2	Бурий осад 
	Лужне середовище, зумовлене іонами OH^- $(\text{KOH}, \text{NaOH})$	MnO_4^{2-} (K_2MnO_4)	Зелений розчин 

Рис. 2– Характер відновлення калій перманганату KMnO_4 у різних середовищах

Таким чином, при зменшенні рН ступінь підновленості калій перманганату посилюється.

5. Стандартний електродний потенціал

Для введення поняття електродний потенціал, розуміння якого, зокрема, необхідно для встановлення можливості напряму перебігу ОВР спочатку розглянемо певні поняття електрохімії.

Електрохімія – це наука, що вивчає електрохімічні процеси та фізико-хімічні властивості йонних систем (розчинів, розплавів та твердих електролітів).

Предметом вивчення електрохімії є електрохімічний процес і електрохімічна система.

Електрохімічними процесами називаються явища, які відбуваються за участю заряджених частинок на межі поділу фаз між електронними та йонними провідниками.

Електрохімічні процеси умовно поділяються на дві основні групи:

перетворення хімічної енергії в електричну, при якому за рахунок хімічної окисно-відновної реакції виникає різниця потенціалів та виконується робота;

перетворення електричної енергії в хімічну, при якому під дією електричного струму проходять хімічні реакції.

Сукупність всіх речовин, що беруть участь в окремому електрохімічному процесі, називається електрохімічною системою.

Електрохімічна система обов'язково містить окиснену і відновлену форми, які у загальному випадку позначаються відповідно *Ox* і *Red*. Для умовного запису електрохімічної системи спочатку зазначають окиснену форму, а потім через скісну риску – відновлену (*Ox/Red*), наприклад: Zn^{2+}/Zn ; $NO_3^- + 2H^+/NO_2^- + H_2O$.

Оскільки електрохімічні процеси мають окисно-відновну природу, вони завжди супроводжуються просторовим переміщенням електронів. Однак, на відміну від звичайної окисно-відновної взаємодії, яка відбувається одночасно в усьому реакційному об'ємі, електрохімічні процеси відбуваються виключно на межі поділу двох контактуючих фаз – електронного та йонного провідників (тобто провідників відповідно першого роду і другого роду).

Електрохімічна система, що виникає при контакті електронного та йонного провідників, називається електродом.

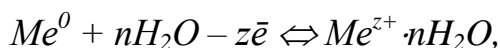
Електрод, на якому відбувається окиснення, називається анодом, а той електрод, на якому відбувається відновлення, – катодом.

При контакті електронопровідної та йонопровідної фаз (наприклад, система *метал-розчин його солі*) відбувається перехід заряджених частинок через межу поділу. Навіть при зануренні металічної пластинки у дистильовану воду йони металу під дією полярних молекул води теж можуть відриватися від поверхні й гідратованими переходити у рідку фазу. Рушійними силами цього процесу є прагнення електрохімічної системи до стану термодинамічної рівноваги і зростання ентропії при розчиненні ($S > 0$).

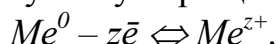
Перехід заряджених частинок із однієї фази в іншу супроводжується порушенням балансу зарядів у кожній фазі та спричиняє виникнення подвійного електричного шару.

Подвійний електричний шар (ПЕШ) – це тонкий шар просторово розділених електричних зарядів протилежних знаків, утворення яких на межі поділу фаз супроводжується виникненням різниці потенціалів.

ПЕШ утворюється на межі поділу фаз, коли тонкий приповерхневий шар кожної з них одержує заряд протилежного знаку. Після занурення металічної пластини у розчин електроліту починається складна взаємодія металу з компонентами розчину. Найбільш важливою є реакція поверхневих йонів і атомів металу, які містяться у вузлах кристалічної решітки, з йонами розчину та полярними молекулами води, що розміщуються біля поверхні електрода. Внаслідок цієї взаємодії може відбуватися як окиснення металу та перехід гідратованих йонів ($Me^{z+} \cdot nH_2O$) у розчин, так і зворотний процес – відновлення катіонів металу Me^{z+} із розчину та осадження їх на пластинці у вигляді чистого металу Me^0 . Коли швидкості обох процесів зрівнюються, встановлюється динамічна рівновага



рівняння якої іноді записують у спрощеному вигляді



Зміщення цієї рівноваги у той чи інший бік залежить у першу чергу від природи металу та концентрації розчину. Для *активних металів* із сильними відновними властивостями (Mg, Al, Fe, Zn) переважає окиснення поверхневих атомів металу (рис.3а).

Під впливом полярних диполів води деяка частина атомів металу, що знаходиться на поверхні, окиснюється ($Me^0 \leftrightarrow Me^{z+} + z\bar{e}$) та переходить у розчин у вигляді катіонів. Електрони, що при цьому вивільнюються, залишаються на пластинці, а катіони металу скупчуються у приелектродному просторі, причому, їх концентрація набагато більша, ніж у розчині. Сумарний заряд електронів на пластинці не компенсується позитивно зарядженими йонами, що містяться у вузлах кристалічної гратки, тому поверхня металу набуває негативного заряду. Катіони метала з розчину притягуються до неї, внаслідок чого приелектродна частина розчину заряджається позитивно. Разом вони складають ПЕШ, між обкладинками якого виникає стрибок потенціалу (рис.4а).

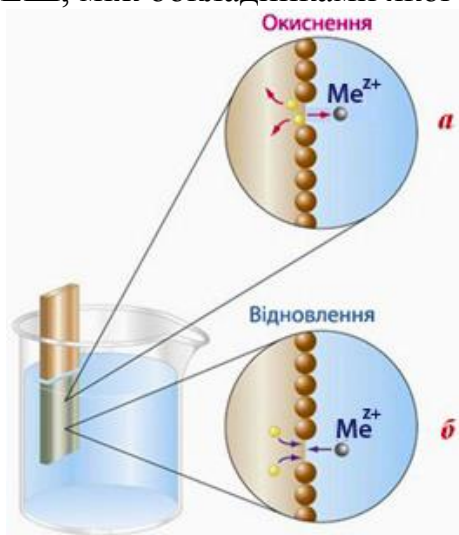


Рис. 3 – Взаємодія металу з розчином: а) активний метал; б) малоактивний метал

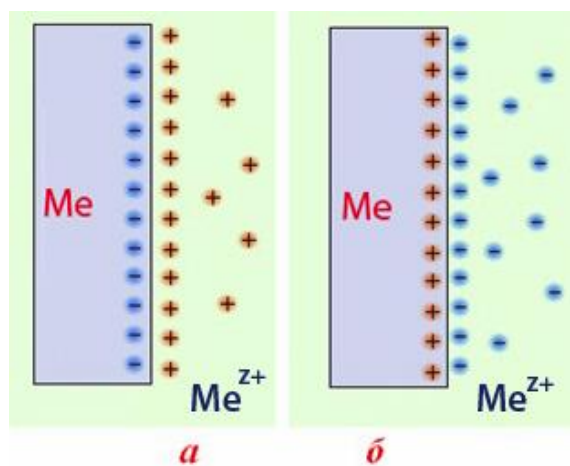


Рис.4 – Схема виникнення подвійного електричного шару в системі метал-електроліт: а) активний метал; б) малоактивний метал

Якщо метал є малоактивним (наприклад, Cu, Ag, Au, Bi, Hg), він характеризується дуже слабкими відновними властивостями, а його катіони (відповідно Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Bi^{3+} , Hg^{2+}), навпаки, виявляють помітну окиснювальну здатність. Для таких металів більш характерним є зворотний процес, тобто, частина катіонів із розчину переходить на

пластинку, відновлюючись і осаджуючись на ній (рис.3б). Внаслідок цього пластина заряджається позитивно, а концентрація катіонів біля неї стає набагато меншою, ніж в об'ємі розчину. З цієї причини розчин біля поверхні набуває негативного заряду за рахунок надлишку аніонів. Таким чином, на межі поділу метал-розчин виникає ПЕШ (рис.4б). Слід зазначити, що малоактивні метали здатні «витягувати» свої йони навіть з дуже розведених розчинів, тому вони завжди заряджаються позитивно.

У випадках, коли інертні електроди (графіт, благородні метали) контактують з розчинами, що містять електроліти одночасно в окисненій та відновленій формах, наприклад: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}+14\text{H}^+/2\text{Cr}^{3+}+7\text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}^+/\text{H}_2$. Саме ці йони, адсорбуючись на поверхні електрода, утворюють подвійний електричний шар, а інертні електроди відіграють лише роль переносника електронів.

Різниця потенціалів, що виникає у подвійному електричному шарі на межі метал-розчин електроліту, є кількісною характеристикою подвійного електричного шару і називається електродним потенціалом (позначається символами ε чи ϕ), який може набувати додатного або від'ємного значення.

Електродним потенціалом називається певна різниця електростатичних потенціалів, що виникає між електродом і електролітом при їх контакті.

Абсолютне значення електродного потенціалу ε виміряти неможливо, оскільки введення будь-яких вимірювальних приладів неминуче призводить до появи нової контактної різниці потенціалів. Тому необхідно мати еталонний електрод, щоб відносно нього вимірювати електродні потенціали усіх електрохімічних систем. З цією метою створені *електроди порівняння*, за які найчастіше використовують водневий, хлорсрібний чи каломельний електроди.

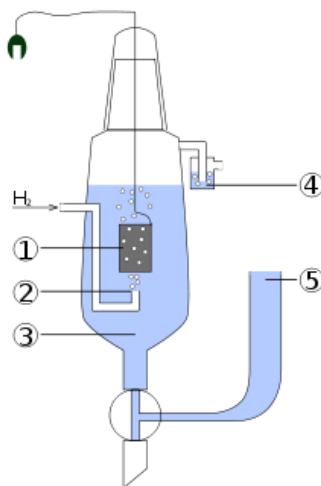
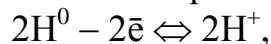


Рис. 5 – Стандартний водневий електрод: 1 – платинова пластина, покрита губчастою платиною, 2 – трубка для вдування водню, 3 – розчин сульфатної кислоти, 4 – гідролічний закрив, 5 – сифон

Важливішим серед них є **стандартний водневий електрод**, що має досить просту конструкцію (рис. 5). Він складається з посудини 3, заповненої розчином сульфатної кислоти, в якому концентрації H^+ 1моль/л. В розчин занурена платинова пластина 1, покрита губчастою платиною для збільшення площини поверхні та кращого поглинання

водню. Через розчин H_2SO_4 під тиском 101325Па при 298К по трубці 2 пропускають ретельно очищений водень, який омиває платину і, адсорбуючись на ній, покриває всю поверхню суцільним шаром – цим і зумовлюється функціонування електрода у якості саме водневого, а не платинового. Надлишок водню виходить у верхній частині посудини через гідравлічний закрив 4. В конструкції передбачений сифон 5, завдяки якому водневий електрод сполучають з іншими вузлами при складанні гальванічного ланцюгу (рис. 6). Платина каталізує розщеплення молекули водню на атоми ($\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+$), тому на межі поділу метал–розчин між атомарним воднем, адсорбованим платиною, та йонами Гідрогену H^+ у розчині встановлюється рівновага:



якій відповідає потенціал водневого електрода $\mathcal{E}^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$.

За стандартних умов (298К, 101325Па, $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л) потенціал стандартного водневого електрода вважають таким, що дорівнює нулю,

$$\mathcal{E}^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.$$

Для визначення електродного потенціалу будь-якої окисно-відновної системи, збирають гальванічний елемент з двох напівелементів – стандартного водневого електрода і досліджуваного електрода (рис. 6).

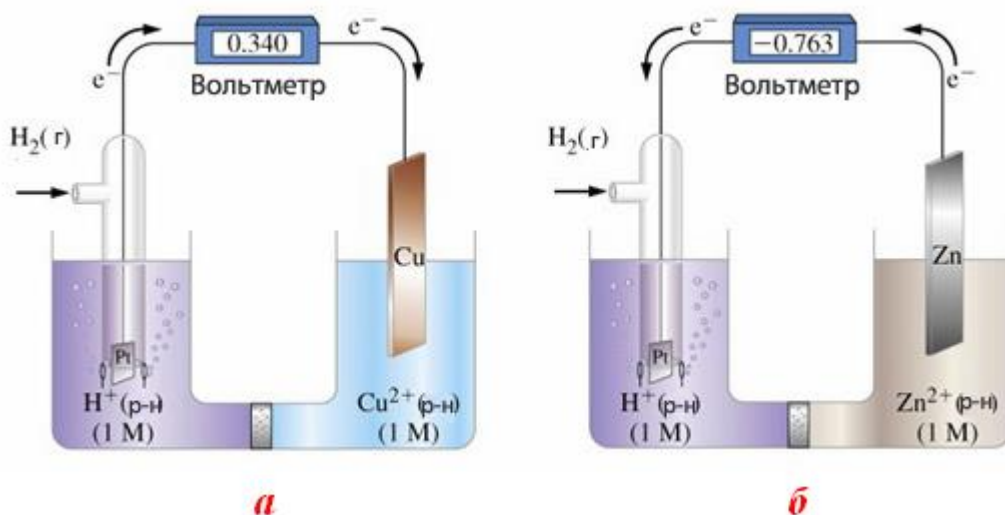


Рис. 6 – Схема приладу для вимірювання електродних потенціалів металів: а) міді; б) цинку

Як правило, вимірювання проводять за стандартних умов: при $T=298\text{K}$, $P=101325\text{Па}$ і концентрації катіонів металу в розчині $[\text{Me}^{z+}]=1$ моль/л.

Оскільки стандартний електродний потенціал водневого електрода дорівнює нулю, то електродний потенціал досліджуваної окисно-відновної системи (наприклад, деякого металу $\text{Me}^{z+}/\text{Me}^0$), дорівнює електрорушійній силі E^0 гальванічного елемента, складеного з досліджуваного напівелемента і водневого електрода порівняння:

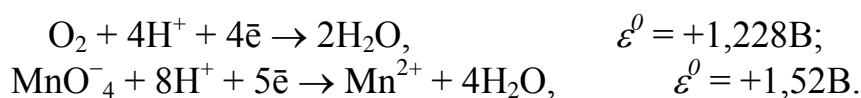
$$E^0 = \mathcal{E}^0_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}^0} - \mathcal{E}^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \mathcal{E}^0_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}^0} - 0 = \mathcal{E}^0_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}^0}.$$

У парі зі стандартним водневим електродом метал відносно нього може заряджатися негативно чи позитивно. Залежно від цього електродному потенціалу металу приписують знак мінус або плюс відповідно.

На значення електродних потенціалів впливають різні чинники (природа металу і електроліту, температура і концентрація розчину тощо), тому для порівняльної характеристики хімічної активності металів необхідно знати їх потенціали, виміряні за однакових, стандартних умов.

Стандартним електродним потенціалом ε^0 називається потенціал, виміряний відносно стандартного водневого електрода за стандартних умов при активності йонів металу в розчині 1 моль/л.

Значення стандартних електродних потенціалів для багатьох поширених металів наводять у спеціальних довідникових таблицях. Наведемо приклади схем процесів, що відбуваються в електрохімічних системах та значення їх електродних потенціалів:



Значення стандартних електродних потенціалів характеризують силу окисників і відновників: чим вище значення ε^0 , тим активнішим окисником є окиснена форма електрохімічної системи, і навпаки, чим нижче значення ε^0 , тим активнішим відновником є відновлена форма.

Для прикладу розглянемо електрохімічні системи Ag^+/Ag ($\varepsilon^0=+0,80\text{В}$) і Fe^{2+}/Fe ($\varepsilon^0=-0,44\text{В}$). Із порівняння значень стандартних електродних потенціалів випливає, що сильнішим окисником є окиснена форма Аргентуму Ag^+ , а активнішим відновником – відновлена форма Феруму Fe^0 .


Значення стандартних електродних потенціалів для багатьох поширених металів наводять у спеціальних довідниках (табл. 1).

Таблиця 1 – Стандартні електродні потенціали

Відновлена форма	Кількість електронів, що віддав атом	Окиснена форма	Стандартний електродний потенціал, В
Li	1e	Li ⁺	-3,05
K	1e	K ⁺	-2,925
Rb	1e	Rb ⁺	-2,925
Cs	1e	Cs ⁺	-2,923
Ba	2e	Ba ²⁺	-2,91
Sr	2e	Sr ²⁺	-2,89
Ca	2e	Ca ²⁺	-2,87
Na	1e	Na ⁺	-2,71
Mg	2e	Mg ²⁺	-2,36
Al	3e	Al ³⁺	-1,66
Mn	2e	Mn ²⁺	-1,18
Zn	2e	Zn ²⁺	-0,76
Cr	3e	Cr ³⁺	-0,74
Fe	2e	Fe ²⁺	-0,44
Cd	2e	Cd ²⁺	-0,40
Co	2e	Co ²⁺	-0,28
Ni	2e	Ni ²⁺	-0,25
Sn	2e	Sn ²⁺	-0,14
Pb	2e	Pb ²⁺	-0,13
Fe	3e	Fe ³⁺	-0,04
H ₂	2e	2H ⁺	0,00
Cu	2e	Cu ²⁺	0,34
Cu	1e	Cu ⁺	0,52
2Hg	2e	Hg ₂ ²⁺	0,79
Ag	1e	Ag ⁺	0,80
Hg	2e	Hg ²⁺	0,85
Pt	2e	Pt ²⁺	1,20
Au	3e	Au ³⁺	1,50



Відновлювальна
здатність
чистих металів



Окислювальна
здатність
катионів металів

На практиці електрохімічні процеси дуже рідко відбуваються за стандартних умов. А за реальних умов числове значення електродного потенціалу розраховують за **рівнянням Нернста**

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

де ε^0 – стандартний електродний потенціал; R – універсальна молярна стала, R=8,314Дж/моль·К; T – температура, К; F – стала Фарадея, F=96500Кл/моль; z – кількість електронів, що беруть участь в елементарному акті електрохімічного процесу; [Ox] і [Red] – концентрація відповідно окисненої та відновленої форм. Для точних розрахунків замість концентрації у рівнянні Нернста необхідно брати активність, однак у розведених розчинах похибка, що вноситься змінюванням активності на концентрацію, дуже незначна, тому нею можна знехтувати.

Підстановка значень R, F і T=298К та перехід від натурального логарифма до десяткового спрощує рівняння Нернста

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Для металевого електрода, зануреного у розчин власної солі, концентрація відновленої форми залишається сталою ($[\text{Me}^0]=\text{const}$), тому рівняння Нернста набуває вигляду

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{m+}]$$

А для водневого електрода, якому відповідає рівновага $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2^0$, рівняння Нернста можна записати так:

$$\varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]}$$

Зважаючи на те, що $\varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$, $[\text{H}_2] = \text{const}$ і $-\lg[\text{H}^+] = \text{pH}$, маємо

$$\varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg [\text{H}^+] = -0,059 \text{ pH}$$

Рівняння доводить, що значення водневого електродного потенціалу залежить від реакції середовища. Розглянемо граничні випадки:

- *сильнокисле середовище*, $[\text{H}^+] = 1$ моль/л, $\text{pH} = -\lg 1 = 0$, тоді

$$\varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0;$$

- *нейтральне середовище*, $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$, тоді

$$\varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,413\text{В};$$

- *сильнолужне середовище*, $[\text{H}^+] = 10^{-14}$ моль/л, $\text{pH} = -\lg 10^{-14} = 14$, тоді

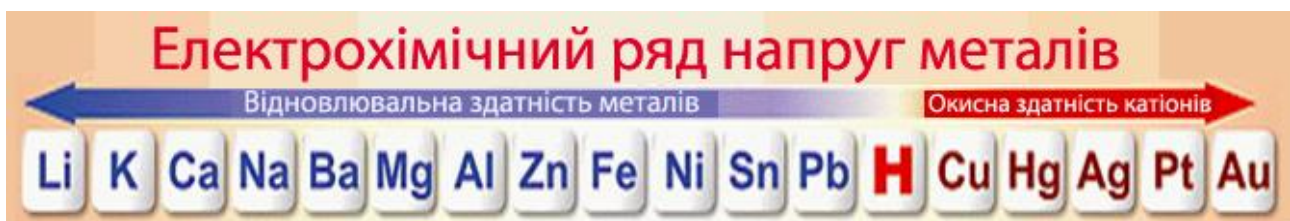
$$\varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 14 = -0,826\text{В}.$$

Мірою електрохімічної активності металу є енергія, яку необхідно витратити для роботи по перетворенню металу із твердого кристалічного стану в стан гідратованих йонів у розчині. Ця енергія визначається сумою трьох складових:

- **енергія атомізації**, яка поглинається при переведенні металу із кристалічного стану в ізольовані атоми і залежить від міцності кристалічної решітки;
- **енергія йонізації**, що витрачається на відривання валентних електронів від вільних атомів металу і зумовлюється його положенням у періодичній системі елементів;
- **енергія сольватації**, яка виділяється при сольватації йонів металу і визначається електронною структурою, радіусом та зарядом йона, а також природою розчинника.

Загальна енергія перетворення металу з кристалічного стану в гідратовані йони у розчині залежить від співвідношення окремих складових. Чим менше значення має ця енергія, тим від'ємнішим є стандартний електродний потенціал (табл.1) і відповідно тим активнішим виявляє себе метал у електрохімічних процесах.

Послідовність розміщення металів у порядку зростання стандартних електродних потенціалів, якому відповідає зменшення електрохімічної активності металів, називається **електрохімічним рядом напруг металів**:



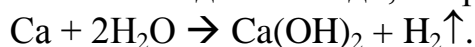
З огляду на зміст електрохімічної активності зрозуміло, чому взаємне розміщення металів у ряді напруг не завжди узгоджується з їх положенням у періодичній системі. Наприклад, справедливо було б очікувати, що згідно з розміщенням у періодичній системі калій виявлятиме більшу хімічну активність, ніж літій, а мідь і цинк повинні мати подібні властивості. Однак у електрохімічному ряді напруг літій стоїть перед калієм, а цинк – перед міддю. Причина цього «протиріччя» пояснюється так. Незважаючи на те, що енергія атомізації та енергія йонізації літію більші, ніж відповідні величини для калію, менший за розміром йон Li^+ створює навколо себе сильніше електричне поле, тому і гідратується з виділенням більшої кількості енергії. Внаслідок цього загальна енергія перетворення літію з кристалічного стану в гідратовані йони виявляється меншою, а стандартний електродний потенціал – від'ємнішим, ніж у калію.

Мідь і цинк не дуже відрізняються за значеннями як енергії йонізації, так і енергії гідратації. Однак завдяки міцнішій кристалічній ґратці мідь потребує вищої енергії атомізації, тому і загальна енергія перетворення міді з кристалічного стану в гідратовані йони у розчині буде набагато більшою, а її стандартний електродний потенціал – додатнішим, ніж у цинку.

На відміну від періодичної системи елементів ряд напруг не дає всебічної характеристики властивостей металів, а визначає лише окисно-відновну здатність

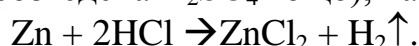
системи «метал–йон металу» за стандартних умов. Однак з аналізу електрохімічного ряду напруг металів випливає декілька важливих висновків.

1. Метали, стандартні електродні потенціали яких нижчі, ніж водневий електродний потенціал у нейтральному середовищі ($\varepsilon_{2H^+/H_2} = -0,059pH = -0,413V$), термодинамічно здатні витіснити водень із води, наприклад:

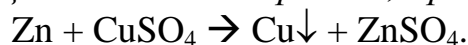


Але ті активні метали ($\varepsilon^0 < -0,413V$), що розміщуються у ряді напруг після Mg, за звичайних умов з H_2O не взаємодіють, тому що покриті нерозчинними у воді оксидними плівками.

2. Метали, які розміщені у ряді напруг до H_2 , витісняють водень з кислот-неокисників (HCl , H_3PO_4 , CH_3COOH , розведена H_2SO_4 тощо), наприклад:



3. Для металів, що розміщуються у ряді напруг після Mg, характерна закономірність: більш активний метал витісняє менш активний із розчину його солі (рис. 7). Або для загального випадку: метал, що розміщується ближче до початку ряду напруг, витісняє інший метал, що знаходиться правіше, з розчину його солі, наприклад:



А метали у ряді напруг до Mg настільки активні, що у водних розчинах солей взаємодіють не з сіллю, а з водою.

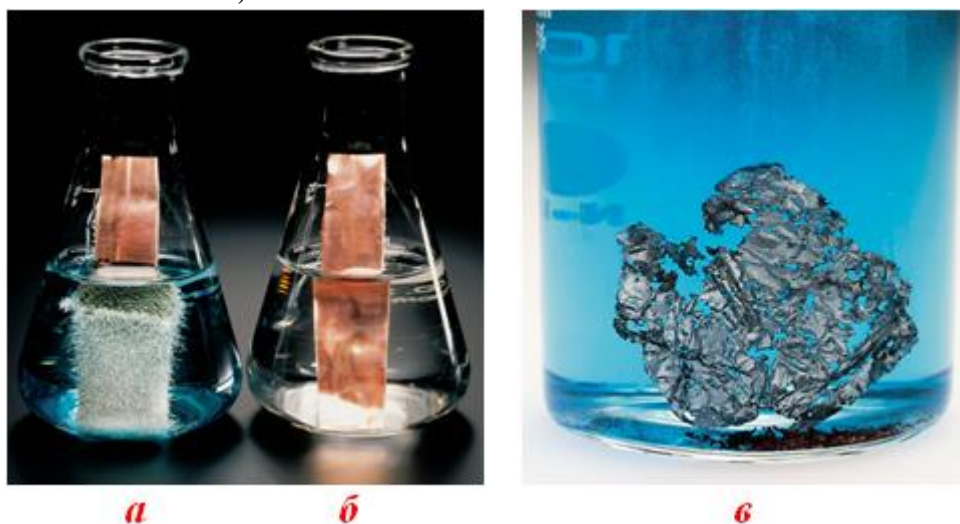


Рисунок 7 – Взаємодія металу з сіллю іншого металу в розчині:

- витіснення активнішою порівняно з сріблом міддю катіонів Ag^+ з розчину солі $AgNO_3$ внаслідок реакції $Cu + 2AgNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag\downarrow$, при цьому срібло осаджується на мідній пластинці;
- при занурюванні мідної пластинки у розчин солі більш активного металу ($ZnSO_4$) реакція не відбувається;
- витіснення активним алюмінієм катіонів Cu^{2+} з розчину солі внаслідок реакції $2Al + 3CuCl_2 \rightarrow 2AlCl_3 + 3Cu\downarrow$, чиста мідь осідає на дні посудини

4. Під час реакції у розчинах електролітів відновні властивості металів зменшуються від початку ряду напруг, а окисні властивості катіонів металів, навпаки, – від кінця ряду напруг. Так, метали Li, Na, Mg, Zn виявляють сильні

відновні властивості і легко окиснюються, а катіони Pt^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} є сильними окисниками, які швидко відновлюються до вільних металів.

6 Гальванічні елементи

Хімічним джерелом електричного струму (ХДЕС) називається пристрій, в якому хімічна енергія окисно-відновної реакції безпосередньо перетворюється в електричну.

Для перетворення хімічної енергії в електричну та виникнення електричного струму необхідно, щоб виконувалися такі умови:

- просторове розділення процесів окиснення та відновлення;
- помітна різниця між значеннями електродних потенціалів відновника і окисника;
- наявність межі поділу між йонним і електронним провідниками;
- замкнений ланцюг.

Основою будь-якого ХДЕС є гальванічна комірка.

Гальванічна комірка – це система, складена із двох сполучених між собою електродів (анода і катода), які контактують з йонопровідним матеріалом – електролітом.

Залежно від конструкційних особливостей ХДЕС поділяються на групи:

- *первинні, або власно гальванічні елементи*, що можуть використовуватися лише один раз, оскільки в основі їх роботи лежить необоротна окисно-відновна реакція;
- *акумулятори* – вторинні джерела струму, працездатність яких відновлюється багаторазово за допомогою зовнішнього джерела струму (зарядного пристрою);
- *паливні елементи (або електрохімічні генератори)* – пристрої, що по суті нагадують гальванічні елементи, але відрізняються від них тим, що речовини для електрохімічної реакції подаються в них ззовні, а продукти реакції видаляються, що дозволяє їм функціонувати безперервно.

Слід зазначити, що поділ хімічних джерел електричного струму на гальванічні елементи і акумулятори певною мірою є умовним, тому що деякі гальванічні елементи (наприклад, лужні батареї) здатні піддаватися підзарядці, однак ефективність цього процесу дуже низька.

ХДЕС характеризуються певними показниками:

- *розрядною напругою;*
- *ємністю, що визначається кількістю електрики, утвореною під час повного розряду, і залежить від маси використаного активного матеріалу ($\sim 10^{-3}$ – 10^3 А·год);*
- *питомою енергією, яка дорівнює енергії, що виділяється під час розряду, віднесений до одиниці маси чи до одиниці об'єму ХДЕС (~ 10 – 500 Вт·год/кг чи ~ 10 – 800 Вт·год/дм³);*
- *питомою потужністю – максимальною розрядною потужністю, віднесеною до одиниці маси чи до одиниці об'єму ХДЕС (до 500 Вт/кг чи до 800 Вт/дм³);*

- термінами експлуатації та зберігання.

ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

Гальванічний елемент – хімічне джерело електричного струму, названий на честь Луїджі Гальвані. Принцип дії гальванічного елемента ґрунтується на взаємодії двох металів через електроліт, яка приводить до виникнення у замкнутому ланцюгу електричного струму. Отже, гальванічний елемент містить дві пластини з різних металів, сполучених між собою дрітним провідником і занурених у розчин електроліту (рис.8). Така схема дозволяє просторово розділити напівреакції окиснення і відновлення, що відбуваються на поверхні поділу фа метал-електроліт, на якій утворюється подвійний електричний шар.

Гальванічними елементами називаються хімічні джерела

електричного струму, що складаються з однієї гальванічної комірки.

Щоб визначити, який електрод у гальванічному елементі відіграє роль анода, а який – катода, необхідно порівняти значення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем.

Окисно-відновна реакція самочинно перебігає у тому напрямку, при якому електрохімічна система з більшим значенням електродного потенціалу є окисником.

Отже, катодом (окисником) є електрод, виготовлений з менш активного металу, електродний потенціал якого має більш додатне значення, – саме тому *катод* у схемах гальванічних елементів позначається знаком плюс. І навпаки, анодом (відновником) є електрод, виготовлений з більш активного металу, у якого електродний потенціал має більш від’ємне значення, тому *анод* позначається знаком мінус.

Для прикладу розглянемо **гальванічний елемент Якобі-Даніеля** (рис.9), який складається з цинкової та мідної пластин, занурених у розчини відповідно $ZnSO_4$ і $CuSO_4$ концентрацій 1 моль/л. Для запобігання перемішуванню розчини розділені напівпроникною поруватою перегородкою, через яку можуть проходити йони. Часто замість мембрани застосовується електролітичний (сольовий) місток, через який йони можуть переміщуватися з одного електроліту в інший.

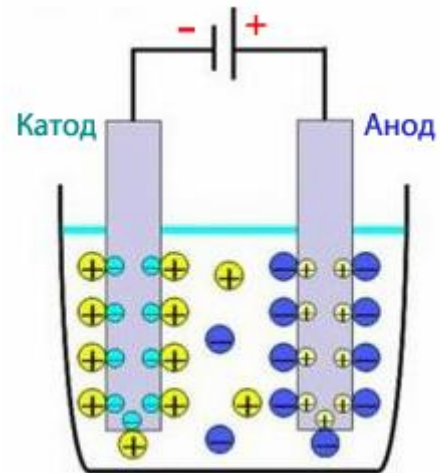


Рисунок 8 – Гальванічний елемент і схема утворення подвійного електричного шару на електродах

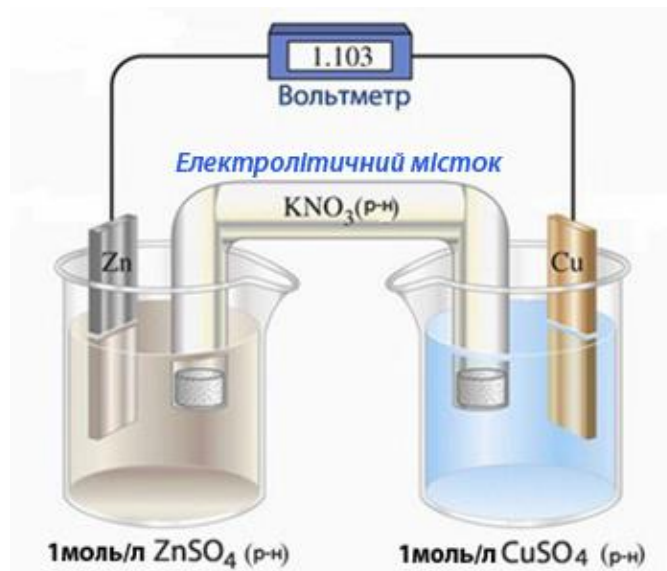
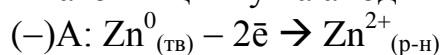
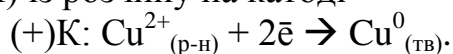


Рисунок 9 – Гальванічний елемент Якобі-Данієля

Якщо ланцюг замкнути, то завдяки різниці потенціалів ($\varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76\text{В}$, $\varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34\text{В}$) частина електронів переходить з більш активного цинку на менш активну мідь. Це спричиняє порушення подвійного електричного шару одночасно і на цинковому аноді (його потенціал підвищується), і на мідному катоді (потенціал зменшується). Однак обидві електрохімічні системи Zn^{2+}/Zn і Cu^{2+}/Cu знов прагнуть до стану рівноваги, який досягається за рахунок окиснення атомів цинку на аноді



і відновлення йонів купруму(II) із розчину на катоді



Внаслідок перебігу обох напівреакцій зберігається різниця потенціалів між електродами і виникає постійний електричний струм – *напрявлений рух електронів у зовнішньому ланцюгу від анода до катода*.

Атоми цинку з поверхні електрода внаслідок окиснення перетворюються на йони і, гідратуючись, переходять у прианодний розчин, який повинен заряджатися позитивно. З іншого боку, катіони Cu^{2+} , що містяться у прикатодному розчині, переміщуються до катода і відновлюються на ньому, тому за рахунок надлишкової, некомпенсованої кількості йонів SO_4^{2-} цей розчин має заряджатися негативно. Однак насправді цього не відбувається, оскільки електронейтральність розчинів забезпечується переходом йонів SO_4^{2-} через сольовий місток (чи через порувату перегородку-мембрану) з прикатодного простору в прианодний, тобто у напрямку, протилежному рухові катіонів Zn^{2+} і Cu^{2+} .

Схема гальванічного елемента Якобі-Данієля зображується за допомогою умовного запису:



де однією вертикальною рисою позначається межа поділу між електродом і електролітом, а двома – між розчинами солей. За необхідності на таких схемах зазначаються концентрації розчинів електролітів, особливо якщо $C_{(електроліту)} \neq 1 \text{ моль/л}$.

Електричний струм, що проходить по зовнішньому ланцюгу гальванічного елемента, може виконувати роботу, яка набуває максимального значення при

оборотному перебігу процесу. Для одного моля речовини максимальна корисна робота A_{\max} залежить від електрорушійної сили (ЕРС):

$$A_{\max} = n F E,$$

де E – електрорушійна сила, тобто максимальне значення напруги гальванічного елемента, яке відповідає оборотному перебігу реакції, n (z) – кількість електронів, що беруть участь в елементарному акті окиснення-відновлення, F – постійна Фарадея.

З іншого боку, за умов сталих температури і тиску максимальна корисна робота дорівнює взятій з протилежним знаком енергії Гіббса ($A_{\max} = -\Delta G$), тому

$$\Delta G = -n F E.$$

Якщо концентрації (точніше, активності) всіх речовин, що беруть участь в електрохімічному процесі, дорівнюють 1 моль/л, то за стандартних умов ЕРС елемента називається *стандартною рушійною силою*. Тоді рівняння набуває вигляду

$$\Delta G^0 = -n F E^0.$$

Зважаючи на те, що стандартна енергія Гіббса реакції пов'язана з константою рівноваги співвідношенням

$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

і зіставляючи рівняння, отримуємо зв'язок між стандартною ЕРС гальванічного елемента і константою рівноваги електрохімічного процесу:

$$-z F E^0 = -RT \ln K,$$

звідки можна знайти стандартну електрорушійну силу:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K.$$

Електрорушійна сила гальванічного елемента завжди додатна, її можна розрахувати за формулою

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A,$$

де ε_K і ε_A – електродні потенціали катода і анода відповідно.

Якщо гальванічний елемент працює у стандартних умовах ($P=10^5$ Па, $T=298$ К, $C_{\text{(електроліта)}}=1$ моль/л), то його електрорушійна сила називається *стандартною ЕРС*:

$$E^0 = \varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0.$$

Величина ЕРС гальванічного елемента залежить як від матеріалу електродів, так і від природи електроліту (табл.2).

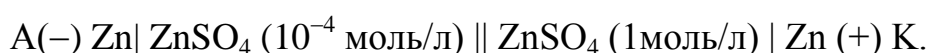
Таблиця.2 – Типи гальванічних елементів

Тип	Катод	Електроліт	Анод	Напруга, В
Марганцево-цинковий елемент	MnO ₂	KOH	Zn	1.56
Марганцево-олов'яний елемент	MnO ₂	KOH	Sn	1.65
Марганцево-магнієвий елемент	MnO ₂	MgBr	Mg	2.00
Свинцево-цинковий елемент	PbO ₂	H ₂ SO ₄	Zn	2.55
Свинцево-кадмієвий елемент	PbO ₂	H ₂ SO ₄	Cd	2.42
Свинцево-хлорний елемент	PbO ₂	HClO ₄	Pb	1.92
Ртутно-цинковий елемент	HgO	KOH	Zn	1.36
Ртутно-кадмієвий елемент	HgO ₂	KOH	Cd	1.92
Окисно-ртутно-олов'яний елемент	HgO ₂	KOH	Sn	1.30
Хром-цинковий елемент	K ₂ Cr ₂ O ₇	H ₂ SO ₄	Zn	1.8-1.9

З рівняння Нернста, перетвореного для розрахунків величини електродного потенціалу металу ($\varepsilon^{\theta} = (RT/nF) \cdot \ln[Me^{z+}]$), випливає, що потенціал металевого електрода залежить від концентрації йонів $[Me^{z+}]$ у розчині електроліту. Отже, і ЕРС гальванічного елемента теж залежить від концентрації. На цьому базується дія *концентраційних гальванічних елементів*.

*Гальванічний елемент, складений з електродів одного і того самого металу, занурених у розчини солі цього металу різних концентрацій, називається **концентраційним гальванічним елементом**.*

У концентраційному гальванічному елементі (рис.10) роль анода відіграє електрод, занурений у більш розведений розчин, а катода – той, що знаходиться у розчині вищої концентрації. У схемах таких елементів *обов'язково* зазначаються концентрації (моль/л) розчинів солей, наприклад:



Виведемо формулу для обчислення ЕРС концентраційного гальванічного елемента з урахуванням рівняння Нернста:

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A = \left(\varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{m+}]_{\text{катод}} \right) - \left(\varepsilon^0 - \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{m+}]_{\text{анод}} \right) =$$

$$= \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Me}^{m+}]_{\text{катод}}}{[\text{Me}^{m+}]_{\text{анод}}}.$$

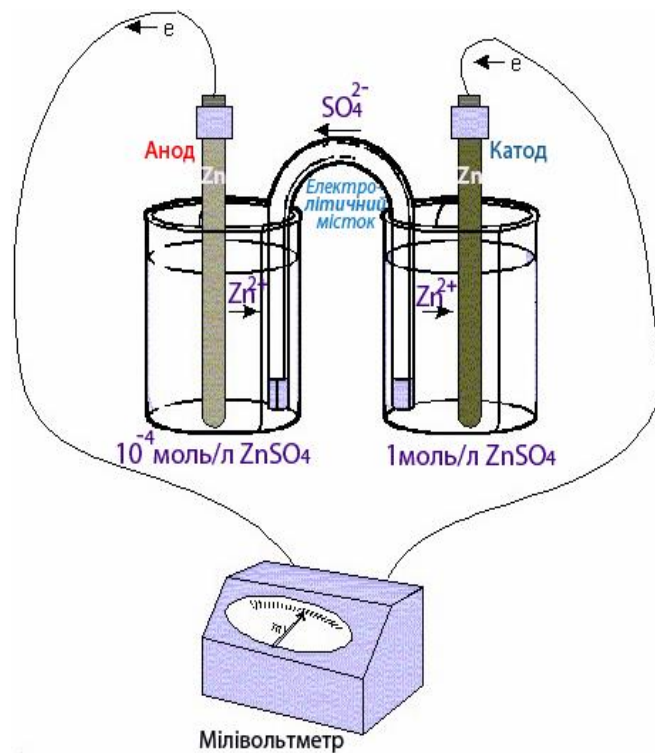


Рисунок 10 – Концентраційний гальванічний елемент

7 ВИДИ ЕЛЕКТРОДІВ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

Розрізняють електроди чотирьох типів: I роду (оберотні відносно катіону або аніону), II роду (оберотні відносно катіону та аніону), іонообмінні (йоноселективні, мембранні), окисно-відновні електроди.

До **електродів I роду** відносяться металеві і газові (наприклад, водневий). Металеві електроди складаються з металу, зануреного в розчин, що містить його йони. Їх можна представити у вигляді схеми: $\text{Me}^{n+} / \text{Me}$, наприклад Ag^+ / Ag . Їм відповідає оборотний редокси-перехід: $\text{Me}^{z+} + z\text{e}^- \leftrightarrow \text{Me}$. Їх електродний потенціал згідно з формулою Нернста, з урахуванням того, що активність твердої фази при даній температурі дорівнює одиниці, можна записати так:

$$E(\text{Me}^{z+} / \text{Me}) = E^0(\text{Me}^{z+} / \text{Me}) + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Me}^{z+})$$

Газові електроди складаються з інертного металу (звичайно платини), яка має контакт одночасно з газом і розчином, що містить іони цього газоподібного речовини.

Наприклад, водневий електрод. Електроди I роду звичайно використовують в якості індикаторних, тобто електродів, чий потенціал залежить від концентрації певних йонів. Наприклад, для вимірювання концентрації йонів H^+ , Ag^+ , Cu^{2+} користуються водневим, срібним, мідним електродами.

Електроди II роду Електроди II роду широко застосовуються в електрохімічних вимірюваннях в якості еталонних (електродів порівняння), так як їх потенціал стійкий у часі і добре відтворюється, якщо концентрацію аніону підтримувати постійною. Вони являють собою метал, покритий шаром його важкорозчинної солі, який знаходиться у насиченому розчині цієї солі у присутності електроліту з однойменним аніоном. р Найбільш споживані в якості електродів порівняння каломельного і хлоросрібного електродів.

Хлоросрібний електрод -



Це срібний дріт, покритий хлоридом срібла і занурений у розчин хлориду калію. Під час його роботи відбуваються реакції:



або:



Потенціал виникає на межі $Ag|Ag^+$. Потенціал хлоросрібного електроду має знак “+” по відношенню до нормального водневого.

$$E_{xc} = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a(Ag^+)$$

У насиченому розчині $AgCl$ у присутності $KCl_{нас}$ $a(Ag^+)$ визначається добутком розчинності $AgCl$. DP_{AgCl} :

Хлоросрібний електрод використовують в якості електроду порівняння.

Йонообмінні електродил складаються з іоніту і розчину. Потенціал на межі поділу фаз виникає за рахунок іонообмінних процесів між іонітом і розчином. При сталій рівновазі обмінного процесу поверхня іоніту та розчин здобувають електричні заряди протилежного знаку, на межі поділу іоніт—розчин виникає стрибок потенціалу. Гм електродах, найважливішою складовою частиною є напівпроникна мембрана.

Скляний електрод — різновид іонообмінного електроду, оборотного до йонів Гідрогену, з твердою скляною мембраною, яка має йонну провідність і розділяє дві однорідні фази, в одній з них активність йонів Гідрогену, що визначають, постійна. Конструктивно цей електрод становить скляний циліндр, який закінчується тонкою у вигляді кулі перегородкою зі скла спеціального складу (мембрани) (рис.11).

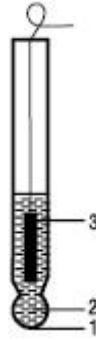


Рисунок. 11 Скляний рН-електрод: 1— куляка з електродного скла; 2— 0,1М розчин НСІ; 3— хлоросрібний електрод

До складу мембрани входить велика кількість лужних та лужноземельних металів, тому вона має нижчий електричний опір, ніж звичайне скло. Скляну мембрану вимочують у 0,1М розчині НСІ. Йони Гідрогену, здатні до обміну з йонами лужних металів, розподіляються в інертній матриці нерухомої кристалічної ґратки скляної мембрани із фіксованими іоногенними групами SiO_3^{2-} (у поверхневому шарі гідратованого гелю). Потенціал встановлюється швидко і не залежить від наявності в розчині сторонніх окисників чи відновників, ПАР та інших речовин, які отруюють платину, як у випадку водневого електроду. При обміні йонів утворюється мембранний потенціал, значення якого визначається співвідношенням активності йонів Гідрогену в обох фазах.

Скляний електрод має переваги перед водневим: його потенціал встановлюється миттєво, на показання електродів не впливає присутність окисників, відновників та інших речовин. За допомогою скляного електроду можна вимірювати рН від 0 до 12 (водневим від 2 до 9). Недоліками скляного електроду є крихкість і високий опір.

Окисно-відновні (редокс-) електроди складаються з інертного металу (наприклад Pt), зануреного в розчин, що містить як окиснену (Ox), так і відновлену (Red) форми

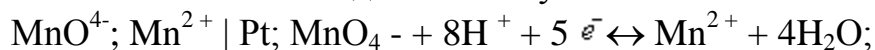
$$E(\text{Ox} / \text{Red}) = E^0(\text{Ox} / \text{Red}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

речовини: $\text{Ox}, \text{Red} | \text{Pt}; \text{Ox} + z e^- \leftrightarrow \text{Red};$

Розрізняють прості ($\text{Sn}^{4+}; \text{Sn}^{2+}$) і складні ($\text{MnO}_4^-; \text{Mn}^{2+}$) редокс-системи. Відповідно для Стануму можна записати $\text{Sn}^{4+}; \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}; \text{Sn}^{4+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}^{2+};$

$$E(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = -0.136 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Sn}^{4+})}{a(\text{Sn}^{2+})},$$

а для Мангану



$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1.51 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-) a(\text{H}^+)^8}{a(\text{Mn}^{2+})}$$

8. Напрямок перебігу ОВР

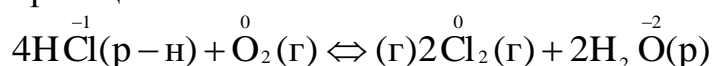
На підставі обчислення термодинамічних функцій будь-якої хімічної реакції можна зробити висновок про принципову можливість її самочинного перебігу за умови від'ємного значення енергії Гіббса ($\Delta G^0 < 0$) і напрямом її перебігу. Однак для окисно-відновних реакцій зручніше користуватися електрохімічним методом. Сутність його полягає у тому, що кожна окисно-відновна система характеризується власним значенням стандартного електродного потенціалу ε^0 (інколи він позначається іншою грецькою буквою – φ^0), величини яких наводяться у спеціальній літературі (табл. 3).

В умовному записі стандартного електродного потенціалу окисно-відновної системи спочатку вказують її окиснену форму, а потім через косу риску – відновлену, не зважаючи на те, якому процесу (окиснення чи відновлення) піддається система.

Таблиця 3 – Стандартні електродні потенціали деяких окисно-відновних систем

<i>Схема процесу (відновлення окисненої форми)</i>	<i>Стандартний електродний потенціал ε^0, В</i>
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,87
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Br_2 + 2H_2O$	+1,574
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,531
$BrO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightarrow HBrO + 2H_2O$	+1,495
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,360
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,36
$O_2^0 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,229
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,07
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0,54
$NO_3^- + 2H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0,78
$O_2^0 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0,401
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	+0,20
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$	+0,15
$S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S$	+0,14
$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	-0,48
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0,826
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93

Наприклад, у прямій реакції:



окисником є кисень, відновником – хлороводень, а у зворотній реакції окисником є хлор і відновником – вода. Значення стандартних електродних потенціалів окисників та відновників реакцій такі:

$$\varepsilon^0(Cl_2/2Cl^-) = 1,36В, \quad \varepsilon^0(O_2^0 + 4H^+/2H_2O) = +1,229В.$$

З позицій електрохімії можливий самочинний перебіг такої окисно-відновної реакції, для якої електрорушійна сила (ЕРС) є додатною, тобто $E > 0$. А ЕРС обчислюється за різницею електродних потенціалів окисника і відновника:

$$E = \varepsilon^{\circ}_{\text{окисника}} - \varepsilon^{\circ}_{\text{відновника}}$$

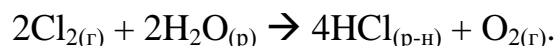
Тоді для прямої реакції, в якій окисником є O_2 , електрорушійна сила дорівнює:

$$E_{\text{прям}} = \varepsilon^{\circ}(O_2^0 + 4H^+ / 2H_2O) - \varepsilon^{\circ}(Cl_2 / 2Cl^-) = 1,229 - 1,36 = -0,131V,$$

а для зворотної, в якій роль окисника відіграє Cl_2 , ЕРС становить:

$$E_{\text{звор}} = \varepsilon^{\circ}(Cl_2 / 2Cl^-) - \varepsilon^{\circ}(O_2^0 + 4H^+ / 2H_2O) = 1,36 - 1,229 = +0,131V.$$

Оскільки додатною є величина ЕРС зворотної реакції, то відбувається саме вона:



ДОДАТОК

Основні поняття теми:

- 1 Окисно-відновна реакція;
- 2 Окиснення;
- 3 Відновлення;
- 4 Окисник;
- 5 Відновник;
- 6 Відкрита система;
- 7 Електрохімія;
- 8 Електрохімічна система;
- 9 Електродний потенціал;
- 10 Електрод;
- 11 Рівняння Нернста;
- 12 Електрохімічний ряд напруг металів;
- 13 Катод, катодний процес;
- 14 Анод, анодний процес;
- 15 Гальванічний елемент;
- 16 Напрямок перебігу ОВР.

Запитання до лекції

1. Вкажіть ступінь окиснення хімічного елемента, символ якого підкреслено:

- а) NH₃; б) PbO₂; в) SiH₄; г) NH₄NO₂; д) KMnO₄; е) K₂Cr₂O₇; є) SO₃²⁻;
ж) Ca(NO₂)₂; з) O₂; и) OF₂; і) H₂O₂.

2. Серед наведених прикладів виберіть схеми:

1 процесів відновлення;

2 процесів окиснення:

- а) Mn⁺⁷ → Mn⁺²; б) MnO₄⁻ → MnO₄²⁻; в) Fe²⁺ → Fe³⁺; г) H₂ → 2H⁺;
д) O₂ → 2O⁻² е) N⁻³ → N⁺⁵.

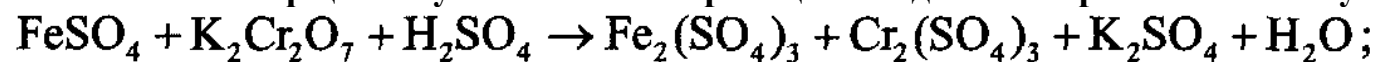
3. Серед наведених прикладів виберіть схеми:

1 в яких Сульфур є окисником;

2 в яких Сульфур є відновником:

- а) SO₂ + H₂O → H₂SO₃; б) SO₂ + O₂ → SO₃; в) S + Na → Na₂S; г) S + H₂ → H₂S;
д) SO₂ + KMnO₄ + H₂O → MnSO₄ + H₂SO₄ + K₂SO₄ е) H₂SO₄ + CuO → CuSO₄ + H₂O.

4. Розставте коефіцієнти у схемі хімічної реакції методом електронного балансу



у відповіді вкажіть: а) коефіцієнт перед формулою окисника;

б) коефіцієнт перед формулою відновника;

в) коефіцієнт перед формулою води;

г) коефіцієнт перед формулою сульфатної кислоти.

5. Серед наведеного переліку металів

- а) Ca; б) Cu; в) Fe; г) Al; д) Au; е) Ag; є) Na

вкажіть такі, що

- 1) витісняють водень з води
- 2) витісняють водень з кислот;
- 3) витісняють мідь водного розчину її солі;
- 4) витісняють срібло з водного розчину його солі;
- 5) катіони яких у вищих ступенях окиснення є більш сильними окисниками, ніж катіон Гідрогену.

Відповіді на запитання до лекції приймаються (включно до 27.11.2017) за електронної адресою:

litsman@ua.fm

(не забувайте вказувати номер групи, прізвище, ім'я). Чекаю на відповіді і бажаю успіхів.