

## Тема 6. Електроодні процеси, їх біологічна роль та застосування в медицині

### 1.1. Загальні поняття електрохімії

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

**Електрохімічними процесами** називаються явища, які протікають на межі поділу фаз за участю заряджених частинок.

Електрохімічні процеси умовно поділяються на дві основні групи за такими ознаками:

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

**Сукупність усіх речовин, що беруть участь у конкретному електрохімічному процесі, називається електрохімічною системою.**

#### 1.1.1. Подвійний електричний шар

При контакті електронопровідної та іонопровідної фаз (метал-розчин його солі) відбувається перехід заряджених частинок через межу поділу. Навіть при зануренні металевої пластинки у дистильовану воду іони металу під дією полярних молекул води теж можуть відриватися від поверхні й гідратованими переходити у рідину. Перехід заряджених частинок із однієї фази в іншу супроводжується порушенням балансу в 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.

Внаслідок цієї взаємодії може відбуватися як окиснення металу та перехід гідратованих іонів у розчин, так і зворотний процес – відновлення катіонів металу із розчину та осадження їх на пластинці. Коли швидкості обох процесів вирівнюються, встановлюється динамічна рівновага



Разом вони складають ПЕШ, між обкладками якого виникає стрибок потенціалу (рис. 6.1а).

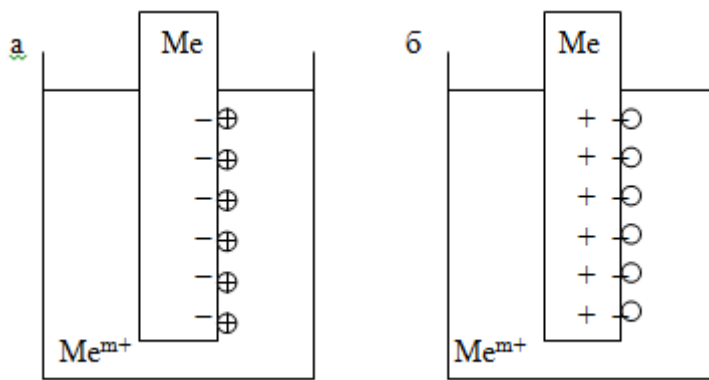


Рисунок 6.1 – Схеми виникнення подвійного електричного шару

### 1.1.2. Електродні потенціали

Кількісною характеристикою подвійного електричного шару є електродний потенціал  $\varepsilon$ , 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  $\varepsilon$  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. Важливішим серед них є водневий електрод, що має досить просту конструкцію (рис.6.2.).

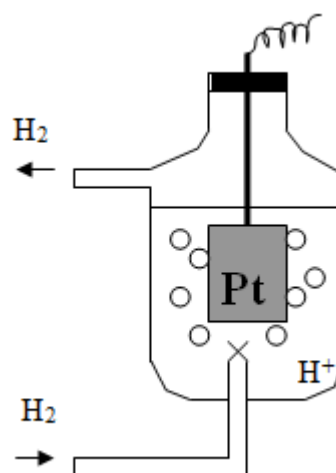
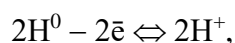


Рисунок 6.2 – стандартний водневий електрод

Платинову пластину (або дріт), що для збільшення поверхні і кращої адсорбції водню вкрита губчастою платиною, занурюють у розчин сірчаної кислоти концентрації 1 моль/л, через який під тиском 101325Па при 298К пропускають водень. Активність іонів водню у такому розчині дорівнює 1 моль/л. Платина каталізує

розпадання молекули водню на атоми ( $H_2 \leftrightarrow 2H$ ), тому на межі поділу метал–розчин встановлюється рівновага.



якій відповідає потенціал водневого електрода  $\mathcal{E}^0_{2H^+/H_2}$ .

*За стандартних умов (298K, 101325 Па,  $a_{H^+} = 1$  моль/л) потенціал стандартного водневого електрода вважають таким, що дорівнює нулю,  $\mathcal{E}^0_{2H^+/H_2} = 0$ .*

У парі із 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  $\mathcal{E}^0$**  називається потенціал, виміряний відносно стандартного водневого електрода за стандартних умов при активності іонів металу в розчині 1 моль/л.

*Значення стандартних електродних потенціалів характеризують силу окисників і відновників: чим вище значення  $\mathcal{E}^0$ , тим активнішим окисником є окиснена форма електрохімічної системи, і навпаки, чим нижче значення  $\mathcal{E}^0$ , тим активнішим відновником є відновлена форма.*

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

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (1)$$

де  $\mathcal{E}^0$  – стандартний електродний потенціал; R – універсальна молярна стала, R = 8,314 Дж/моль·К; T – температура, К; F – стала Фарадея, F = 96500 Кл; z – кількість електронів, що беруть участь в елементарному акті електрохімічного процесу; [Ox] і [Red] – концентрація відповідно окисненої та відновленої форм.

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

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}. \quad (2)$$

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

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{0,059}{z} \lg [Me^{m+}]. \quad (3)$$

## 1.2. Гальванічні елементи

**Гальванічними елементами** називаються хімічні джерела електричного струму, що складаються з однієї гальванічної комірки.

Отже, катодом (окисником) є електрод, виготовлений з менш активного металу, електродний потенціал якого має додатніше 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 від’ємніше значення, тому анод позначається знаком мінус.

Для прикладу розглянемо **гальванічний елемент Якобі–Даніеля** (рис. 4). Він 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 пору ватою перегородкою, через яку можуть проходити іони.

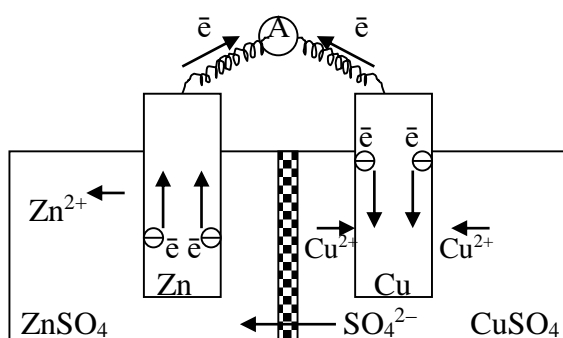
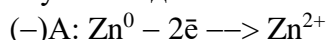
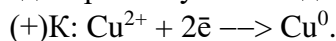


Рисунок 6.3 – Гальванічний елемент Якобі–Даніеля

Якщо ланцюг замкнути, то завдяки різниці потенціалів ( $\mathcal{E}^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$  В,  $\mathcal{E}^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$  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 системи  $Zn^{2+}/Zn$  і  $Cu^{2+}/Cu$  знов прагнуть до стану рівноваги, який досягається за рахунок окиснення атомів цинку на аноді



і відновлення іонів міді із розчину на катоді



Завдяки протіканню обох напівреакцій зберігається різниця потенціалів між електродами і виникає постійний електричний струм – напрямлений рух електронів у зовнішньому ланцюгу від анода до катода.

Атоми цинку з поверхні електрода внаслідок окиснення перетворюються на іони 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 іонів  $SO_4^{2-}$  цей розчин має заряджатися негативно. Однак електронейтральність розчинів забезпечується переходом іонів  $SO_4^{2-}$  через порувату перегородку з прикатодного простору в прианодний, тобто у напрямку, протилежному рухові катіонів  $Zn^{2+}$  і  $Cu^{2+}$ .

Схема гальванічного елемента Якобі–Даніеля зображується так:



де однією вертикальною рисою позначається межа поділу між електродом і електролітом, а двома – між розчинами солей. Іноді на таких схемах зазначаються концентрації розчинів електролітів.

Електричний струм, що проходить по зовнішньому ланцюгу гальванічного елемента, може виконувати роботу, яка набуває максимального значення при оборотному протіканні процесу. Для одного моля речовини максимальна корисна робота  $A_{\max}$  залежить від електрорушійної сили (ЕРС):

$$A_{\max} = z F E, \quad (9)$$

де  $E$  – електрорушійна сила, тобто максимальне значення напруги гальванічного елемента, яке відповідає оборотному перебігу реакції.

За умов сталих температури і тиску максимальна корисна робота дорівнює взятій з протилежним знаком енергії Гіббса, тому

$$\Delta G = - z F E. \quad (10)$$

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

$$\Delta G^0 = - z F E^0. \quad (11)$$

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

$$\Delta G^0 = - RT \ln K, \quad (12)$$

і зіставляючи рівняння (11) і (12), отримаємо зв'язок між стандартною ЕРС гальванічного елемента і константою рівноваги електрохімічного процесу:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K. \quad (13)$$

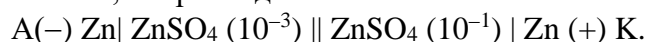
Електрорушійна сила гальванічного елемента завжди додатна, її можна розрахувати за формулою

$$E = \mathcal{E}_K - \mathcal{E}_A. \quad (14)$$

Залежність значення електродного потенціалу від концентрації електроліту є основою концентраційних гальванічних елементів.

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

У концентраційному гальванічному елементі 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:



### 1.3. Окисно-відновні реакції

**Окисно-відновними** називаються хімічні реакції, при яких змінюються ступені окиснення у атомів одного або декількох елементів, що входять до складу вихідних речовин.

### 6.3.1. Ступінь окиснення

**Ступінь окиснення** – це умовний заряд атома в молекулі, який визначається, виходячи з припущення, що молекула складається з одноатомних іонів.

При цьому знак заряду гіпотетичного іона встановлюється з урахуванням полярності ковалентного зв'язку та зміщення спільних електронних пар у бік атома більш електронегативного елемента, який набуває від'ємного ступеня окиснення, а атом з меншою електронегативністю – додатного. Ступінь окиснення записується арабськими цифрами угорі над символом хімічного елемента з попереднім знаком “+” або “-”,

+2 -3 +1

наприклад, Fe, N, H. Слід зазначити, що заряди іонів у сполуках на відміну від ступеня окиснення записуються арабськими цифрами із знаком “+” або “-” після цифри і розміщуються угорі справа від символів хімічних елементів, наприклад,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$ .

Визначається ступінь окиснення атомів у сполуках, виходячи з таких положень.

1. Атоми елементів у простій сполуці мають нульовий

0 0 0 0 0

ступінь окиснення:  $N_2$ ,  $O_3$ ,  $S_8$ ,  $P_4$ ,  $Ne$ .

2. Ступінь окиснення кисню у складних сполуках дорівнює  $-2$ , за винятком

-1 -1 -1/3 -1/2

пероксидів ( $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$ ), озонідів ( $KO_3$ ), надпероксидів ( $K_2O_4$ ), фторидів

+2 +1

кисню ( $OF_2$ ,  $O_2F_2$ ).

3. Водень у складних сполуках має ступінь окиснення  $+1$ ,

-1 -1

крім гідридів активних металів  $CaH_2$ ,  $NaNH$ .

4. Фтор, як найбільш електронегативний елемент, у складних сполуках виявляє ступінь окиснення  $-1$ .

5. Ступінь окиснення лужних металів у сполуках дорівнює  $+1$ , а лужноземельних  $+2$ .

6. У нейтральних молекулах та кристалах алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює нулю, а у будь-якому іоні – заряду іона. Завдяки цьому можна визначити ступінь окиснення атомів усіх елементів у молекулі або іоні, наприклад:

+2 x-2

$BaSO_4$   $+2 + X + 4 \cdot (-2) = 0$ ,  $X = -2 - 4 \cdot (-2) = +6$ ,

2x -2

$(Cr_2O_7)^{2-}$   $2X + 7 \cdot (-2) = -2$ ,  $X = 1/2 (-2 - 7 \cdot (-2)) = +6$ .

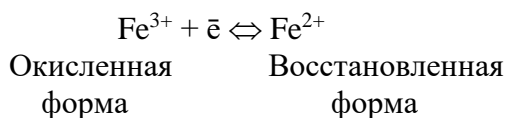
### 6.3.2. Загальні поняття про окисно-відновні процеси

*Процес віддавання атомом електронів, що супроводжується підвищенням ступеня окиснення, називається **окисненням**, а процес приєднання електронів, при якому ступінь окиснення зменшується, – **відновленням**.*

Ці ж самі назви зберігаються і в тому випадку, коли електрони лише зміщуються від якогось атома (процес окиснення) або до нього (процес відновлення). Обидва процеси є обов'язковими та взаємозалежними складовими однієї загальної реакції і відбуваються одночасно, тому неможливо протікання відновлення без окиснення і навпаки.

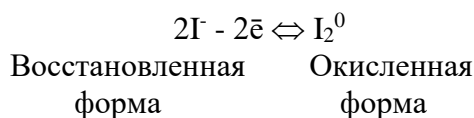
*Речовина, що містить атоми елемента, які приєднують електрони і зменшують свій ступень окиснення, називається **ОКИСНИКОМ**,*

Окислитель в результате реакции восстанавливается. Так, в реакции  $2\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3^{1-} + 2\text{K}^+\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2^0 + 2\text{Fe}^{2+}\text{Cl}_2^- + 2\text{K}^+\text{Cl}^-$  окислителем является ион  $\text{Fe}^{3+}$ :



*а речовина, атоми елемента якої віддають електрони і підвищують свій ступень окиснення, називається **ВІДНОВНИКОМ**.*

Восстановитель в результате реакции окисляется. Восстановителем в данной реакции является ион  $\text{I}^-$ :



Соединения, содержащие атом какого-либо элемента в низшей степени окисления, могут быть только восстановителями, так как они способны отдавать электроны и повышать свою степень окисления. К ним относятся, например, металлы, галогенид-ионы, сульфиты, аммиак и др.

Соединения элемента в высшей степени окисления могут быть только окислителями, так как они способны принимать электроны и понижать свою степень окисления, например,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Соединения, в которых содержатся атомы элементов с промежуточными степенями окисления, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, сульфиты, нитриты,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{MnO}_2$  и т.д.

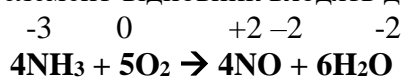
### 6.3.3. Рівняння окисно-відновних реакцій

*в окисно-відновних реакціях кількість електронів, які віддає відновник, повинна дорівнювати кількості електронів, яку приймає окисник.*

### 6.3.4. Типи окисно-відновних реакцій

Окисно-відновні реакції поділяють на три типи.

1. **Міжмолекулярні окисно-відновні реакції**, в яких елемент-окисник і елемент-відновник входять до складу різних сполук, наприклад:

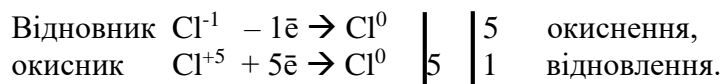
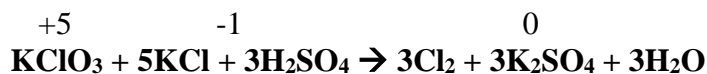


відновник     $\text{N}^{-3} - 5\bar{e} \rightarrow \text{N}^{+2}$

4 окиснення,

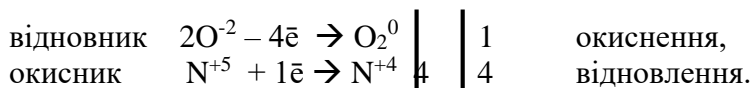
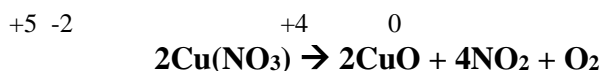
окисник  $O_2^0 + 4\bar{e} \rightarrow 2O^{-2}$  20 5 відновлення.

До цього типу належать також реакції між різними речовинами, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення:

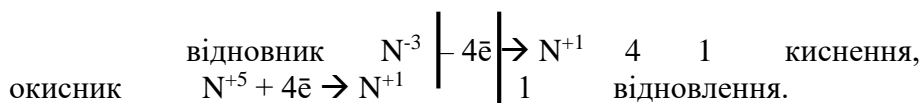
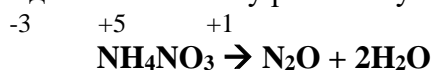


2. **Внутрішньомолекулярні окисно-відновні реакції**, в яких елемент-окисник і елемент-відновник входять до складу однієї сполуки.

3.



До цього типу належать і реакції розкладання речовин, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення:



4. **Диспропорціювання** – це такі окисно-відновні реакції, які супроводжуються одночасним зменшенням і збільшенням ступеня окиснення атомів одного й того ж самого елемента, що входить до складу молекул однієї сполуки. Реакціям диспропорціювання підлягають лише речовини, що містять елемент у проміжному ступені окиснення, наприклад:

