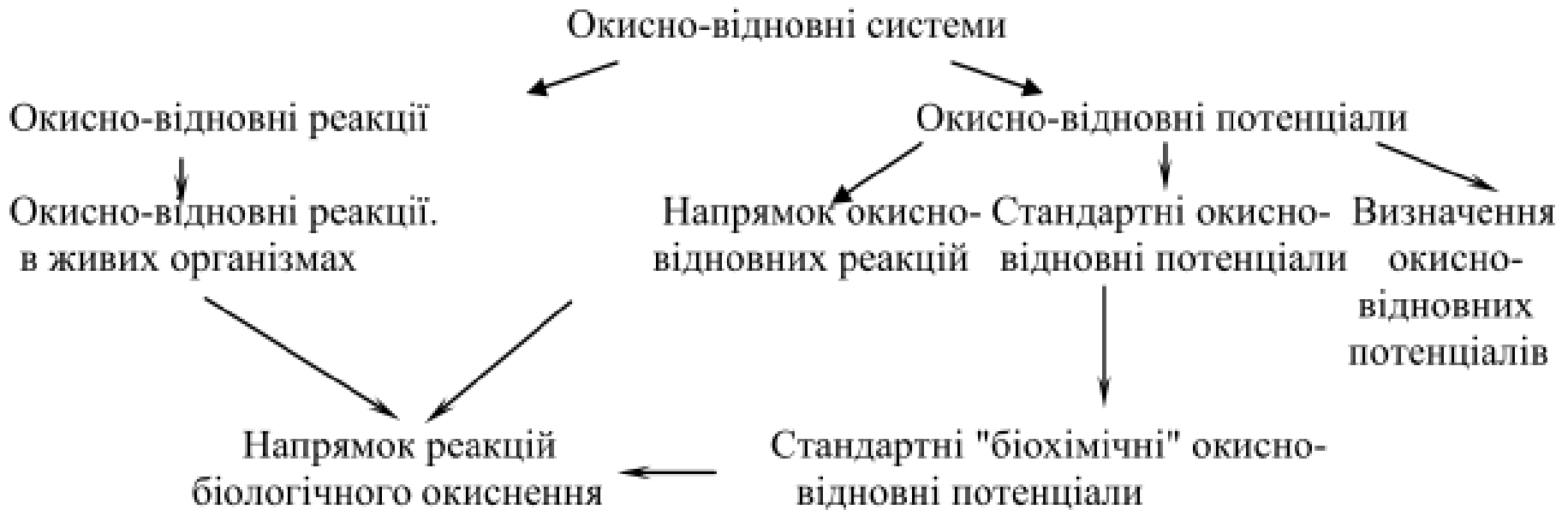


# Електроодні процеси та їх роль у стоматології

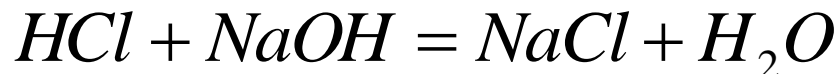
Старший викладач  
Яновська Г.О.



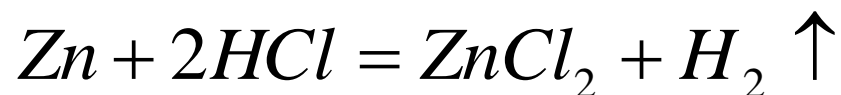
- Окисно-відновні реакції належать до найбільш поширених.
- В живій природі енергія, яка виділяється під час ОВР, забезпечує життєдіяльність організмів.
- ОВР лежать в основі процесів металургії, технічного виробництва амоніаку, нітратної та сульфатної кислот, горіння паливних матеріалів, хімічних джерел електричного струму.
- Іноді ОВР відіграють негативну роль.

## Всі хімічні реакції можна поділити на дві групи:

1. Ступені окиснення всіх елементів, що входять до складу реагуючих речовин, лишаються незмінними;

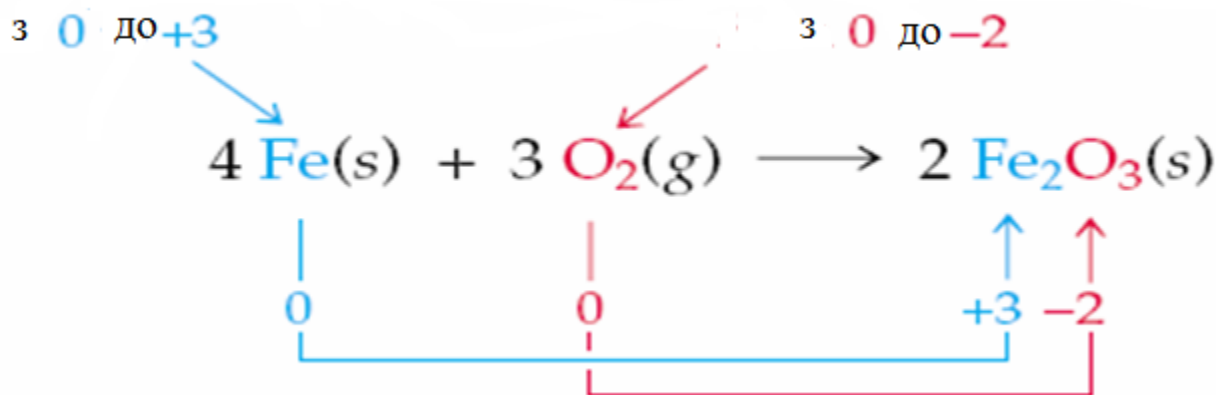


2. Ступені окиснення одного чи кількох елементів змінюються.



Якщо в 1) реакції (нетралазації) жоден елемент не змінює с.о., то в 2) с.о. Zn змінюється з 0 до +2, а H з +1 до 0.

Отже, **реакції, які супроводяться зміною с.о. елементів, називаються окисно-відновними.**



- Процес біологічного окиснення є основним джерелом енергії у живому організмі.

Особливістю цього процесу є багатостадійність та поступове збільшення потенціалу відновника. Знання основних закономірностей окисно-відновних процесів, характеру зміни окисно-відновних потенціалів, напрямку переносу електронів (або атомів гідрогену) необхідні для розуміння окисно-відновних біохімічних процесів.

- Величина окисно-відновного біохімічного потенціалу дає змогу передбачити напрямок біологічного окиснення та розрахувати зміну енергії при цьому.

**Ступінь окиснення** — це умовний заряд, який мав би мати атом, якби електрони усіх хімічних зв'язків, які він утворює з іншими атомами, були зміщені до атома більш, електронегативного елемента.

# ТИПОВІ СТУПЕНІ ОКИСНЕННЯ ДЕЯКИХ ЕЛЕМЕНТІВ В ЇХ СПОЛУКАХ

<b>C</b>	-4 CH <sub>4</sub>	-3 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-1 RCH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	+1 RCH=O	+2 RCOR	+3 RCOOH	+4 CO <sub>2</sub>
<b>N</b>	-3 NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		+1 N <sub>2</sub> O	+2 NO	+3 HN <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub>		+4 NO <sub>2</sub>	+5 N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , HNO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub>	
<b>P</b>	-3 PH <sub>3</sub> , Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub>		+3 P <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> , PCl <sub>3</sub>		+5 P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , PCl <sub>5</sub>				
<b>S</b>	-2 H <sub>2</sub> S, S <sup>2-</sup>		+4 SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		+6 SO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				
<b>Cl</b>	-1 HCl, Cl	+1 Cl <sub>2</sub> O, HClO, ClO		+5 HClO <sub>3</sub> , Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		+7 Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , HClO <sub>4</sub> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			
<b>Cr</b>	+2 CrO, Cr(OH) <sub>2</sub> , Cr <sup>2+</sup>		+3 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr(OH) <sub>3</sub> , Cr <sup>3+</sup> , [Cr(OH) <sub>4</sub> ]			+6 CrO <sub>3</sub> , Cr <sup>6+</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>			
<b>Mn</b>	+2 MnO, Mn(OH) <sub>2</sub> , Mn <sup>2+</sup>		+3 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+4 MnO <sub>3</sub>		+6 MnO <sub>2</sub>		+7 Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
<b>Fe</b>	+2 FeO, Fe(OH) <sub>2</sub> , Fe <sup>2+</sup>					+3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe(OH) <sub>3</sub> , Fe <sup>3+</sup>			
<b>Co</b>	+1 Cu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCl					+2 CuO, Cu(OH) <sub>2</sub> , Cu <sup>2+</sup>			

Число електронів, зміщених від одного атома певного елемента (при позитивній окиснюваності) або до атома певного елемента (при негативній окиснюваності), називається **ступенем окиснення (с.о.)**.

У відповідності до співвідношення величини електронегативностей атоми можуть мати як **ПОЗИТИВНИЙ**, так і **НЕГАТИВНИЙ** ступінь окиснення.

**Позитивний ступінь окиснення визначається як кількість електронів, зміщених від даного атома ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ).**

**Негативний ступінь окиснення дорівнює кількості зміщених електронів до даного атома ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ).**

Ступені окиснення позначають арабською цифрою із знаком "+" чи "-" перед цифрою розміщують їх вгорі над символом елемента, наприклад,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{N}^{-3}$ ,  $\text{P}^{+5}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Ступені окиснення позначають також римськими цифрами в дужках і вказують їх після символів елементів або їхніх назв, наприклад,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Mn(VII)}$ .

+1 -1 H Cl	+2 -2 MgO
+3 -2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+2 -3 Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>

## **Правила визначення с.о.:**

- 1). С.о. елементів в простих речовинах = 0.  $\text{Cl}_2^0, \text{Br}_2^0, \text{N}_2^0, \text{Na}^0$ .
- 2). В іонних сполуках с.о. = заряду іона  $\text{Cl}^-$  с.о. -1,  $\text{Na}^+$  с.о. +1.
- 3). Сума ступенів окиснення всіх атомів або іонів, які входять в склад сполуки, рівна нулю.  $\text{FeCl}_3 \quad +3+3 \cdot (-1) = 0$
- 4). Сума с.о. всіх атомів в іоні = заряду іона. В  $\text{SO}_4^{2-}$  сума с.о. є  $\text{S}(+6), \text{O}(-2)$ :  $+6+4 \cdot (-2) = +6-8 = -2$  і співпадає із зарядом іона.
- 5). Окремі елементи майже в усіх своїх сполуках проявляють один і той же ступінь окиснення. Такі елементи використовують, як еталонні при визначенні с.о. інших елементів.

До **еталонних** належать елементи:

Лужні метали  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$ ;

$\text{H}^+$  за виключенням гідридів металів ( $\text{H}^-$ )  $\text{NaH}^-, \text{KH}^-, \text{CaH}_2^-$ ;

$\text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{+2}, \text{Ca}^{+2}; \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}; \text{Al}^{+3}$ ;

$\text{F}^-; \text{Cl}^-; \text{Br}^-; \text{I}^-$  за виключенням сполук з O, де Cl, Br, I проявляє с.о. +3, +5, +7, +1, за виключенням сполук з F;

$\text{O}^{-2}$ , за виключенням пероксидів ( $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}, \text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$ ), надпероксидів ( $\text{KO}_2^{-1/2}$ ), озонідів ( $\text{KO}_3^{-1/3}$ ), фторидів ( $\text{O}^{+2}\text{F}_2, \text{O}^{+2}\text{F}_2$ ).

- 5). Максимальний позитивний с.о. атомів відповідає номеру групи періодичної системи за винятком:  $\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au} +3$  - с.о. більший, ніж № групи;  $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{O}, \text{F}, \text{Br}$  - с.о. менший, ніж номер групи.

Віддавання електронів, яке супроводиться підвищенням с.о. елемента, називається **ОКИСНЕННЯМ**.

Приєднання електронів, що супроводжується зниженням с.о. елемента, називається **ВІДНОВЛЕННЯМ**.

Речовина, до складу якої входить елемент, що окиснюється, називається **ВІДНОВНИКОМ**;

Речовина, яка містить елемент, який відновлюється, - **ОКИСНИКОМ**.

$Mn^{+7} + 5 e = Mn^{+2}$  окисник; процес відновлення

$N^{+3} - 2 e = N^{+5}$  відновник; процес окиснення.

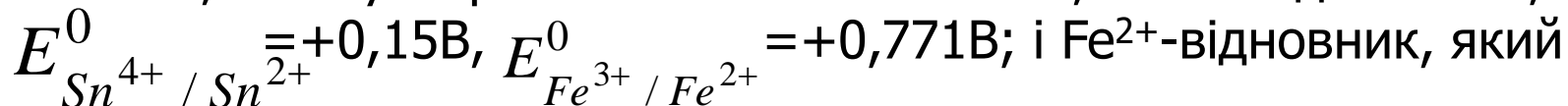


## Електронна теорія окисно-відновних реакцій.

Неважко помітити, що при будь-якій окисно-відновній реакції із взятого окисника і відновника отримується новий відновник і окисник, які є більш слабкими, ніж вихідні;



окисник, який утворюється  $\text{Sn}^{4+}$  є слабшим, ніж вихідний  $\text{Fe}^{3+}$ , бо

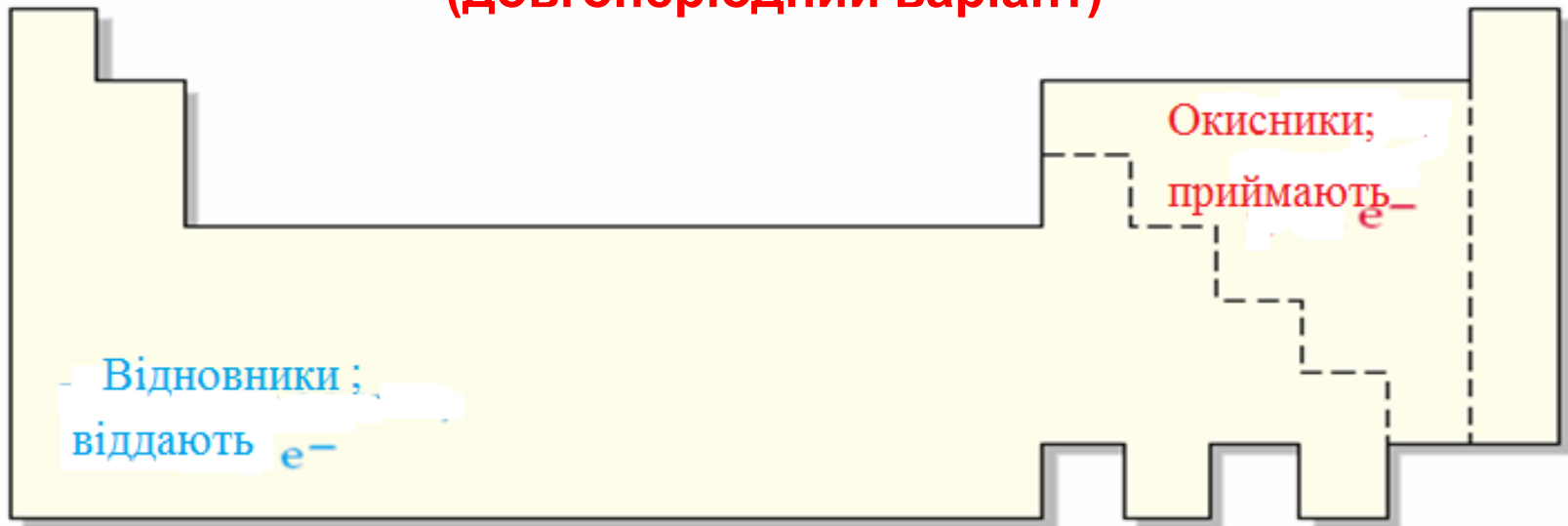


утворюється є слабшим, ніж вихідний відновник  $\text{Sn}^{2+}$ .

**Отже:**

- Окисно-відновні реакції супроводжується переходом електронів:  
 **$\text{Ок1} + \text{Відн2} \rightarrow \text{Відн1} + \text{Ок2}$** ,  **$\text{Ок1} / \text{Відн1}$**  утворюють спряжену окисно-відновну пару.
- При окисно-відновних реакціях із взятих окисника і відновника отримують нові окисник і відновник.
- Сильний окисник, приєднуючи електрони перетворюється в слабкий відновник, і навпаки.
- Відновник тим сильніший, чим легше віддає електрони; окисник тим сильніший, чим більша його здатність приєднувати електрони.

## Розміщення окисників та відновників у періодичній системі (довгоперіодний варіант)



У межах головних підгруп із збільшенням атомного номера відновні властивості елементів зростають, а окисні – зменшуються (збільшення атомного радіуса веде до того, що зовнішні електрони слабше утримуються);

У межах періоду зростають окисні властивості та зменшуються відновні (число валентних електронів, енергетичний рівень стає більш стійким, тому атоми легше приєднують електрони).

Всі метали – відновники (IA, IIA, побічні підгрупи).

**Число електронів, що віддаються молекулами (атомами, іонами) відновника, дорівнює числу електронів, які приєднуються молекулами (атомами, іонами) окиснювача.**

Тому одна молекула хлору може окиснити два атоми натрію:  $Cl_2 + 2Na = 2NaCl$

До **ОКИСНИКІВ** належать речовини, які мають яскраво виражену тенденцію до приєднання електронів.

Найважливіші окисники:

- $O_2$ ;
- вільні галогени;
- сполуки деяких металів з вищими с.о. ( $Mn^{+7}$ ,  $Mn^{+6}$ ,  $Mn^{+4}$ ,  $Cr^{+6}$ ,  $Pb^{+4}$ );
- сполуки галогенів з вищими с.о. ( $HClO$ ,  $HClO_2$ ,  $HClO_3$ ,  $HClO_4$ );
- нітратна кислота;
- концентрована сульфатна кислота;
- пероксид Гідрогену;
- пероксиди металів.

Найважливіші відновники:

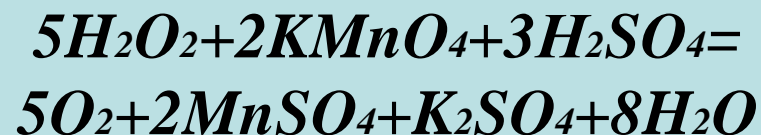
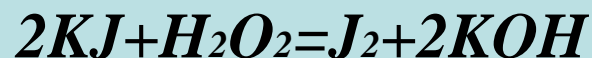
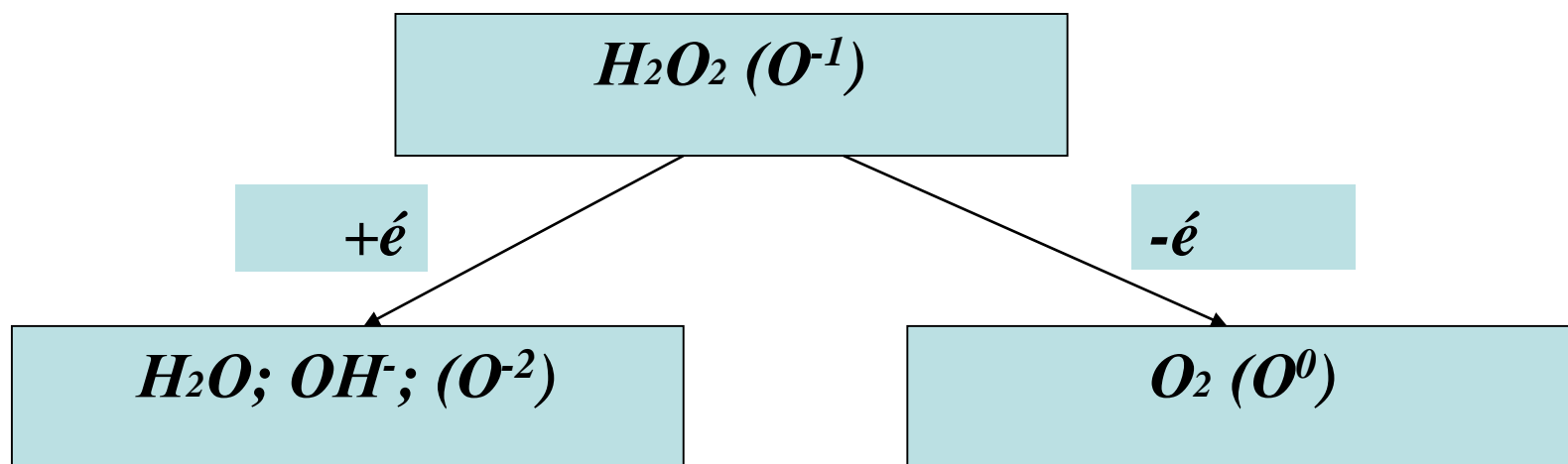
До **ВІДНОВНИКІВ** належать речовини, здатні віддавати електрони.

- метали у вільному стані (лужні і лужно-земельні ),
- водень,
- вуглець;
- сполуки з найнижчими с.о.  $S^{-2}$ ,  $Se^{-2}$ ,  $N^{-3}$ ,  $P^{-3}$ ,  $As^{-3}$ ,  $I^{-1}$ ,  $Br^{-1}$ ,  $Cl^{-1}$ .

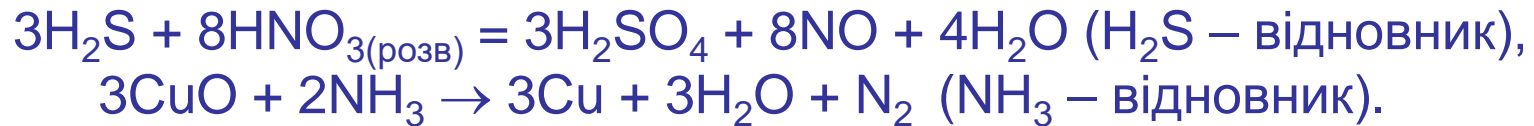
*Існують речовини, які можуть бути як окисниками,  
так і відновниками.*

*Ці речовини містять елементи в проміжній ступені  
окиснення ( $H_2SO_3$ ;  $HNO_2$ ;  $H_2O_2$ ;  $SO_2$ ;  $Na_2O_2$ ;  $K_2SO_3$ ;  
 $NaNO_3$ ;  $Cr_2O_3$ ;  $MnO_2$ )*

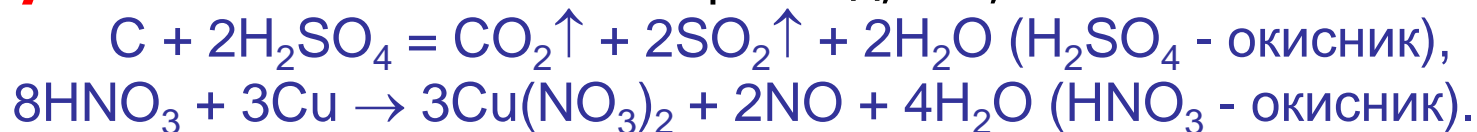
*Наприклад:*



Всі елементи в **найнижчому ступені окиснення можуть виявляти лише відновні властивості**, оскільки до відповідної електронної конфігурації вони здатні тільки віддавати електрони. Наприклад  $S^{-2}$ ,  $N^{-3}$ .

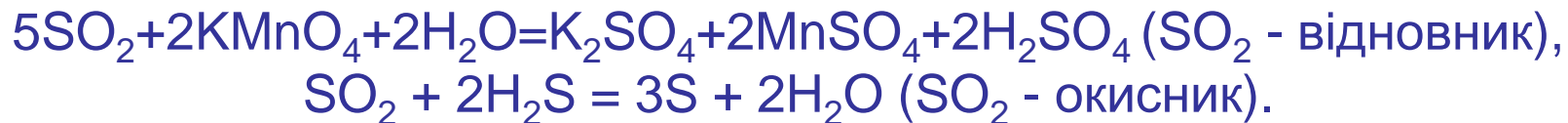


Елементи у **найвищому с.о., коли немає всіх валентних електронів, можуть лише приймати електрони і тому виступають як окисники**. Наприклад,  $S^{+6}$ ,  $N^{+5}$ .



Елементи з **проміжними с.о. залежно від умов можуть виявляти окисні і відновні властивості, їм характерна окисно-відновна двоїстість**.

Наприклад,  $S^{+4}$ ,  $N^{+3}$ .



Дуже сильними окисниками є  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (+2,0В),  $\text{NaBiO}_3$ (+1,8В),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (+1,77В),  $\text{KMnO}_4$  кислому середовищі (+1,51В) і т.д.

Найбільш сильними відновниками є лужні і лужно-земельні метали,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ , слабшими є іони  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  і т.д.

Знаючи відносну силу різних окисників і відновників, можна передбачити **напрямок протікання реакції**:



$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77\text{В} \quad \text{окисник,}$$

$$E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = +0,15\text{В} \quad \text{відновник}$$

Умовою здійснення окисно - відновної реакції є **додатнє** значення ЕРС сумарної реакції:

$$\text{ЕРС} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,77 - 0,15 = 0,62\text{В}.$$

Отже, реакція буде проходити в прямому напрямку:  $\text{Fe}^{3+}$  буде відновлюватись, а  $\text{Sn}^{2+}$  буде окислюватись.

Про напрямок ОВР можна судити аналізуючи зміну енергії Гіббса  $\Delta G$ . Якщо  $\Delta G < 0$  – реакція можлива, якщо  $\Delta G > 0$  - неможлива. З термодинаміки відомо, що  $\Delta G = -n \cdot F \cdot E$ ;

де  $n$  – кількість електронів, які беруть участь в окислювально-відновній реакції (число електронів, які віддає або приймає 1 атом або іон),

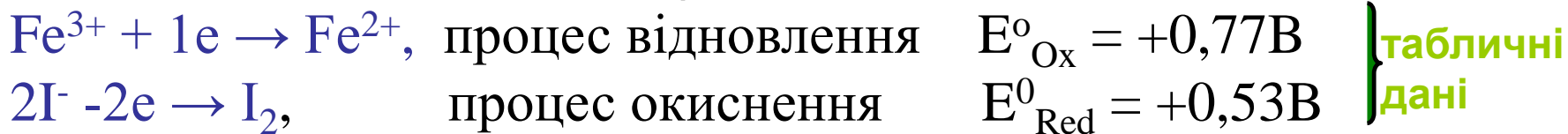
$F = 96485$  Кл – число Фарадея;

$E$  – ЕРС елемента.

$E = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}}$  або  $E_{\text{Ox}} > E_{\text{Red}}$ , що можливо при  $E > 0$  та  $\Delta G < 0$ .



Вона складається з двох напівреакцій:



Оскільки  $E^{\circ}_{\text{Ox}} > E^{\circ}_{\text{Red}}$ , то можливе довільне проходження реакції зліва направо.



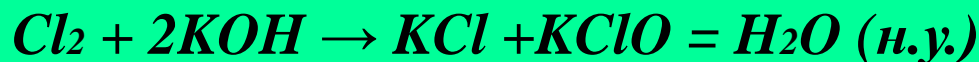
### ВИСНОВКИ:

- 1) *Із всіх можливих при даних умовах О.В.Р. в першу чергу проходить та, яка має найбільшу різницю окисно-відновних потенціалів;*
- 2) *О.В.Р. проходить в сторону утворення більш слабких окисників та відновників з більш сильних.*

# ***ЗАЛЕЖНІСТЬ ПЕРЕБІГУ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ ВІД РІЗНИХ ЧИННИКІВ***

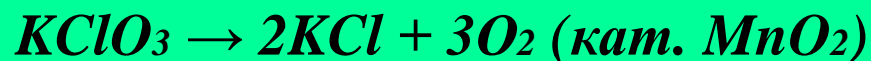
*На швидкість перебігу окисно-відновних реакцій істотно впливає температура, концентрація реагуючих речовин, наявність каталізатора, а на глибину і напрямок їх перебігу – кислотність середовища, або значення рН.*

*1. Температура. З підвищенням температури можливе утворення різних продуктів. Наприклад:*



*2. Каталізатор. З додаванням каталізатора у деяких випадках може змінитись напрямок перебігу окисно-відновної реакції.*

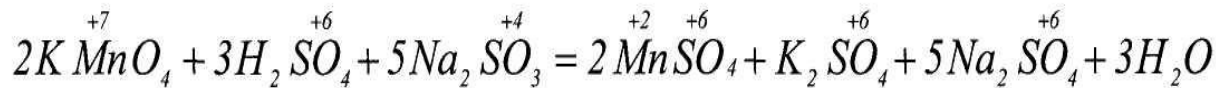
*Наприклад:*



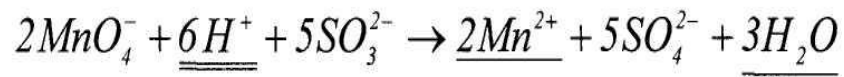
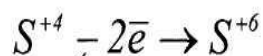


### **3. Кислотність середовища. Можливість і характер перебігу окисно-відновного процесу іноді залежить від реакції середовища.**

#### **1. Кисле середовище $pH < 7$**

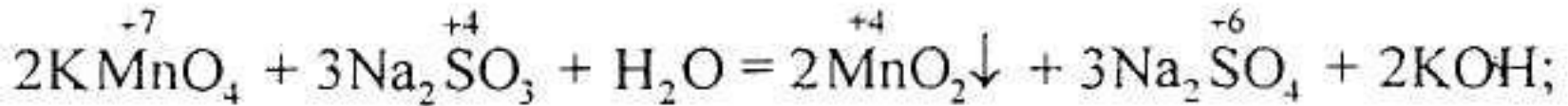


Зникає характерне фіолетове забарвлення та стає безбарвним

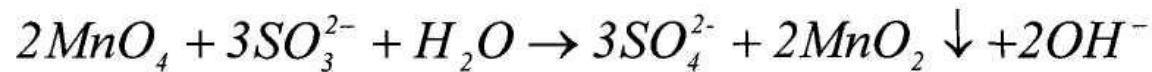
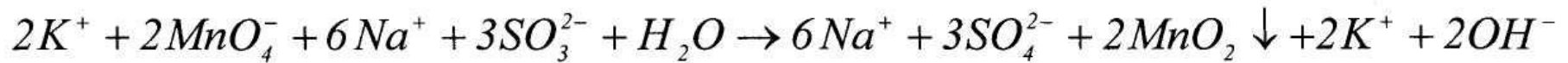
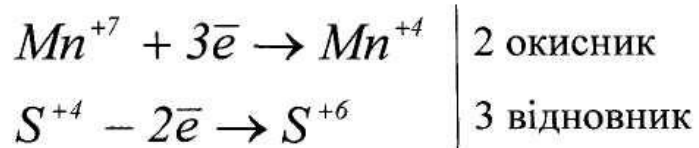


**У кислотному середовищі йони Гідрогену спричиняють сильну деформацію періанганат-йонів, послаблюють зв'язок між атомами Мангану й Оксигену, здатні відщеплювати атоми оксигену й утворювати з ними молекули води. Внаслідок цього відновник реагує активніше.**

## 2. Нейтральне середовище $pH \approx 7$



**Буре забарвлення**

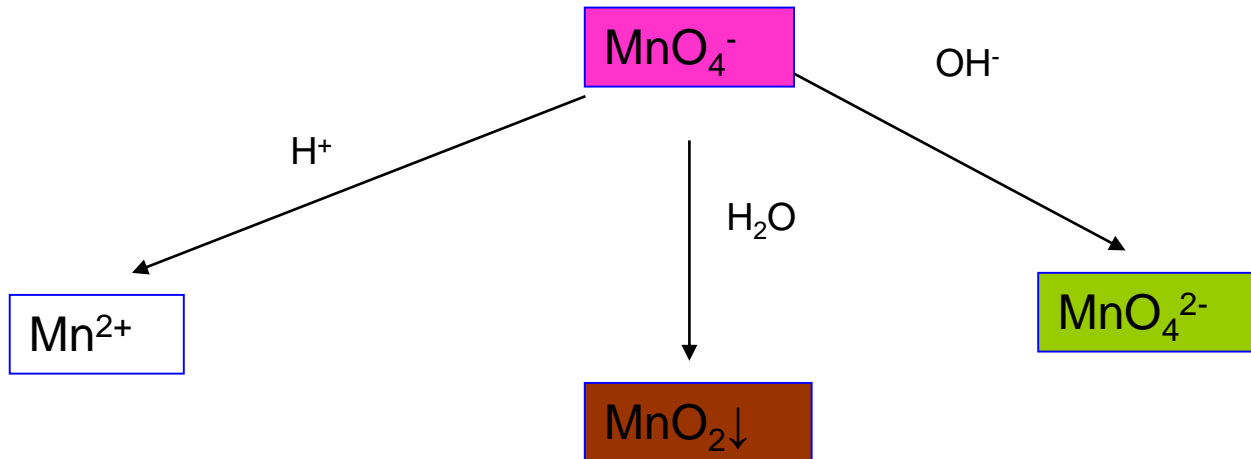
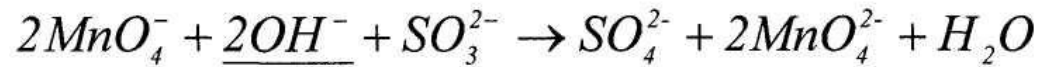
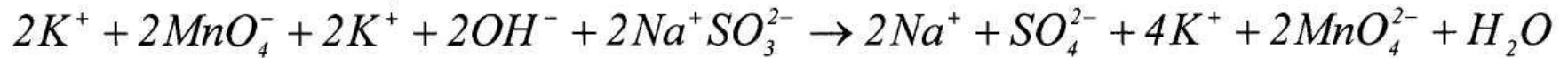
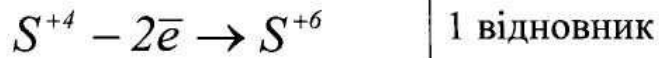
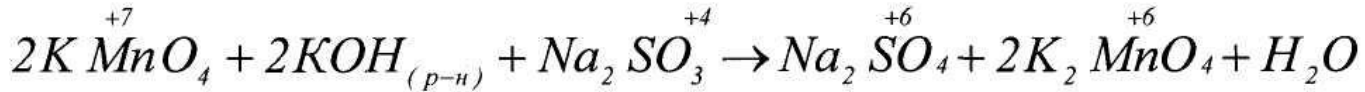


бурий осад

**У нейтральному середовищі аніони  $\text{MnO}_4^-$  деформуються значно менше, оскільки поляризаційна дія молекули води значно слабкіша, ніж  $\text{H}^+$ .**

**Гідроксид-йони, навпаки, сприяють зміцненню зв'язку  $\text{Mn}-\text{O}$**

### 3. Лужне середовище $pH > 7$



*Процес окиснення відновлення відбувається легше, оскільки джерелом атомів кисню є катіон.*

**4. Концентрація.** На процес окиснення-відновлення значною мірою впливають концентрація окисника і відновника. Із збільшенням концентрації окисника або зменшення концентрації відновника окисника здатність окисника зростає.

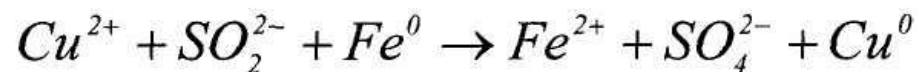
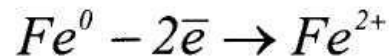
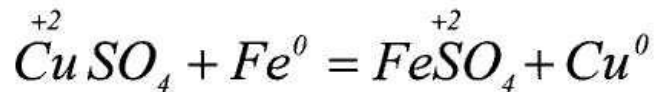
**5. Активність металу.** Чим легше метал віддає електрони, тим він хімічно активніший.

Якщо розмістити метали у порядку зменшення їхньої активності, то отримаємо ряд активностей металів.

$\underbrace{\text{Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Be}}_{\text{Дуже активні}}, \underbrace{\text{Al, Zn, Cr, Fe, Sn, Pb}}_{\text{Активні}}, \underbrace{\text{H}_2, \text{Cu, Hg, Ag, Pt, Au}}_{\text{Пасивні}}$

Кожний метал цього ряду може витіснити з розчинів солей всі метали, розміщені праворуч від нього.

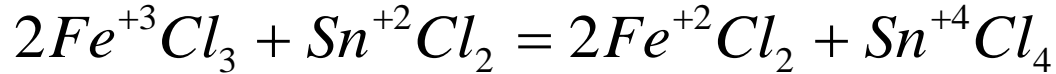
Наприклад:



Окиснювально-відновні реакції поділяють на **типи**:

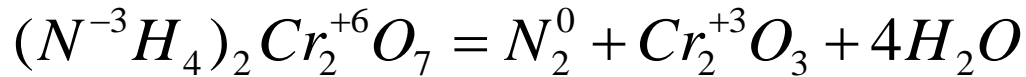
### **Міжмолекулярне окиснення-відновлення.**

Окисник і відновник входять в склад двох різних складних речовин:



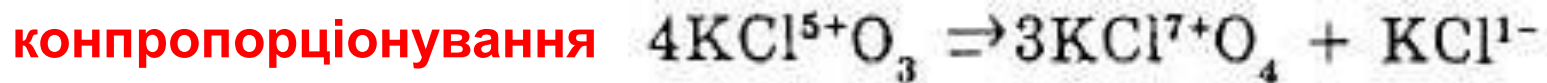
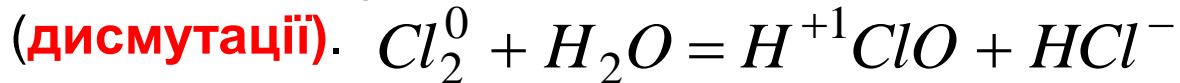
### **Внутрішньомолекулярне окиснення-відновлення.**

Це різновид окислювально-відновних реакцій, коли окисник і відновник входять в склад одної і тої ж молекули складної речовини.

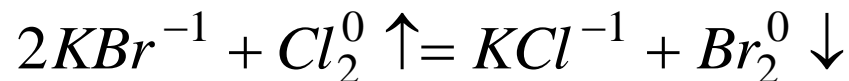
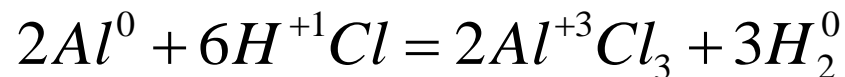


### **Реакції самоокиснення-самовідновлення**

**(диспропорціонування).** Якщо окисниками і відновниками є однакові атоми, молекули й іони, які окиснюють та відновлюють один одного, то ці процеси називаються **диспропорціонування** або



Іноколи окремо виділяють 4 групу окисно-відновних реакцій. **Реакції заміщення.** В них окисником (або відновником) служить молекула складної речовини, а відновником (або окисником) – атом або молекула простої речовини.



# Приклади

**Приклад 1.** Визначте ступені окиснення елементів у таких сполуках:

а)  $\text{SO}_2$ ; б)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; в)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; г)  $\text{NH}_4^+$ ; д)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

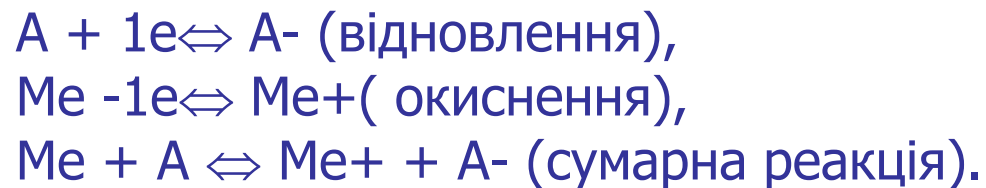
**Приклад 2.** Визначте ОВ властивості наступних частинок:  $\underline{\text{Mg}}^{2+}$ ,  $\underline{\text{S}}^{2-}$ ,  $\underline{\text{H}_2}^0$ ,  $\underline{\text{SO}_3}^{2-}$ ,  $\underline{\text{MnO}_4}^-$ , спираючись на ступені окиснення підкреслених елементів.

**Приклад 5.** Які з наведених речовин:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KI}$  - можуть виявляти: а) тільки окисні властивості; б) тільки відновні властивості; в) окисно-відновну двоїстість.

**Приклад 6.** На підставі методу електронного балансу розставте коефіцієнти в наведених схемах окисно-відновних реакцій, зазначте окисник і відновник, процеси окиснення та відновлення:



## Способи урівнювання окисно-відновних реакцій.



### метод електронного балансу

(перехід електронів у атомах);



### іонно-електронний метод (метод напівреакцій)

(перехід електронів між іонами).

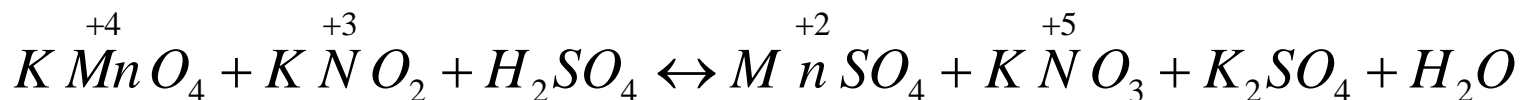


## A. Метод електронного балансу.

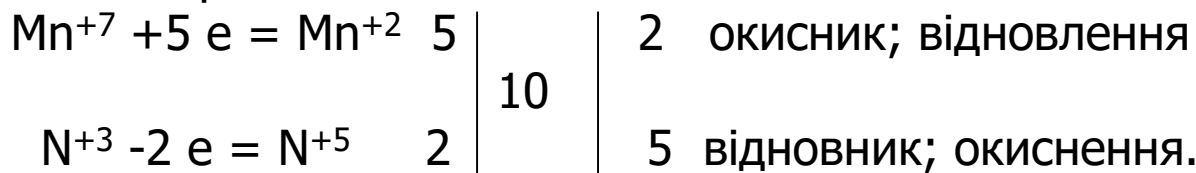
Записують рівняння реакції у молекулярній формі:



Перманганат калію містить  $\text{Mn}^{+7}$ , він може бути тільки окисником. Нітрит калію містить  $\text{N}^{+3}$ , це проміжний ступінь окиснення і в даному випадку, якщо  $\text{Mn}^{+7}$  – окисник, то  $\text{N}^{+3}$  може бути тільки відновником. Відновлення  $\text{Mn}^{+7}$  у кислому середовищі може проходити до  $\text{Mn}^{+2}$ , а окиснення  $\text{NO}_2^-$  до  $\text{NO}_3^-$ . Отже, запишемо продукти реакції:



Позначимо ступені окиснення речовин, в яких вони змінюються. Далі визначають кількість електронів, які віддає відновник і приєднує окиснювач – складаємо електронний баланс:



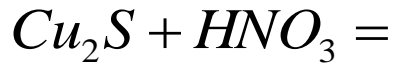
Коефіцієнти у рівнянні біля окисника 2, біля відновника – 5:



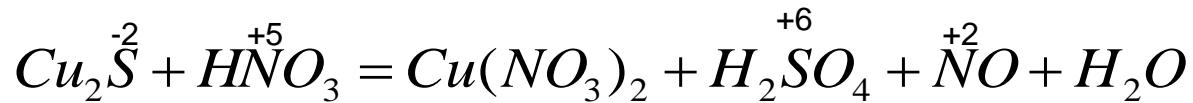
Спочатку знаходять коефіцієнти біля всіх катіонів (крім  $\text{H}^+$ ), потім аніонів. підраховують кількість атомів Н, а перевіряють правильність по кількості атомів Оксигену.



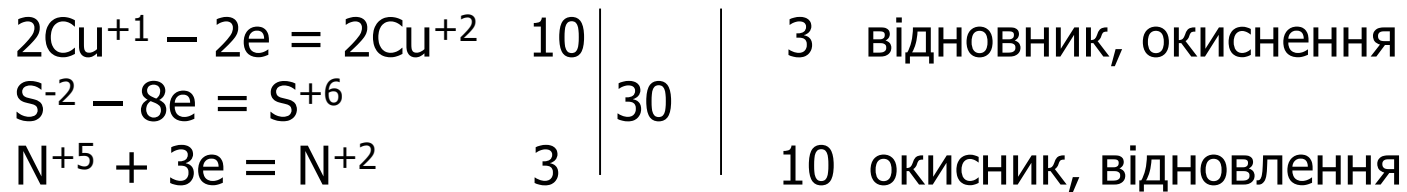
Записують рівняння реакції у молекулярній формі:



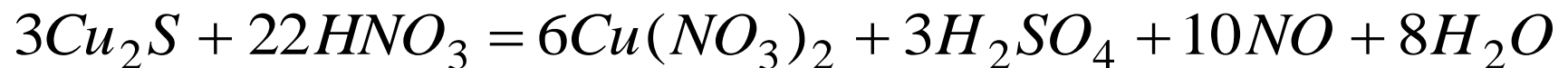
Нітратна кислота містить  $N^{+5}$ , (найвищий с.о.) він може бути тільки окисником. Купрум сульфід містить  $S^{-2}$ ,  $Cu^{+1}$ (найнижчий с.о.) він може бути тільки відновником. Відновлення  $N^{+5}$  у кислому середовищі може проходити до  $N^{+2}$ , а окиснення  $S^{-2}$  до  $SO_4^{2-}$ , а  $Cu^{+1}$  до  $Cu^{+2}$ . Отже, запишемо продукти реакції:



Позначимо ступені окиснення речовин, в яких вони змінюються. Далі визначають кількість електронів, які віддає відновник ( у даному випадку дві напівреакції, електрони сумуються) і приєднує окиснювач – складаємо електронний баланс:



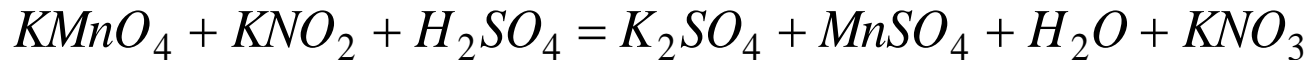
Коефіцієнти у рівнянні біля окисника 2, біля відновника – 5:



Спочатку знаходять коефіцієнти біля всіх катіонів (крім  $H^+$ ), потім аніонів. Потім підраховують кількість атомів Н, а перевіряють правильність по кількості атомів Оксигену.

## **Б. Іонно-електронний метод або метод напівреакцій.**

Для опису реакцій окиснення-відновлення, які відбуваються у водному середовищі зручно застосовувати метод напівреакцій. Розглянемо на тому ж прикладі:



1) Встановлюємо склад продуктів і ступені окиснення атомів, що їх змінюють. Визначають окисник і відновник.

2) Складаємо рівняння іонних напівреакцій окиснення і відновлення так, щоб кількості атомів кожного з елементів у лівій і правій частинах були однаковими. Якщо вихідна речовина містить більше кисню, ніж продукт реакції, то до лівої частини напівреакції додають таку кількість іонів  $H^+$ , яка необхідна для зв'язування надлишкового кисню, а до правої частини – відповідну кількість молекул води. Якщо сума зарядів вихідних речовин у напівреакціях більша за суму зарядів продуктів реакції, то до лівої частини напівреакції додають відповідну кількість електронів  $e^-$ , навпаки, якщо сума зарядів вихідних речовин менша за суму зарядів продуктів реакції, то від лівої частини віднімають необхідну кількість електронів.

3) Урівнюють баланс електронів, тобто кожну реакцію домножують на такий коефіцієнт, щоб кількість електронів, які приєднуються, дорівнювала кількості відданих електронів.

4) Складають, сумуючи з відповідними множниками напівреакції, сумарне (повне) іонне рівняння.

5) Записують молекулярне рівняння та перевіряють за киснем правильність написання окиснювально-відновної реакції.

## Метод електронно-іонного балансу (метод напівреакцій)

Алгоритм	Схема реакції
1. Записуємо схему реакції (формули вихідних речовин і продуктів реакції)	$\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
2. Встановлюємо функцію реагентів: окисник, відновник, середовище	$\text{H}_2\text{S} \text{ — відновник, } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ — окисник, у розчині існує йон } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ — середовище}$
3. Складаємо напівреакції процесів окиснення-відновлення	$\begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \quad   \quad 1 \\ \text{H}_2\text{S} - 2e^- \rightarrow \text{S}^0 + 2\text{H}^+ \quad   \quad 3 \end{array}$
4. Складаємо скорочене йонне рівняння, збалансувавши електрони і додавши ліву і праву частини напівреакцій	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{S} + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{S} + 7\text{H}_2\text{O}$
5. Допишуємо катіони та аніони і записуємо молекулярне рівняння	$3\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$

# МЕТОДИ ЗНАХОДЖЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ У ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЯХ

## Метод електронного балансу

Алгоритм	Приклад реакції
1. Записуємо схему реакції (формули вихідних речовин і продуктів реакції)	$\text{Al} + \text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
2. Для елементів, які змінюють с.о., знаходимо їх значення в лівій і правій частинах рівняння	$\overset{0}{\text{Al}} + \overset{+7}{\text{KClO}_4} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \overset{+3}{\text{Al}_2}(\text{SO}_4)_3 + \overset{-1}{\text{KCl}} + \text{H}_2\text{O}$
3. Складаємо електронні рівняння і схему електронного балансу	$\begin{array}{l} \overset{0}{\text{Al}} - 3e^- \rightarrow \overset{+3}{\text{Al}} \\ \overset{+7}{\text{Cl}} + 8e^- \rightarrow \overset{-1}{\text{Cl}} \end{array} \quad \left  \begin{array}{l} 3 \\ 8 \end{array} \right  \begin{array}{l} 8 \\ 24 \end{array} \left  \begin{array}{l} 3 \\ 3 \end{array} \right $
4. Підставляємо одержані коефіцієнти в схему реакції	$8\text{Al} + 3\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
5. Зрівнюємо кислотні залишки, число атомів Гідрогену і перевіряємо за Оксигеном	$8\text{Al} + 3\text{KClO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{KCl} + 12\text{H}_2\text{O}$

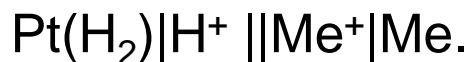
# Навіщо знання основ електрохімії потрібно студентам стоматологам?

- Знання основ електрохімії необхідне лікарю-стоматологу для повноцінної практичної діяльності. В ортопедичній стоматології для виготовлення зубних протезів використовують близько двадцяти металів. Якщо в ротовій порожнині знаходяться протези, виготовлені з різних металів, то при змочуванні їх ротовою рідиною утворюється гальванічний елемент. Електричний струм, який виникає під час його роботи, призводить до появи патологічного стану, який називають гальванозом. Для нього характерні такі симптоми, як металевий присмак, відчуття кислоти, зіпсування смаку, зміна слиновиділення та ін. Тривале користування такими зубними протезами може призвести до появи алергічних захворювань, уражень печінки, шлунково-кишкового тракту, гінгівіту тощо. Тому застосування металів та сплавів з різною величиною електродних потенціалів для виготовлення зубних протезів недопустиме.

# Нормальний (стандартний) електродний потенціал. Нормальний водневий електрод. Вимір електродних потенціалів.

## Рівняння Нернста

- Абсолютне значення електродного потенціалу виміряти неможливо, тому вимірюють різницю потенціалів між даним електродом і електродом порівняння, потенціал якого умовно приймають рівним нулю. Як електрод порівняння використовують стандартний водневий електрод. Електродним потенціалом (відносним потенціалом) називається величина Е.Р.С. гальванічного елемента, що складається з основного електроду й електроду порівняння - стандартного водневого електроду:



$$\alpha_{\text{H}^+} = 1 \quad \alpha_{\text{Me}^+} = 1$$

$$\text{Е.Р.С. цього ланцюга: } E = e^0_{\text{Me}^+|\text{Me}} - e^0_{\text{H}^+|1/2 \text{H}_2}$$

Так як  $e^0_{\text{H}^+|1/2\text{H}_2} = 0$ , тоді  $E = e^0_{\text{Me}^+|\text{Me}^0}$ .

- Розташовуючи метали у порядку зростання їх стандартних електродних потенціалів, одержують **електрохімічний ряд напруг металів або ряд стандартних електродних потенціалів**.
- Значення стандартних електродних потенціалів ( $e^0$ ) для електродів – табличні величини, вони дають можливість визначити який елемент у гальванічному елементі буде катодом, а який – анодом: у катода потенціал більше, а в анода – менше.

Якщо концентрації (точніше активності) речовин, які приймають участь в реакції, **рівні одиниці**, ( $C=1$ ;  $a=1$ ) тобто, якщо дотримуються стандартні умови, то **ЕРС** елемента називається стандартною ЕРС і позначається  **$E^0$** .

При цьому отримуємо стандартну зміну енергії Гіббса певної окислювально-відновної реакції:  **$\Delta G_0 = -nFE^0$** .

Враховуючи, що стандартна зміна енергії Гіббса реакції зв'язана із константою рівноваги співвідношенням:  **$\Delta G_0 = -RT \ln K$** , отримуємо рівняння, яке зв'язує стандартну ЕРС з константою рівноваги реакції, яка протікає в гальванічному елементі:

$$RT \ln K = nFE^0,$$
$$\ln K = nE^0F/RT.$$

## Електрохімічний ряд напруг металів

Відновлювальна здатність металів

Окисна здатність катіонів

Li K Ca Na Ba Mg Al Zn Fe Ni Sn Pb **H** Cu Hg Ag Pt Au

Величину електродного потенціалу можна розрахувати за *рівнянням Нернста*:

$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a(x)$$

де:  $R$  — газова стала, 8,31 Дж/моль·К;  $T$  — температура, К;  $F$  — число Фарадея, 96500 Кл/моль;  $n$  — число електронів, які віддає атом металу;  $a(x)$  — активність іонів металу в розчині;  $E_0$  — нормальний (стандартний) потенціал електрода; при  $a(x) = 1$  моль/л,  $E_0 = E$ .

Для  $T = 298$  К:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg a(x)$$

Якщо  $E_0$  будь-якого металу більший за  $E_0$  — водневого електрода, то його вважають позитивним, якщо менший — негативним.

Якщо всі метали розташувати в ряд по зростанню  $E_0$ , то вийде *ряд напруг* (М.М. Бекетов):

К	Ca	Al	Zn	Fe	1/2H <sub>2</sub>	Cu	Ag	2Hg	Au
-2,92	-2,84	-1,66	-0,76	-0,44	0	0,34	0,80	0,85	+1,5
K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>+</sup>	Au <sup>3+</sup>

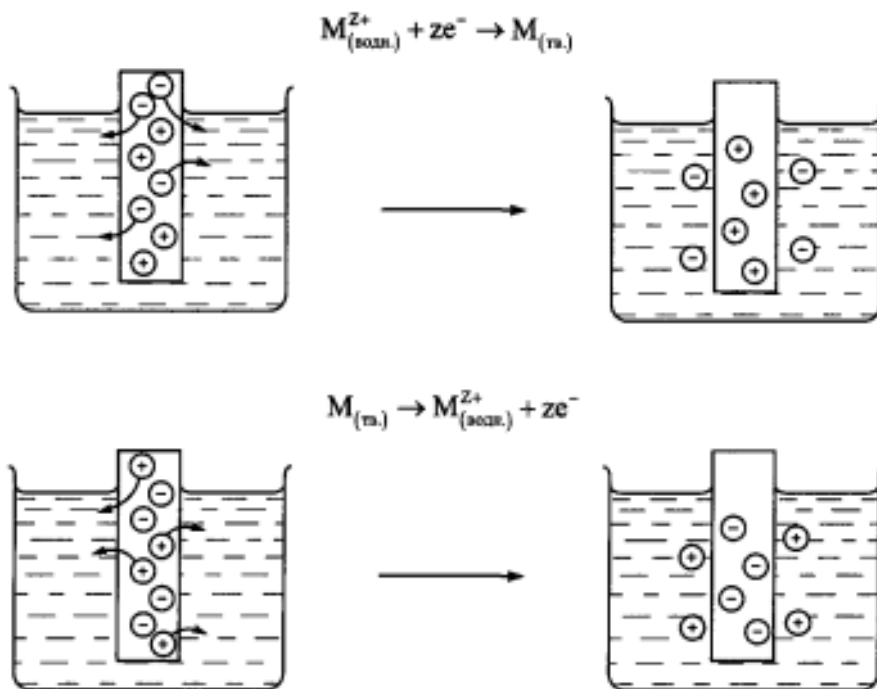
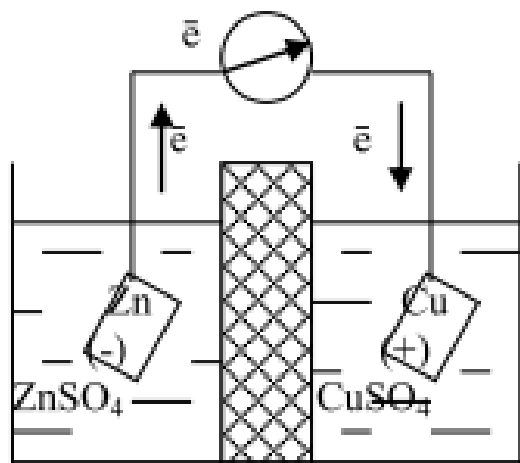


# Електродні потенціали

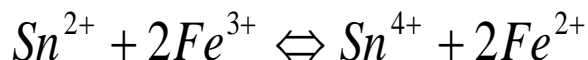
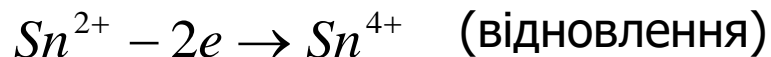
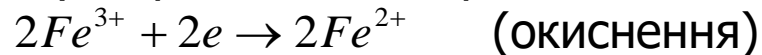
- Якщо пластинку будь-якого металу, наприклад цинку занурити у воду, то йони цинку, що утворюють кристалічну решітку металу, під дією полярних молекул води гідратуються, зв'язок їх з решіткою послаблюється і деяка їх кількість, відриваючись від металу, перейде у воду, а на металі залишиться еквівалентна кількість електронів:



- Між катіонами металу, що перейшли у воду та негативно зарядженою пластинкою виникає електростатичне притягання, що зумовлює зворотній процес – перехід йонів металу на пластинку, а в системі утворюється динамічна рівновага:



Окремі півелементи, з яких складається гальванічний елемент, містять іони вихідні і ті, які утворюються. Наприклад,



Отже, спостерігається перехід електронів від  $Sn^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ :

Іони  $Sn^{2+}$  і  $Sn^{4+}$ , а також  $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$  утворюють окисно-відновні пари, які позначаються відповідно  **$Sn^{2+}/Sn^{4+}$**  і  **$Fe^{3+}/Fe^{2+}$** .

У будь-якій окиснювально-відновній парі розрізняють **окиснену форму, утворену елементом в більш високому с.о. ( $Sn^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ )**, і **відновлену форму, утворену елементом в більш низькому с.о. ( $Sn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ )**. Окиснена форма кожної окисно-відновної пари є окисником, а відновлена – відновником.

При роботі гальванічного елемента **електрохімічна система з більш високим значенням електродного потенціалу виступає як окисник, а з більш низьким – як відновник:**



$E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36\text{В}$  окисник,

$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77\text{В}$  відновник.

Електричний струм, що проходить по зовнішньому колу гальванічного елемента, може виконувати корисну роботу, яка залежить від швидкості проходження окисно-відновної реакції (концентрації, температури). Максимальна різниця потенціалів катода і анода є *електрорушійною силою* (е.р.с.,  $E$ ) гальванічного елемента:

$$E = \varphi_K - \varphi_A,$$

де  $E$  – електрорушійна сила;  $\varphi_K$ ,  $\varphi_A$  – потенціали катода і анода відповідно.

На цьому рівнянні засновані розрахунки, пов'язані з роботою гальванічних елементів. Електрорушійна сила позитивна ( $E > 0$ ), оскільки при проходженні окисно-відновної реакції в гальванічному елементі виконується корисна робота. Для розрахунків електродних потенціалів використовують формулу

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[O_K]}{[Відн.]}$$

Всі електроди ділять на 4 типи:

1. Електроди першого роду, оборотні відносно катіону чи аніону;
2. Електроди другого роду, оборотні відносно катіону та відносно аніону
3. Іонообмінні електроди.
4. Окисно-відновні електроди.

**Електроди першого роду.** Прикладом електроду першого роду, оборотного відносно катіону, може бути будь-який метал у розчині своєї солі:  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ , а також газові електроди:  $1/2\text{H}_2|\text{H}^+$ ,  $1/2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ .

Їх потенціал дорівнює:

$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a(\text{кат.}),$$

або:

$$E = E_0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg a(\text{ан.}),$$

де:  $a$  (кат.) і  $a$  (ан.) — активності катіону та аніону, моль/л, відповідно.

Електроди першого роду використовують як електроди визначення. Визначаючи потенціал такого електрода, можна розрахувати активність його іонів у розчині. Наприклад, вимірюючи концентрацію іонів  $H^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ , користуються водневим, срібним та мідним електродами.

**Електроди другого роду.** Це метал, покритий шаром своєї важкорозчинної солі, який знаходиться у насиченому розчині цієї солі в присутності електроліту з одноіменним аніоном. Наприклад, хлорсрібний 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 хлорсрібного електрода має знак “+” по відношенню до нормального водневого.

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

### 3) Мембранні електроди

Якщо напівпроникну мембрану помістити між двома розчинами різних концентрацій, то через деякий час по одну сторону мембрани виникає надлишок негативних іонів, а по іншу - позитивних. У такому випадку виникає електрохімічна різниця потенціалів, названа мембранним потенціалом.

До електродів з мембранним потенціалом відносяться *іоноселективні електроди* (ІСЕ), які залежно від електродного матеріалу бувають: скляними, твердо- і рідкофазними й т.д.

У цей час випускаються близько 30 типів іоноселективних електродів, за допомогою яких можна визначити більше 50 катіонів і аніонів, а також молекулярних сполук. Основою ІСЕ є напівпроникна мембрана, що володіє селективною іонною провідністю. З їх допомогою можна визначити вміст  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  і інших іонів. Іонометрія має переваги в порівнянні з іншими методами:

**4) Назва окисно-відновних електродів (редокс-електродів)** походить від reduction – відновлення або oxidation – окиснення.

Окисно-відновні електроди - це електроди, що складаються з інертного металу (як правило Pt, Au) занурених у розчин, що містить окислену й відновлену форми однієї речовини.

Схема:  $\text{Pt} \left| \frac{\text{ox}}{\text{red}} \right.$ , наприклад  $\text{Pt} \left| \frac{\text{Fe}^{3+} \text{ (окисна форма)}}{\text{Fe}^{2+} \text{ (відновна форма)}} \right.$

Інертний метал в цьому випадку виконує роль переносника електронів.

Потенціал такого електроду розраховується за рівнянням Нернста-Петерса:

$$e_{\text{ox/red}} = e_{\text{ox/red}}^0 + 0.059/n \cdot \lg[\alpha_{\text{ox}}/\alpha_{\text{red}}]$$

$e_0$  – таблична величина, її фізичний зміст у тому, що це потенціал редокс-електрода, коли

$$\alpha_{\text{ox}} = \alpha_{\text{red}}$$

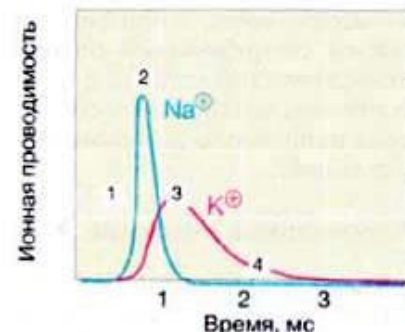
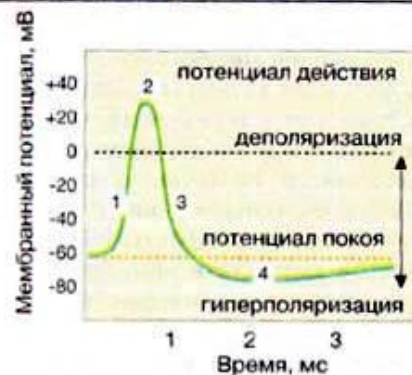
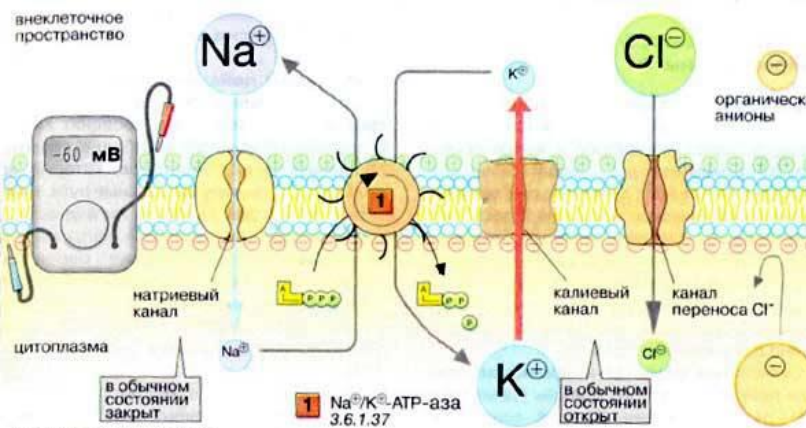
На межі між неоднаковими розчинами (різної природи або різних концентрацій) виникають стрибки потенціалу внаслідок різної швидкості дифузії катіона й аніона. Більш швидкі іони виявляються попереду менш рухливих. Утворюються наче дві хвилі різнозаряджених іонів. У результаті менш концентрований розчин здобуває потенціал зі знаком заряду “швидких” іонів, а більш концентрований — потенціал зі знаком заряду “повільних” іонів. На межі розділу розчинів виникає *дифузійний потенціал*, усереднюючий швидкості руху іонів, що відновлює електронейтральність розчину.

*Стрибок потенціалу на межі між неоднаковими за складом або за концентрацією розчинами називається дифузійним потенціалом.*

Дифузійні потенціали можуть виникати і у біологічних об'єктах наприклад, при ушкодженні оболонки клітин. При цьому порушується вибірковість їхньої проникності, і електроліти починають дифундувати в клітину або з неї, залежно від різниці концентрацій. В результаті дифузії електролітів виникає потенціал ушкодження, який може досягати 30—40 мілівольт. Причому ушкоджена тканина заряджається негативно стосовно неушкодженої.

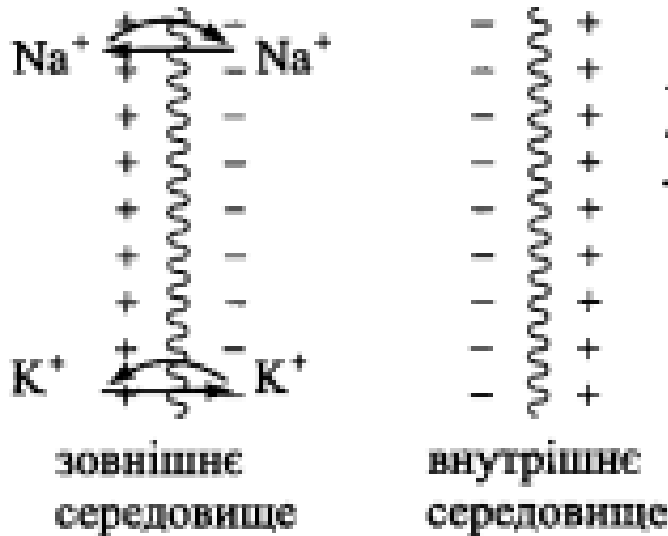
Всі реакції, що відбуваються у живому організмі, супроводжуються електрохімічними явищами, які можна розділити на дві групи: а) процеси, що супроводжуються переносом іонів без зміни їх заряду та утворенням трьох типів *біоелектричних потенціалів: дифузійних, мембранних та фазових*; б) процеси зумовлені міжмолекулярним переносом електронів, виникненням *окисно-відновних потенціалів* та утворенням енергії, необхідної для життєдіяльності організму.

Ці процеси відбуваються в органах, тканинах, клітинах. Клітина є гетерогенною багатофазною системою. Якщо в одній із фаз більш розчинними є катіони, а в іншій — аніони, то на межі фаз виникає подвійний електричний шар, який зумовлює появу *фазового потенціалу*. Клітина є комплексом біологічних мембран захисного та метаболічного призначення, які обмежують поверхню клітини та її ядра. Хімічний склад рідин поза клітиною та всередині клітини неоднаковий.





# Схема утворення мембранного потенціалу



*Біоелектропотенціали є показниками біологічної активності і визначаються різницею електричних потенціалів між двома точками живої тканини (клітини).*

Величина потенціалу спокою визначається за рівнянням Нернста:

$$E_{oc} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[K^+]_e}{[K^+]_i},$$

де:  $[K^+]_e$  та  $[K^+]_i$  — концентрації іонів  $K^+$  в середині та ззовні клі-

тини.

Величина потенціалу дії визначається за рівнянням Нернста:

$$E_{пл} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Na^+]_e}{[Na^+]_i},$$

Цікаво, що кожному биттю серця передує генерація значного потенціалу дії. Цей потенціал дії створює струм, який можна зареєструвати за допомогою електродів, розташованих на грудній клітці. Після підсилення сигнали реєструються самописцем чи осцилографом. Одержаний запис, що зветься *електрокардіограмою* (ЕКГ), має велике значення для діагностики захворювань серця.

Окисно-відновні процеси, що відбуваються в організмі, можна поділити на три типи:

1) безпосередній перенос електронів без участі атомів кисню та водню, наприклад, перенос електрона в цитохромах:



2) окисний, зумовлений участю атомів кисню та ферментів оксидаз, наприклад, окиснення альдегідної групи субстрату в кислоту:

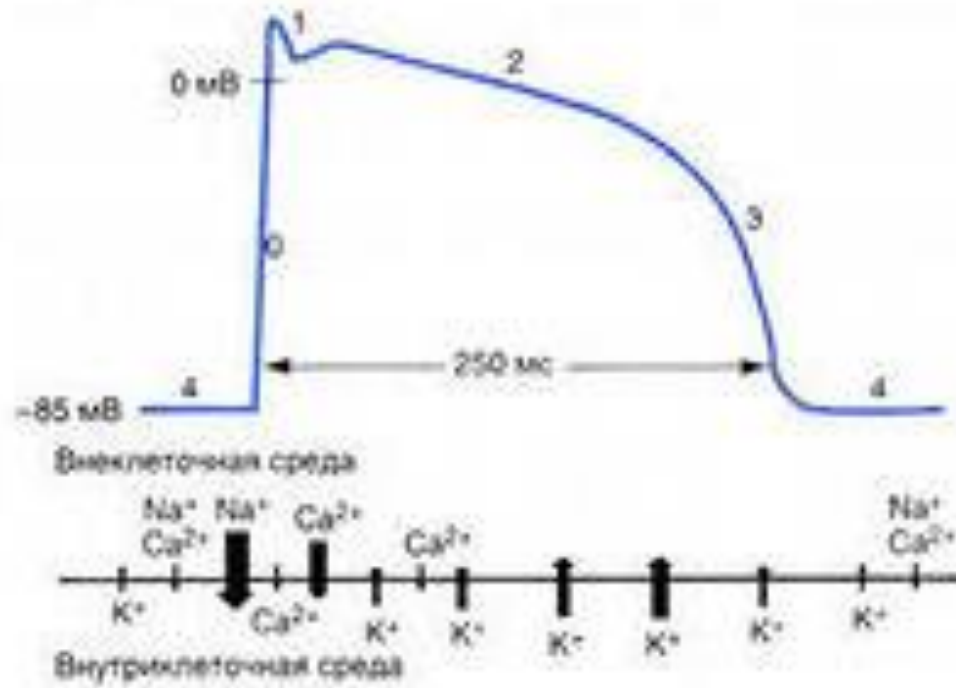
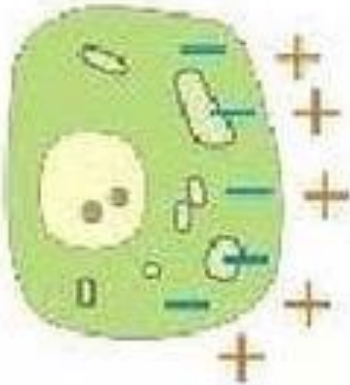


3)  $\text{H}^{+}$ -залежний, який відбувається у присутності ферментів дегідрогеназ (E) та коферментів (Co), які утворюють активований комплекс фермент — кофермент — субстрат (E — Co — S). Кофермент віднімає від субстрата електрони та катіони  $\text{H}^{+}$ , тобто окиснює його. В якості коферментів виступають нікотинамід — аденін — нуклеотид ( $\text{НАД}^{+}$ ), флавін — аденін — динуклеотид (ФАД) та убіхінон або кофермент Q:



## Мембранні потенціали клітин

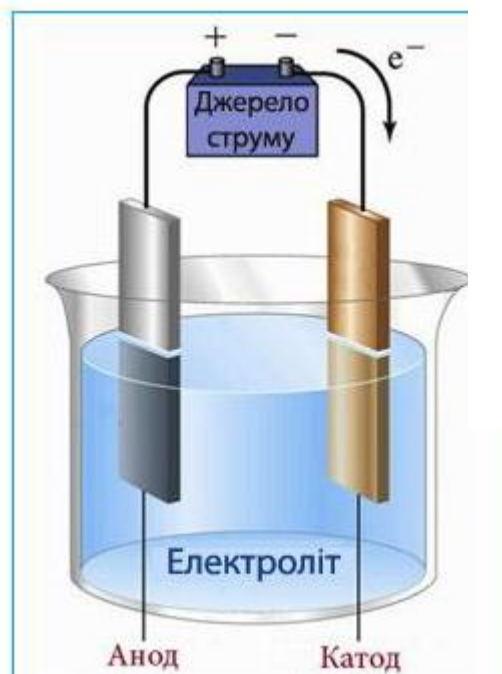
Потенціал пошкодження	30-40 мВ
Потенціал спокою	50-100 мВ
Потенціал дії	-75-45 мВ



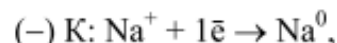
Іонні струми при потенціалі дії

**Електроліз** – це сукупність окисно-відновних процесів, які відбуваються у розчинах чи розплавах електролітів при пропусканні через них постійного електричного струму.

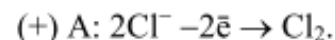
Електроліз, по суті, є процесом, зворотним роботі гальванічного елемента, напрямок якого змінюється під дією зовнішнього електричного струму. Як і в гальванічних елементах, під час електролізу *на катоді проходить процес відновлення, а на аноді – окиснення*, однак розподілення знаків заряду на електродах протилежне тому, що спостерігається у гальванічному елементі, тобто *катод заряджений негативно, а анод – позитивно*.



Як приклад розглянемо електроліз розплаву натрій хлориду. Під дією електричного поля катіони натрію  $\text{Na}^+$  рухаються до катода і приєднують електрони із зовнішнього ланцюгу:



а аніони хлору  $\text{Cl}^-$  переміщуються до позитивно зарядженого анода і віддають надлишкові електрони:



Сумарне рівняння електролізу розплаву натрій хлориду можна записати так:



Загальна схема електролізу

**Катодні процеси при електролізі** водних розчинів електролітів  
порядковуються певним *правилам розрядки*.

1. За наявності у розчині катіонів металів, що стоять на початку ряду напруг і мають значення електродних потенціалів набагато менші, ніж значення водневого електрода в нейтральному середовищі при  $\text{pH}=7$  ( $\varepsilon < -0,413 \text{ В}$ ), на катоді виділяється тільки водень внаслідок відновлення води (із нейтральних або лужних розчинів):



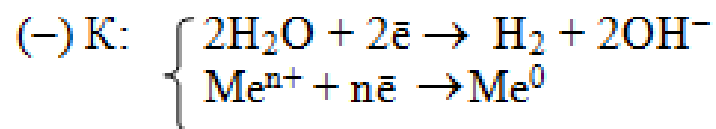
або іонів гідрогену (з кислого середовища):



2. Якщо катіон електроліту має більш додатний електродний потенціал, ніж  $-0,413 \text{ В}$  (приблизно від Sn до Au), то на катоді розряджаються тільки катіони металу:



3. Якщо потенціал металу близький до величини  $-0,413 \text{ В}$  (метали середньої частини ряду напруг, від Al, Ti до ~Ni), то на катоді можуть одночасно відновлюватися і молекули води, і катіони металу:



*За наявності в електроліті кількох видів катіонів у першу чергу відновлюються ті, що мають більш додатне значення електродного потенціалу.*

**Анодні процеси при електролізі** водних розчинів електролітів визначаються у першу чергу матеріалом анода і природою аніона.

I. Залежно від хімічного складу матеріалу аноди поділяють на дві групи:

- **інертні**, або **нерозчинні аноди** (графіт, Au, Pt, Ir, Ta), які не піддаються окисненню під час електролізу. *Інертні аноди* не беруть участі в електрохімічних процесах завдяки хімічній стійкості щодо розчину електроліту та продуктів електролізу, тому їх найчастіше використовують для електролізу солей тих металів, що розміщуються від початку ряду напруг до Al включно;
- **активні**, або **розчинні аноди**, що окислюються у ході електролізу. У випадку *розчинних анодів спостерігається розчинення металу, з якого виготовлений анод, якщо його стандартний електродний потенціал менший, ніж*

*стандартний електродний потенціал кисневого електроду (+1,229 В), наприклад: Cu, Ag, Ni, Sn, Zn. При електролізі з розчинним анодом матеріал аноду розчиняється внаслідок окиснення*



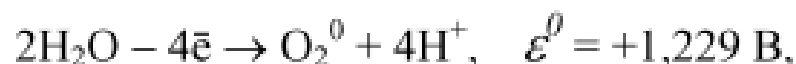
і переходить у розчин у вигляді катіонів, які переміщуються до катода, а потім відновлюються та осідають на ньому. Для запобігання забрудненню електроліту сторонніми іонами при електролізі з розчинним анодом використовують розчин з однойменним катіоном, наприклад, для срібного анода застосовують розчин  $\text{AgNO}_3$ .

2. Залежно від природи аніона на інертних електродах при електролізі можуть протікати різні процеси:

- Якщо у розчині присутні аніони безоксигенових кислот ( $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , за винятком  $F^-$ ), то відбувається їх окиснення:



- За наявності в електроліті оксигеновмісних аніонів ( $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$  та ін.) та іонів фтору  $F^-$  у кислому та нейтральному середовищах розряджаються молекули води:



а у лужному середовищі – гідроксильні йони:



*Якщо розчин чи розплав електроліту містить декілька видів аніонів, то у першу чергу окислюються ті, що мають менше значення електродного потенціалу.*

*У випадку розчинних анодів відбувається розчинення металу, з якого виготовлений анод, якщо його стандартний електродний потенціал менше, ніж стандартний електродний потенціал кисневого електрода (+1,229 В).*

Електрохімічні процеси, що відбуваються під час електролізу, кількісно описуються законами Фарадея.

**Перший закон Фарадея:** Маса речовини  $m$ , яка піддається електрохімічному перетворенню на електроді, пропорційна кількості електрики  $q$ , що проходить через електроліт, і не залежить від інших чинників:

$$m = A_e \cdot q, \quad (11.14)$$

де  $A_e$  – електрохімічна еквівалентна маса, яка визначається масою речовини, виділеною на електроді при проходженні через нього 1 Кл електрики:

$$A_e = \frac{m}{q} \quad (11.15)$$

Однак електрохімічну еквівалентну масу зручніше розглядати як відношення еквівалентної маси  $m_{\text{екв}}$  до сталої Фарадея  $F$ :

$$A_e = \frac{m_{\text{екв}}}{F} = \frac{M}{zF} \quad (11.16)$$

**Стала Фарадея** має такий фізичний зміст:  $F$  характеризує заряд одного еквівалента речовини, яка піддається електрохімічному перетворенню. Це стає зрозумілим виходячи з того, що один моль еквівалентів речовини несе  $6,022 \cdot 10^{23}$  елементарних зарядів (стала Авогадро), а елементарний заряд дорівнює  $1,6022 \cdot 10^{-19}$  Кл. Звідси стала Фарадея:

$$F = N_A \cdot e = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} = 96485 \text{ Кл/моль} \approx 96500 \text{ Кл/моль}.$$

Кількість електрики  $q$  (Кл) дорівнює добутку сили струму  $I$  (А) на тривалість електролізу  $\tau$  (с), тому **перший закон Фарадея** можна записати у вигляді

$$m = A_e \cdot I \cdot \tau \quad (11.17)$$



або з урахуванням (11.16):

$$m = \frac{m_{\text{екв}} \cdot I \cdot \tau}{F}$$

**Другий закон Фарадея:** Маси речовин, що виділяються на електродах під дією однакової кількості електрики, пропорційні еквівалентним масам цих речовин:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{\text{екв.1}}}{m_{\text{екв.2}}}, \quad \text{якщо } q_1 = q_2. \quad (11.22)$$

Із другого закону Фарадея випливає, що у послідовно підключених електролізерах ( $I = \text{const}$ ,  $\tau = \text{const}$ ) маси речовин, що утворюються на електродах, прямо пропорційні їх хімічним еквівалентам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2} \quad (11.23)$$

Отже, при електролізі на катоді та на аноді електрохімічному перетворенню піддаються однакові кількості еквівалентів за умови однакової кількості електрики:

$$n_{\text{екв1}} = n_{\text{екв2}}, \quad \text{якщо } q_1 = q_2. \quad (11.24)$$

При проходженні електричного струму через електрохімічний ланцюг значення електродних потенціалів відрізняються від рівноважних, теоретично розрахованих величин, що зумовлюється явищем поляризації електродів внаслідок перебігу електрохімічних процесів. Причому анодна поляризація відхиляє електродний потенціал у бік більших значень, а катодна – у бік менших значень. Існує декілька видів поляризації: концентраційна, хімічна, газова, електрохімічна (перенапруга).