

Окисно-відновні (ОВ) процеси

ОВ реакції

Існує надзвичайно важливий клас хімічних реакцій, що називаються *окисно-відновними*. Вони дуже розповсюджені і в живій природі, і в практичній діяльності людини. Вся енергія на підтримку діяльності живого організму береться саме з таких реакцій. Бродіння, гниття, дихання – це все окисно-відновні процеси. А крім того – це практично вся металургія та хімічні технології.

Чому ці реакції так називаються – окисно-відновні? Щось тут пов'язано з киснем, скажете ви. Історично, ви будете праві – колись під окисненням розуміли виключно взаємодію речовини з киснем. Наприклад, ртуть при помірному нагріванні приєднує кисень – окислюється – утворюючи червоний оксид ртуті (II):



В цьому процесі електрони від атомів ртуті переходять на атоми кисню, утворюючи позитивно заряджені іони ртуті та негативно заряджені – кисню.

При нагріванні вище 400°C оксид ртуті відщеплює кисень і утворюються вихідні речовини:



Такий обернений процес назвали відновленням. Як бачимо, іони ртуті тут забирають свої електрони від кисню назад.

З часом поняття окиснення і відновлення еволюціонували. Терміни залишилися, а їх сучасний зміст такий:

- **окиснення** - це віддача атомами електронів;
- **відновлення** - це прийняття атомами електронів.

А точне визначення таке:

Окисно-відновною називається реакція, яка супроводжується переходом електронів від одних атомів до інших, що приводить до зміни ступеня окиснення атомів реагуючих речовин.

Це власне і є електронна теорія окисно-відновних реакцій. Як бачимо, в основі її закладено поняття про ступінь окиснення та його зміну в реакції.

Ви вже маєте знати, що таке *ступінь окиснення* атомів. Хто забув - нагадаю:

Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в сполучі, розрахований з допущення, що всі його зв'язки є чисто іонними.

Ми знаємо, що чисто іонні зв'язки – це деяка ідеалізація, тому, що в дійсності кожен зв'язок характеризується тільки певним ступенем іонності. Наприклад, в молекулі хлористого водню $\overset{+\delta}{\text{H}}-\overset{-\delta}{\text{Cl}}$ зв'язок полярний ковалентний. Електронна пара зміщена в бік атома хлору, тому на ньому виникає негативний заряд, і відповідно, такий же позитивний заряд – на атомі водню. За абсолютним значенням ці заряди значно менші від одиниці елементарного заряду. Ми тут поступаємо таким чином: умовно зміщуємо електронну пару до хлору і приписуємо йому ступінь окиснення -1 , а водню $+1$. Отже, для розрахунку ступеня окиснення треба **умовно всі валентні електрони змістити до більш електронегативних атомів.**

Таким чином, хоча ступінь окиснення є поняттям дещо умовним, проте ним широко користуються, тому що воно є дуже корисним і зручним для класифікації речовин і для складання рівнянь реакцій.

Ступінь окиснення треба вміти розрахувати. Для цього слід запам'ятати кілька простих правил:

- 1) Атоми простих речовин мають ст.о., що дорівнює нулю (O_2 , N_2 , Cl_2 , O_3 тощо).
- 2) Алгебраїчна сума ст.о атомів у нейтральній молекулі дорівнює нулю. Алгебраїчна сума ст.о атомів у комплексному іоні дорівнює його заряду.



- 3) Ступені окиснення катіонів лужних металів (Li, Na, K, Rb, Cs) завжди +1, лужноземельних (Mg, Ca, Ba, Sr) завжди +2, алюмінію +3.
- 4) Ступінь окиснення іонів металів завжди додатній.
- 5) Фтор у всіх сполуках має ст.о -1.
- 6) Кисень у всіх сполуках має ст.о -2, за винятком сполук з фтором і перекисних сполук.

Користуючись цими правилами, можна розрахувати ст.. окиснення атомів елементу у сполуці, якщо він невідомий.

Приклади:



Таким чином, вміючи визначати ступінь окиснення атомів елементів у сполуках, ми можемо переходити до складання рівнянь окисно-відновних реакцій. Але перед цим запам'ятаємо ще деякі визначення.

В ОВ реакції один із елементів віддає електрони, а інший приймає. В хімічних системах вільні електрони практично завжди відсутні. Тому ці процеси ідуть одночасно – один віддає, інший приймає.

*Елемент, атоми якого віддають електрони, називається **відновником**. Сам відновник окислюється, тобто, підвищує свій ст.. окиснення.*

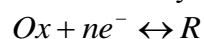
*Елемент, атоми якого приймають електрони, називається **окисником**. Сам окисник відновлюється, тобто, знижує свій ст.. окиснення.*

Отже, будь-яка ОВ реакція складається з

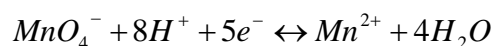
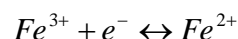
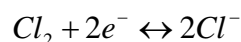
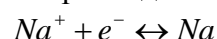
- а) окиснення відновника;
- б) відновлення окисника

тобто, з двох напівреакцій. Вміти записувати такі напівреакції дуже корисно при складанні рівнянь ОВ реакцій і для аналізу можливості чи напрямку протікання ОВ реакцій.

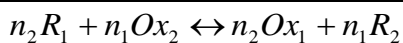
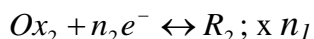
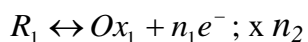
В загальному випадку напівреакція записується так:



Наприклад:



Кожна ОВ реакція складається як мінімум з двох напівреакцій. Щоб записати рівняння в цілому, треба записати дві напівреакції – одну в прямому, іншу в оберненому напрямку – порівняти кількість електронів і скласти.



Таким чином ми можемо складати рівняння реакцій, урівнюючи коефіцієнти з урахуванням кількості електронів у напівреакціях. Формально це досить просто. Але ж треба іще знати, як насправді буде йти реакція. Ну, наприклад, якщо ми будемо відновлювати перманганат калію $KMnO_4$ сульфідом калію K_2SO_3 , то ми повинні знати дві речі: 1) на скільки зменшиться ступінь окиснення марганцю і що з нього утвориться; 2) на скільки збільшиться ступінь окиснення сірки і що утвориться. Для відповіді на подібні питання вже потрібно знати власне хімію, тому, що ніякі формальні правила тут не допоможуть.

Тому коротко розглянемо деякі важливі окисники і відновники.

Окисниками є:

- вільні неметали (F_2, O_2, S), що відновлюються до іонів (F^-, O^{2-}, S^{2-})
- Катіони, в яких ступінь окиснення атомів є максимально можливим
- Складні іони та молекули, в яких центральний атом має високий або максимально високий ступінь окиснення ($MnO_4^-, CrO_4^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-}$)

Грубо кажучи, окисниками будуть виступати атоми тих елементів у сполуках, які вже самі окислені так, що далі їм окислятися вже практично нема куди – вони переважно схильні до відновлення.

І навпаки, якщо атоми елементів дуже відновлені, так що їм далі відновитися важко і вони переважно схильні лише окиснюватися, то це будуть типові **відновники**.

Такими є:

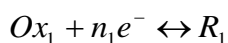
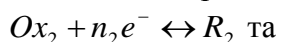
- Вільні метали, а з неметалів – водень і вуглець.
- Іони, в яких ступінь окиснення є низьким чи найнижчим можливим (S^{2-}, H, Sn^{2+})
- Складні іони чи молекули, в яких центральний атом має низький або найнижчий можливий ступінь окиснення ($NH_3, H_2S, SO_2, CO, VO^+$)

З наведеної класифікації випливає, що деякі речовини можуть бути *тільки окисниками*, інші – *тільки відновниками*, а решта – і тими, і іншими, в залежності від умов. Для перших 2 груп використовують терміни *безумовний окисник* та відповідно, *безумовний відновник*. Зрозуміло, що в безумовному окиснику атоми елемента знаходяться в максимально можливих ступенях окиснення (не можуть їх збільшити), а в безумовному відновнику – в мінімально можливих ступенях окиснення (не можуть їх зменшити). Приклади безумовних окисників – фтор, сполуки семивалентного марганцю, 6-валентного хрому та інші. До безумовних відновників належать активні метали, сполуки сірки в ступені окиснення -2 , азоту в ст.ок. -3 та інші.

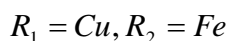
Повернемося до загального рівняння ОВ реакції



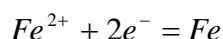
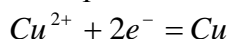
яке ми вивели з двох рівнянь напівреакцій



Як бачимо, і справа і зліва стоїть і окисник, і відновник. Для прикладу, нехай $Ox_1 = Cu^{2+}$, $Ox_2 = Fe^{2+}$

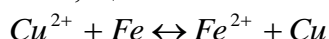


Напівреакції тоді запишуться як:



Іноді ці напівреакції записують скорочено: Cu^{2+}/Cu та Fe^{2+}/Fe (в загальному випадку O/R) – з одного боку окислена форма речовини, з іншого – відновлена. Таке сполучення називається *окисно-відновна пара* (або *редокс-пара*).

Ясно, що ми можемо скомбінувати дві таких пари по різному:



або в зворотному напрямку. Отже, виникає питання: в якому напрямку в дійсності піде реакція – залізо буде витіснити мідь з розчину її солі чи навпаки, мідь буде витіснити залізо з розчину його солі. В загальному випадку питання формулюється так – в якому напрямку піде реакція, складена з компонентів двох редокс-пар?

В загальному ж випадку відповідь така – реакція піде зліва направо тоді, коли зміна енергії Гіббса реакції в цілому буде негативною. Це загальний термодинамічний закон. Треба знати, як його застосувати до окисно-відновних реакцій.

А робиться це таким чином. Існують довідкові таблиці, звідки можна визначити зміну енергії Гіббса для кожної напівреакції, а потім з цих величин простою арифметикою визначити зміну енергії Гіббса для цілої реакції.

Точніше, в таблицях приводяться не енергії Гіббса, а пропорційні їм величини, що називаються стандартними окисно-відновними потенціалами:

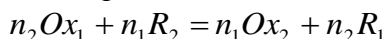
$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}, \text{ де } F = 96500 \text{ Кл/моль} - \text{число Фарадея}$$

У вас виникає питання – з'явилися в таблицях? Вони одержані вимірюванням електродних потенціалів, про які ми поговоримо трохи пізніше. А зараз поки що розберемо, як ми можемо ними користуватися.

Записуємо дві напівреакції

$$\left\{ \begin{array}{l} Ox_1 + n_1 e^- = R_1; \quad E_1^0 = -\frac{\Delta G_1^0}{n_1 F}; \Delta G_1^0 = -n_1 F E_1^0 \\ Ox_2 + n_2 e^- = R_2; \quad E_2^0 = -\frac{\Delta G_2^0}{n_2 F}; \Delta G_2^0 = -n_2 F E_2^0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \times n_2 \\ \times n_1 \end{array}$$

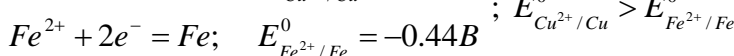
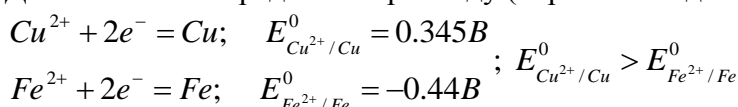
Від 1-ї реакції віднімаємо 2-гу і рахуємо загальну зміну енергії Гіббса:



$$\Delta G^0 = n_2 \Delta G_1^0 - n_1 \Delta G_2^0 = -n_1 n_2 F E_1^0 + n_1 n_2 F E_2^0 = -n_1 n_2 F (E_1^0 - E_2^0)$$

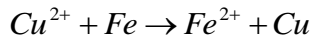
Отже, зміна енергії Гіббса від'ємна, якщо $E_1^0 > E_2^0$. Реакція піде в напрямку утворення пари з меншим окисно-відновним потенціалом. Або: реакція піде зліва направо, коли в лівій частині рівняння стоїть окисник з більшим окисно-відновним потенціалом.

Для нашого попереднього прикладу (пари іони міді/мідь та іони заліза/залізо) маємо:



Значить, пара іони міді/мідь має сильніші окислювальні властивості, ніж пара іони заліза (II)/залізо. Часто кажуть простіше: іони міді є більш сильним окисником, ніж іони заліза.

Отже, реакція піде в сторону утворення металічної міді і окиснення заліза:

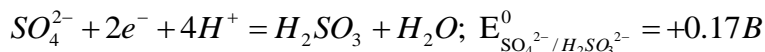


А тепер розглянемо більш складний випадок. Нехай це буде взаємодія розчину перманганату калію $KMnO_4$ з розчином сульфїту натрію Na_2SO_3 .

Сульфїт має в своєму складі сірку в ступені окиснення +4, що може окислитися до +6 – або і відновитися до нижчих ступенів окиснення. Тобто, це не є безумовний окисник чи відновник – поведінка залежить від того, з ким він зустрінеться. А зустрінеться він з перманганатом, де ступінь окиснення мангану +7 – більше нікуди. Тому він є безумовним окисником. Значить, для сульфїту залишається лише можливість окислитися. Відповідне рівняння редокс-пари тут вже буде складніше, тому, що в рівняння будуть входити ще й іони водню чи гідроксилу:

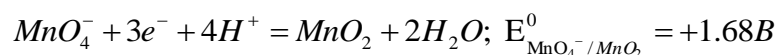
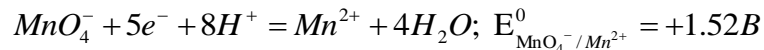


або



Тут вже очевидно, що окислювальні властивості цієї пари залежать від кислотності середовища.

Для відновлення перманганату ми можемо написати кілька напівреакцій, тому, що для мангану характерні кілька можливих ступенів окиснення:



Для кожної з цих напівреакцій потенціал більший від потенціалу пари сульфат/сульфїт. Тому виникає питання – як же в дійсності піде реакція? Чи можна це передбачити априорі, без проведення експерименту?

А зараз ми перейдемо до іншого підрозділу нашої теми, який ми назвемо:

Елементи електрохімії

Почнемо з того, що вам вже відомо, і ще раз запишемо вираз для першого закону термодинаміки:

$$Q = \Delta U + A,$$

або $\delta Q = dU + \delta A$

Спочатку ми розглядали системи, де вся зміна внутрішньої енергії давала лише роботу розширення pdV і тепловий ефект.

Потім ми вивчали 2-й закон термодинаміки і ввели функцію, що називалася вільна енергія Гіббса $G = H - TS$. Зміна енергії Гіббса в оборотному процесі визначає *максимальну корисну роботу цього процесу*, якщо він протікає при постійному тиску і температурі:

$$\delta A = pdV + \delta A_{\max} - \text{робота};$$

$$TdS = dU + pdV + \delta A_{\max} = dH + \delta A_{\max}$$

$$-\delta A_{\max} = dH - TdS = d(H - TS) = dG$$

Таким чином, можна провести реакцію так, щоб зміна енергії Гіббса системи перетворювалася у корисну роботу. Найбільш важливим є випадок, коли ця корисна робота є електричною:

$$A_{\max} = E\Delta q = -\Delta G$$

Отже, ми в принципі могли б організувати якусь хімічну реакцію таким чином, щоб її протікання супроводжувалося походженням через систему якогось електричного заряду Δq за рахунок зменшення енергії Гіббса системи.

Тут виникає два запитання:

- 1) яка це може бути реакція;
- 2) як вона має бути проведена, щоб її енергія не лише розсіялася у вигляді тепла, але й виконала електричну роботу.

Почнемо з першого.

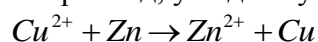
Ясно, що це не може бути будь-яка реакція. Наприклад, реакція обміну типу $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{NaCl}$

протікає самочинно зліва направо, енергія Гіббса зменшується – але як ми можемо перетворити це зменшення у електричну роботу? Ніяк, тому, що електрони тут міцно зв'язані з тими самими атомами і взяти тут якийсь електричний заряд, щоб він виконав електричну роботу, нема звідки. Процес тут повністю необоротний, вся енергія цієї реакції перетворюється в теплоту:

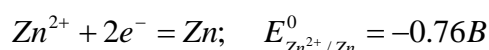
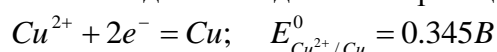
$$Q = \Delta H; A' = 0$$

Висновок такий – реакції, що в принципі можуть бути використані для одержання електричної роботи, повинні супроводжуватися обміном зарядами між учасниками. А це є **окисно-відновні реакції**, які ми і розглядаємо.

Наприклад, у водному розчині протікає реакція



Вона складається з двох напівреакцій:



Зміна енергії Гіббса цієї реакції, як ми вже визначили

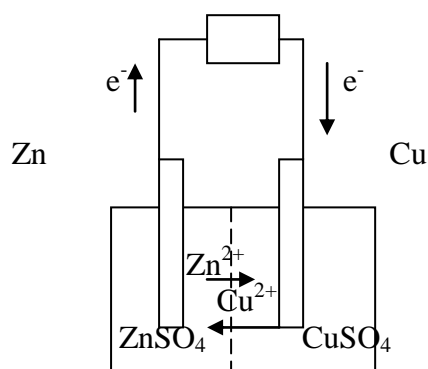
$$-\Delta G^0 = nF(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0) = 2 * 96500(0.345 + 0.76) = 213265 \text{Дж} = 0,06 \text{кВт} * \text{год}$$

Оце скільки електричної енергії ми могли б добути з цієї реакції, якби витратилось, відповідно, по 1 моллю іонів міді і металічного цинку.

Залишилось дати відповідь на 2-ге запитання – як же цю реакцію організувати, щоб добути з неї електроенергію? Ясно, що коли ми вставимо у розчин солі міді цинковий дріт чи пластинку, то електрони безпосередньо від поверхневих атомів цинку передадуться іонам міді, ніякий струм через систему не потече і ніякої енергії ми не одержимо – крім теплової, від якої жодної користі нема.

Щоб одержати електричну роботу, треба напівреакції окиснення і відновлення *розділити в просторі* – Так, щоб електрони відновника віддавались назовні, а потім поступали до окисника також ззовні – а **не** при їх безпосередньому контакті.

Наприклад, так:



Зліва йде окиснення цинку, справа – відновлення іонів міді, а електрони від відновника до окисника поступають не безпосередньо, а через зовнішнє коло. Там ці електрони можуть виконувати якусь електричну роботу.

Така система, де окиснення і відновлення розділені у просторі, називається *електрохімічною* системою. В електрохімічній системі енергія окисно-відновної хімічної реакції перетворюється у електричну енергію – або навпаки.

Як бачимо, електрохімічна система складається як мінімум з двох частин, що називаються *електродами*. Вони з'єднані між собою іонним провідником – електролітом. Строго кажучи, електрод включає в себе метал (електронний провідник) і електроліт також. Іноді під електродом розуміють лише шматок металу, що занурений в електроліт – це не зовсім точно.

Електрохімічні системи поділяються на 2 великих типи:

- I. Якщо в системі протікає самочинний процес і енергія реакції перетворюється в електричну, то це є *гальванічний елемент*.

На малюнку зображений елемент $(-)Zn | ZnSO_4, H_2O : CuSO_4, H_2O | Cu(+)$.

При замиканні зовнішнього кола протікає самочинний процес окиснення цинку іонами міді, ця реакція дає струм у зовнішнє коло, де цей струм може виконати якусь роботу.

- II. Якщо в системі протікає несамочинний процес за рахунок підведення електричної енергії ззовні, то це є *електролізер*.

Наприклад, іони цинку самі по собі ніколи окислювати мідь не будуть, але в електрохімічній системі, яку ми зображували, така реакція можлива. Для цього потрібно прикласти якусь різницю потенціалів, що більша, ніж різниця окисно-відновних потенціалів напівреакцій. Тоді електрони будуть “накачуватися” до цинкового електроду і відновлювати іони цинку, а від міді ці електрони будуть “силоміць” відбиратися – мідь буде окиснюватися. Такий процес, коли електрична енергія перетворюється в хімічну, називається *електролізом*.

Обидва типи систем мають величезне значення і широко застосовуються.

Гальванічні елементи – в народі “батареї” – виробляються в багатомільйонних кількостях для живлення різних електронних і електричних пристроїв. Електроліз дуже широко використовується в промисловості для добування металів, одержання хімічних сполук, нанесення покриттів.

Незалежно від того, електролізер це чи гальванічний елемент, електроди електрохімічної системи мають свої назви:

Катод – електрод, на якому проходить реакція *відновлення*. Електрони на цю реакцію завжди поступають із зовнішнього кола.

Анод – електрод, на якому проходить реакція *окиснення*. Анод завжди віддає електрони в зовнішнє коло.

Тепер відносно знаків. Якщо ви візьмете вольтметр і поміряєте різницю потенціалів на клеммах елемента Даніеля (мідно-цинкового), то на цинковому електроді завжди буде “-“, а на мідному “+”. Цинковий електрод при роботі цього елемента – це анод, тому, що цинк окислюється. Мідний електрод – катод, тому, що іони міді відновлюються. Отже, в гальванічному елементі анод має знак “-“, а катод “+”.

Тепер якщо ми ззовні прикладемо різницю потенціалів так, щоб електрони пішли в зворотному напрямку (від міді до цинку), то знаки електродів не поміняються, але вже на цинку буде йти відновлення (катод), а на міді окиснення (анод).

Не плутайте! В технічних приладах – наприклад, у вакуумній лампі – катод визначають як негативний електрод, а анод – як позитивний. В електрохімічних системах це буде справедливо для електролізера, а для гальванічного елемента – навпаки! Щоб уникнути непорозумінь, ви повинні чітко запам’ятати:

Анод – окиснення

Катод – відновлення.

Отже, сполучивши два електроди, ми одержуємо гальванічний елемент або електролізер – в загальному випадку, електрохімічну систему чи електрохімічне коло. На його клеммах при розімкненому зовнішньому колі з’являється електрична напруга, що називається *електрорушійною силою* елемента. Окремим електродам приписується значення окисно-відновних потенціалів напівреакцій, а їх різниця і буде дорівнювати *e.p.c.* Її значення визначається величиною енергії Гіббса реакції, що протікає в елементі, аналогічно тому, як ми це писали для потенціалу редокс-пари:

$$E_{PC} = - \frac{\Delta G}{nF}$$

Про запис схеми елемента і про знаки.

Схема елемента записується так: електрод зліва, вертикальна риска, далі розчин, в якому вказують компоненти, що визначають потенціал електрода. Справа все так само записується у зворотному порядку, а розчини електродів відділяються один від одного або подвійною вертикальною рисою //, або вертикальною пунктирною лінією. В першому випадку це є так званий електролітичний ключ, він означає, що система влаштована так, що на межі сполучення двох розчинів скачка потенціалу немає. Є такі конструкції, що дозволяють це зробити. Пунктирна ж риска означає, що потрібно враховувати і так званий потенціал дифузії. Ми його враховувати не будемо.



Тоді знак *e.p.c.* елемента визначиться із співвідношення $-nF(E_{np} - E_{лів}) = \Delta G$. Якщо при замиканні кола реакція протікає в такому напрямку, що зліва проходить окиснення, а справа – відновлення), то тоді умовились, що *e.p.c.* має знак “+”.

Отже,

$$e.p.c. = E_{прав} - E_{лів} = E_{кат} - E_{анода}$$

В нашому прикладі мідно-цинкового елемента $e.p.c. = E_{прав} - E_{лів} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} = 0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ В}$, якщо зліва цинковий електрод. Цьому відповідає напрямок протікання процесу $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$. Він є самочинним, $\Delta G < 0$, тому *EPC* має знак +. Така угода щодо знаків була прийнята в 1953 році на спеціальному з’їзді електрохіміків у Стокгольмі. Так вона і називається – Стокгольмська конвенція. Вона є загальноприйнятою *серед електрохіміків*.

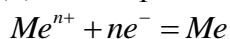
А от в підручниках з загальної хімії користуються більш старими правилами відносно запису схеми елемента. А саме, *EPC* елемента вважається завжди позитивною, і відповідно, схема записується так, щоб зліва завжди був мінус, а справа +. В такому випадку, при замиканні зовнішнього кола, на лівому електроді завжди проходить окиснення (він є анодом), а на правому – відновлення (катод). Можливо, в цьому є своя логіка, але я вважаю такий підхід незручним, і не тільки я – адже електрохіміки від нього відмовилися 50 років тому. Справа тут у визначенні потенціалів окремих електродів, про які ми і поговоримо.

Потенціалам окремих електродів приписуються ті ж значення, що і потенціали окремих напівреакцій, що на них проходять:

$$O + ne^- = R \quad E_{O/R} = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]}$$

Це рівняння, що зв'язує потенціал електрода з концентрацією окисника і відновника, називається **рівняння Нернста**.

Для електрода метал – іони металу, де напівреакція записується

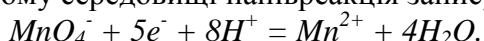


рівняння Нернста має вигляд

$$E_{Me^{+}/Me} = E_{Me^{+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[Me^{+}], \text{ або, більш точно, під логарифмом має бути не концентрація, а активність іонів металу}$$

$$E_{Me^{+}/Me} = E_{Me^{+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{+}}$$

Для більш складного випадку окисно-відновної пари рівняння Нернста також трохи ускладниться – до нього увійдуть концентрації (активності) і інших речовин, що беруть участь у половинці окисно-відновної реакції. Наприклад, для відновлення іону перманганату в кислому середовищі напівреакція записується так (ми її писали на семінарі):



Відповідно, всі розчинні учасники цього процесу, крім води, повинні фігурувати в рівнянні Нернста.

$$E_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^{-}][H^{+}]^8}{[Mn^{2+}]}$$

В таких випадках вам зустрінеться задача визначення окисного потенціалу цієї чи подібної пари в залежності від рН середовища – а ви бачите, що цей потенціал від концентрації залежить. Це питання вирішується так:

$$E_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}} = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^{-}]}{[Mn^{2+}]} + \frac{8}{5} \frac{RT}{F} \ln[H^{+}] = E_1^0 - \frac{8}{5} * 0,059 pH$$

Звідси випливає, що потенціал пари MnO_4^{-}/Mn^{2+} зменшується зі зниженням кислотності середовища, а отже, перманганат є більш сильним окисником в кислих середовищах, ніж в нейтральних чи тим більше в лужних.

А тепер пригадаймо, як ми визначали стандартний потенціал окремої напівреакції, чи редокс-пари:



Фізично, це відповідає різниці потенціалів між точкою А всередині металу та точкою В всередині розчину його солі, в який цей метал занурений:

	А				В
		-		+	
		-		+	
Me		-		+	Розчин
		-		+	

Чому цей скачок потенціалу утворюється? Завдяки тому, що частина зарядів розділяється у просторі. Тобто, якщо ми зануримо метал у розчин його солі, то частина зарядів перейде з металу в розчин чи навпаки, і на поверхні металу утвориться так званий *подвійний електричний шар*. Це і призводить до виникнення різниці потенціалів $E_{абс} = \phi_A - \phi_B$. Це є так званий абсолютний потенціал електрода. Він пов'язаний зі зміною енергії Гіббса окремої напівреакції так, як ми це записали.

Але це **не ті** потенціали, які приводяться в довідникових таблицях. Чому? Тому, що абсолютний потенціал окремого електрода не може бути виміряний в принципі.

От тут, глянувши на картинку, дехто з вас, напевно, засумнівається. Хіба це не нагадує відомий вам з фізики електричний конденсатор?

А раз так, то які проблеми? Якщо заряд кожної обкладки цього конденсатора на одиницю поверхні за абсолютною величиною буде q , то між ними виникає скачок потенціалу $\Delta\varphi$. І якщо ви були хорошими учнями, то зараз могли б сказати, що знаючи заряд, можна запросто розрахувати цей скачок потенціалу. А саме:

$$\Delta\varphi = \frac{q}{C} = \frac{lq}{\varepsilon}, \text{ де } C - \text{ємність конденсатора на одиницю площі обкладки, яка дорівнює}$$

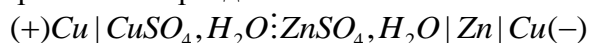
для плоского конденсатора $C = \frac{\varepsilon}{l}$, l – відстань між зарядами, ε - діелектрична проникність середовища.

В принципі, всі величини, що сюди входять, можуть бути виміряні чи визначені, і отже, ніякої проблеми абсолютного скачка потенціалу ніби не повинно бути.

Проблема, однак, в тому, що це *не весь* потенціал, а лише та його частина, що обумовлена *виключно електростатичними* силами.

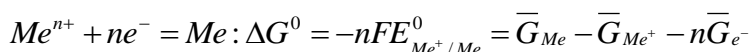
Щоб зрозуміти ці досить складні речі, потрібно згадати, що таке потенціал взагалі. А потенціал в даній точці простору, де є поле, визначається як робота, що затрачується при переміщенні одиничного позитивного заряду в дану точку з нескінченності. Тоді, відповідно, різниця потенціалів визначається як робота, що затрачується для перенесення одиничного позитивного заряду в точки А в точку В.

Але в електроді електрохімічної системи ми не можемо просто так перенести заряд з металу в електроліт чи навпаки – для цього буде необхідно провести ще й хімічне перетворення, що виражається половинкою окисно-відновної реакції. Тому в різницю потенціалів між двома точками *в різних фазах* входить як електростатична, так і хімічна частина. Реально ми можемо виміряти вольтметром тільки електростатичну частину – тобто, різницю потенціалів між двома точками однакоких фаз, де хімічна частина відсутня. От що ми вимірюємо насправді:



До вольтметра мають підходити провідники з *однакового* металу. Тоді ми маємо *правильно розімкнене* електрохімічне коло, і тільки для такого кола ми вимірюємо е.р.с. чи різницю потенціалів. *Окремий скачок потенціалу ми не можемо виміряти ні в якому мислимому чи реальному експерименті.*

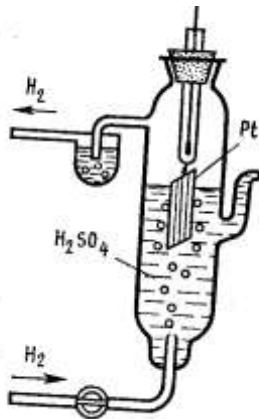
Не можемо ми цю величину і розрахувати теоретично. Ми могли б, звичайно, спробувати розрахувати зміну енергії Гіббса для реакції



Але величини, що сюди входять – енергії Гіббса окремих іонів у розчині та електронів у металі – *в принципі не можуть бути виміряні*. Розрахувати їх також практично неможливо. Тому виникає *проблема абсолютного потенціалу електрода*, що не розв'язана до цих пір.

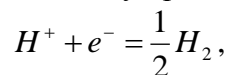
Для практики це не так важливо, тому, що ми завжди маємо справу з *різницею* потенціалів електродів, яку ми легко можемо виміряти експериментально – наприклад, склавши гальванічний елемент і помірявши напругу на клеммах. Тому домовились взяти якийсь один певний електрод і приписати йому потенціал “0”. Тоді цей стандартний вибраний електрод буде точкою відліку, а відносно нього будуть визначатися всі інші потенціали електродів.

За такий стандартний електрод вибрано *водневий* електрод порівняння.



Водневий електрод - це платиновий електрод з високорозвиненою поверхнею, занурений в розчин сірчаної кислоти. Цей платиновий електрод омивається воднем.

На ньому протікає електродна реакція



якій відповідає потенціал

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

В стандартному водневому електроді в якому активність іонів водню становить 1 моль/л, тобто, використовується приблизно 0,5М розчин сірчаної кислоти, а парціальний тиск водню становить 1 ат. За конвенцією, $E_{H^+/H_2}^0 = 0$.

Стандартні потенціали, що наведені в довідковій таблиці – це і є потенціали у водневій шкалі. Їх виміряли, склавши гальванічні елементи так, щоб зліва був стандартний водневий електрод, а справа досліджуваний електрод. Якщо, зокрема, розглядати потенціали метал – іони металу, то розмістивши їх у порядку зростання, одержуємо відомий вам ряд напруг, чи ряд активності металів. Чим лівіше стоїть метал у цьому ряду, тим він більш активний. Ті метали, що стоять в цьому ряду до водню, мають взаємодіяти з кислотами з виділенням водню.

Підведемо підсумок. З того, що ми розглянули, вам потрібно чітко знати:

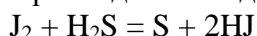
- 1) **Електрохімічна система** – така система, де процеси окиснення і відновлення розділені в просторі і протікають на окремих її частинах, що називаються **електродами**;
- 2) Різниця потенціалів між правим і лівим електродом при розімкненому колі – це **е.р.с.** системи. Вона визначається вільною **енергією Гіббса** окисно-відновної реакції, що протікає в системі. Е.р.с. системи може бути виміряна.
- 3) Абсолютне значення потенціалу електрода не може бути виміряне. Значення електродних потенціалів наводяться відносно **електроду порівняння**, потенціал якого прийнятий за нуль. У водних розчинах стандартним електродом порівняння є **водневий електрод**. Табличні значення стандартних електродних потенціалів наводяться у **водневій шкалі**, якщо не вказано щось інше.
- 4) Залежність електродного потенціалу від концентрацій учасників процесу задається **рівнянням Нернста**, яке ви повинні знати.

Уяснивши ці основні поняття, ви, по-перше, будете вміти розв'язувати задачі на напрямок перебігу окисно-відновних процесів, на протікання процесів в гальванічному елементі (знаходження реакцій на електродах, ЕРС, сумарна реакція в елементі, з якої

береться електрична енергія), на послідовність розряду іонів на електродах при електролізі і таке інше. По-друге, ви будете розуміти принципи роботи електрохімічних пристроїв, що зустрічаються в практичному житті.

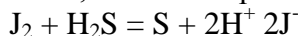
Розберемо деякі типові задачі, що вам зустрінуться, в тому числі і на екзамені.

Приклад 1. Чи піде самочинно реакція



Розв'язання:

Перш за все, запишемо реакції в іонному вигляді:



Шукаємо окисник і відновник, і записуємо відповідні напівреакції за їх участю:

Окисник (він відновлюється): $\text{J}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{J}^-$, $E^0_{\text{J}_2/\text{J}^-} = +0,54 \text{ V}$

Відновник (він окиснюється): $\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}$, $E^0_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = +0,14 \text{ V}$

Тепер, для того, щоб визначити, чи піде ця реакція, нам потрібно визначити зміну енергії Гіббса, і якщо вона виявиться негативною, то значить, вона піде самочинно так, як ми її написали. Для цього є дві рівноцінні можливості. По-перше, ми можемо одержати сумарну реакцію, просто віднявши верхню від нижньої, і тоді різниця потенціалів верхньої напівреакції (окиснення) і нижньої (відновлення) дає можливість зразу ж визначити енергію

Гіббса: $\frac{\Delta G}{2F} = -(E^0_{\text{J}_2/\text{J}^-} - E^0_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}) = -(0,54 - 0,14) = -0,4 < 0$, звідки робимо висновок, що

реакція протікає самочинно так, як ми її записали. Інший рівноцінний спосіб – уявимо, що реакція протікає в гальванічному елементі



і запишемо вираз для ЕРС цього елемента:

$$\text{ЕРС} = E_{\text{пр}} - E_{\text{лів}} = E^0_{\text{J}_2/\text{J}^-} - E^0_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = 0,54 - 0,14 = 0,4 \text{ V} > 0$$

В такому випадку, при замиканні зовнішнього кола, за нашою конвенцією, на лівому електроді йтиме процес окиснення $\text{H}_2\text{S} = \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, а справа – відновлення йоду. Тобто ми також прийшли до висновку, що записана реакція буде відбуватися самочинно.

Ці міркування вам, звичайно, треба знати, але не обов'язково кожен раз згадувати, коли перед вами завдання про напрямок перебігу ОВ реакції. Просто треба пам'ятати правило, яке з них випливає:

Сильнішим окисником є той, у якого окисно-відновний потенціал вищий. Щоб реакція самочинно протікала зліва направо, в лівій частині рівняння має бути сильніший окисник.

Схожими міркуваннями ми повинні користуватися, і коли розглядаємо не самочинний перебіг ОВ реакцій. А таке можливо тільки в електрохімічних системах, що називаються електролізери, сам же процес проведення цих реакцій називається електролізом. На катоді, що має в електролізері знак -, проходить відновлення, а на аноді – окиснення. Важливою є задача визначення, які процеси будуть в дійсності проходити на електродах, коли в системі є кілька речовин, які здатні відновлюватися на катоді чи окиснюватися на аноді. Ця задача також розв'язується за допомогою уявлень про відносну силу окисників і відновників, про яку також судять з величин стандартних ОВ потенціалів. Все – у відповідності до принципу мінімальних затрат енергії: спочатку протікають ті реакції, у яких зміна енергії Гіббса менша. Значить, на катоді першими будуть відновлюватися окисники, що утворюють пари з вищим стандартним потенціалом. На аноді ж, навпаки, першими будуть окислюватися відновники, що входять до пар з нижчим значенням потенціалу.

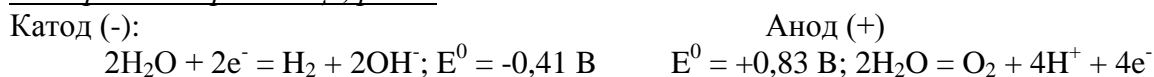
Чим вищий потенціал ОВ пари (чим більш він позитивний), тим сильніший окисник, і тим легше він буде відновлюватися на катоді. Чим нижчий (більш негативний) потенціал пари, тим сильніший відновник цієї пари, і тим легше він буде окислюватися на аноді.

Перш за все ви повинні орієнтуватися в перебігу електролізу у водних розчинах. А тут є вода, яка сама по собі може відновлюватися на катоді з виділенням водню, або окиснюватися на аноді з утворенням кисню. Ці реакції і їх потенціали треба знати, щоб правильно розписати процеси на електродах у водних розчинах. А вони залежать від рН середовища:

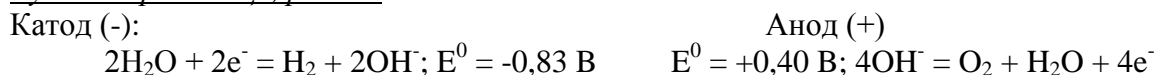
Кисле середовище, рН = 1:



Нейтральне середовище, рН=7



Лужне середовище, рН=14



Як бачимо, обидва потенціали знижуються при зростанні рН, а їх різниця залишається постійною 1,23В, що відповідає енергії Гіббса розкладу води

$$-\frac{\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}}{4F} = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = 1,23\text{В}$$

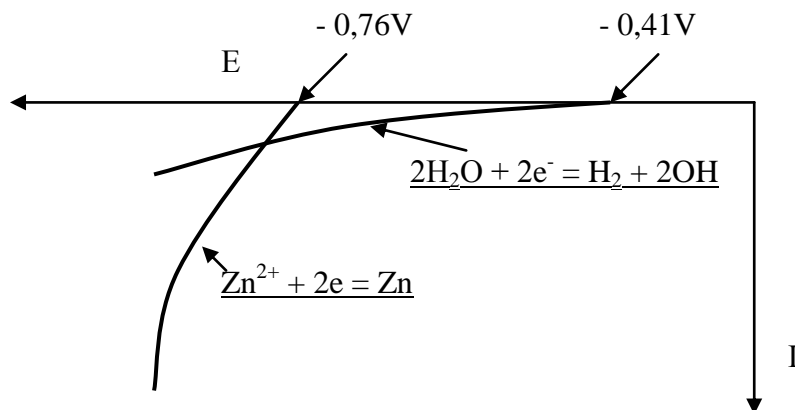
При аналізі перебігу процесів на електродах їх необхідно враховувати. Розглянемо це на конкретному прикладі.

Приклад 2. Електроліз розчину солей $\text{CuSO}_4 + \text{NiSO}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{NaCl}$, середовище нейтральне, електродний матеріал аноду участі в процесі не приймає (інертний).

Спочатку розглянемо, які тут є іони, розмістимо їх біля електродів і випишемо значення стандартних ОВ потенціалів:

Катод (-)	Анод (+)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}; E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}$	$2\text{SO}_4^{2-} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^-; E^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} = +2,01\text{В}$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}; E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25\text{В}$	$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-; E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36\text{В}$
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}; E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В}$	$E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +0,83 \text{ В}; 2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}; E^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71\text{В}$	$(\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-; E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В})$
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-; E^0 = -0,41\text{В}$	
$(\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{S} + 8\text{OH}^-; E^0_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}} = -0,2\text{В})$	

Звідси – порядок відновлення на катоді: іони міді → нікелю → цинку разом з воднем. Цей порядок, як бачимо, відповідає зменшенню окисного потенціалу, тобто, зменшенню сили окисника, що відновлюється на катоді. Відновлення іонів нікелю практично почнеться після того, як витратяться всі іони міді. А далі мав би виділятися тільки водень з води ($E^0 = -0,41\text{В}$). Водень дійсно буде виділятися, але основним процесом буде все ж відновлення іонів цинку. Це пояснюється *кінетичними утрудненнями* при виділенні водню, які приводять до явища, що називається *поляризація* електрода. Справа в тому, що при досягненні потенціалу, при якому певна електрохімічна реакція стає термодинамічно можливою, швидкість її не може бути як завгодно великою. Ця швидкість (якій відповідає певне значення струму) буде тим більшою, чим більший ми прикладемо потенціал до електрода. Наглядно це зображують у вигляді так званої поляризаційної кривої – залежності струму, що відповідає певній електродній реакції, від потенціалу електрода.



Наведений рисунок пояснює, чому основним процесом на катоді після розряду іонів міді і нікелю буде відновлення іонів цинку: реакція виділення водню кінетично утруднена, тому струм, що їй відповідає, зростає повільно при збільшенні потенціалу катода. Тому ми можемо, ще при незначному струмі реакції виділення водню, досягти потенціалів відновлення цинку. В такому випадку, струм, що протікатиме в системі, буде складатися зі струму відновлення водню і іонів цинку – тобто, ці процеси будуть протікати одночасно, але з різними швидкостями. (**Обдумайте сказане!**)

На аноді: спочатку буде виділятися хлор разом з киснем (завдяки аналогічному явищу – більшим кінетичним утрудненням для реакції виділення кисню з води), а далі, при значному зменшенні концентрації іонів хлору → чистий кисень.

Інші іони участі в процесі не приймають або внаслідок надто високих чи низьких потенціалів, або за рахунок кінетичних утруднень (як відновлення аніонів на катоді).

Отже, електроліз – це процес проведення несамочинної окисно-відновної реакції за допомогою електричного струму (електричної роботи). Його кількісні закономірності встановлені в 1833 році Фарадеєм у вигляді двох законів, які ви вивчали в школі. Зараз, знаючи атомарну природу електричного заряду і користуючись уявленнями про перебіг окисно-відновних реакцій, нам можна обидва ці закони записати у вигляді однієї простої формули:

$$m = M \frac{\Delta Q}{zF},$$

де m – маса речовини, що відновилась на катоді або окислилась на аноді при пропусканні ΔQ одиниць кількості електрики, M молекулярна маса речовини, $F=96500$ Кл – стала Фарадея, z – кількість електронів, що приймають участь в реакції окиснення чи відновлення.

Це зараз так просто, а раніше, та й зараз, ця проста закономірність формулювалася так, як ніби ми нічого не знаємо про електрони і окисно-відновні реакції – у вигляді двох законів Фарадея:

- 1) Маса речовини, що утворилась на електроді, пропорційна кількості електрики, що пройшла через систему:

$m = A_e \Delta Q$, величина A_e названа електрохімічним еквівалентом речовини в електрохімічній реакції.

- 2) Електрохімічні еквіваленти різних речовин відносяться як їх хімічні еквіваленти в окисно-відновних реакціях.

Ці два закони раджу згадати з шкільної програми або запам'ятати, бо їх знання вимагається програмою, а для практичних розрахунків – обов'язково користуйтеся загальною формулою. Схеми розрахункових задач на електроліз дуже прості, ви з ними впораєтесь легко. Тут, як правило, обчислюється електрохімічний еквівалент $A_L = \frac{M_L}{zF}$

(наприклад, для міді $A_{Cu} = \frac{63,55}{2 * 96500} = 0.329 * 10^{-3} \text{ г/Кл}$), потім множиться це на кількість

електрики і одержується теоретичний вихід речовини $m_L = A_L \Delta Q = A_L \int_0^{\tau} Idt$, після чого

обраховується *вихід за струмом* – відношення кількості речовини, що реально виділилось на електроді, до теоретично розрахованої за законом Фарадея:

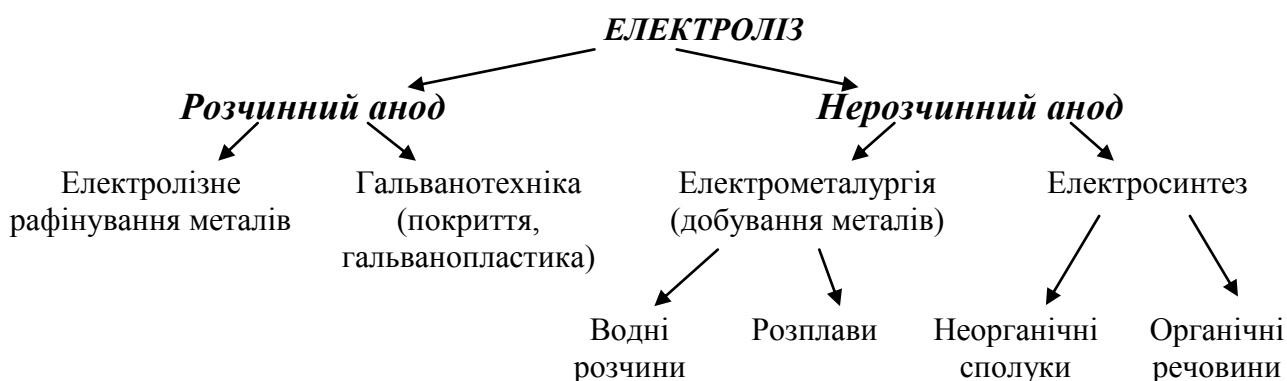
$$\eta = \frac{m_L}{m_{L, \text{теор}}} \leq 1$$

Вихід за струмом, як правило, менший за одиницю, тому що існують побічні реакції, на які затрачується певна кількість електрики.

Для таких практичних розрахунків часто буває корисно число Фарадея (заряд одного моля електронів) виражати не в кулонах, а в ампер*годинах ($F = \frac{96500 \text{ Кл} (A * c) / \text{моль}}{3600 \text{ с} / \text{год}} = 26,8 A * \text{год} / \text{моль}$, електрохімічні еквіваленти обчислювати в

г/А*год (наприклад, для міді $A_{Cu} = \frac{63.55}{2 * 26.8} = 1.186 \text{ г} / A * \text{год}$), а кількість електрики розраховувати в ампер*годинах.

Ми вже відмічали, що процеси електролізу широко застосовуються на практиці, причому в різних варіантах і різновидах. Їх приблизну класифікацію можна подати такою схемою:

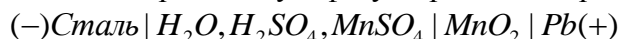


Якщо самі електродні метали участі в процесі не беруть, то такий вид електролізу називається *електроліз з нерозчинним анодом*. Він широко використовується в промисловості для добування металів із руд – це називається *електрометалургія*.

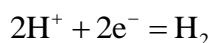
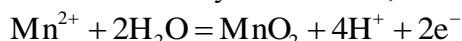
В електрометалургійних процесах застосовуються або водні розчини солей, або розплавлені електроліти. З водних розчинів можуть бути виділені метали, що стоять в ряду напруги правіше водню (мідь, срібло), а також багато металів, що мають більш негативний стандартний потенціал, ніж водень. Вони можуть бути виділені за рахунок того, що електрохімічна реакція виділення водню на них протікає зі значною поляризацією, і струми виділення водню незначні при напругах виділення металу (див. вище). Так можуть бути одержані цинк, нікель, кобальт, свинець, кадмій та деякі інші. А от дуже активні метали зі стандартними потенціалами $-1,5 \text{ В}$ і вище з водних розчинів виділені бути не можуть. Для них застосовують електроліз розплавлених електролітів, що не містять води, при високих температурах. Так добувають магній, алюміній, кальцій, літій, натрій та деякі інші активні метали.

До процесів з нерозчинним анодом відноситься також *електросинтез*. Так називаються електрохімічні технології одержання різного роду органічних і неорганічних сполук. Так, відомий вам перманганат калію одержується електрохімічним окисненням на

аноді сполук марганцю у водних розчинах. Електрохімічним способом добувається також і оксид марганцю MnO_2 для гальванічних елементів. Цей процес проводиться в електролізній ванні, що містить розчин сульфату марганцю і сірчану кислоту:



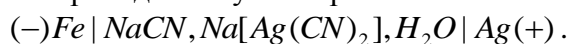
На аноді осаджується MnO_2 , а на катоді виділяється водень:



Одержаний таким способом діоксид марганцю є значно більш активним, ніж природний матеріал піролюзит, і застосовується для виробництва цинк-марганцевих гальванічних елементів.

Електроліз з розчинним анодом використовується для електрохімічного очищення металів, що називається ще *електролізним рафінуванням*. На анод завантажується забруднений “чорновий” метал, він переходить на катод, а домішки або випадають в нерозчинний шлам, або переходять в електроліт. Таким чином одержують дуже чисті метали: мідь, срібло, золото, галій, індій та багато інших.

Електроліз з розчинним анодом застосовується також для нанесення металічних покриттів (Cu, Ag, Au, Ni, Cr та інших). Для цього в розчин електроліту, що містить сіль відповідного металу, поміщається анод з металу, яким потрібно покривати, а катодом є поверхня металу, на який наноситься покриття. Наприклад, процес електрохімічного сріблення проводиться у електролізній ванні



Срібло розчиняється на аноді і осаджується на катоді у вигляді покриття.

Подібного роду процеси відносяться до *гальванотехніки*. Один із різновидів гальванотехнічних технологій називається *гальванопластика*. Це одержання зображень, що повторюють рельєф катоду.

А тепер поговоримо про *гальванічні елементи*. Їх надзвичайно багато, і вони різні – великі, маленькі, циліндричні, призматичні. Випускаються вони у кількостях величезних, і використовуються для живлення найрізноманітніших електронних та інших пристроїв. Все це називається *хімічні джерела струму (ХДС)*.

Їх можна розділити на два великих типи:

- первинні елементи;
- вторинні (акумулятори)

Різниця між ними очевидна вже з назви - перші застосовуються один раз, потім викидаються після розряду. Акумулятори служать багато разів. Вони періодично заряджаються.

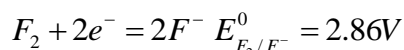
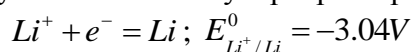
Отже, первинні елементи живлення – це власне і є гальванічні елементи в чистому вигляді. Акумулятор же – це комбінована електрохімічна система. Коли вона працює на розряд, віддаючи енергію споживачам, то це режим гальванічного елемента. Іншу частину свого життя, заряд, вони проводять як електролізер, бо споживають енергію ззовні, перетворюючи її назад в енергію хімічної реакції.

Розглянемо коротко найбільш відомі електрохімічні джерела струму.

Для споживача важливо, щоб батарея мала якомога вищий запас заряду, чи ємність, що виражається в А*год, а також енергії, Вт*год, при якомога меншій масі і габаритах. Є ще такі важливі показники, як струм розряду, робоча напруга, конструкція.

Всі ці показники залежать, в першу чергу, від хімічної реакції, чи від системи. Енергія Гіббса реакційної системи визначає е.р.с ХДС, а значить, робочу напругу елемента, а ємність на одиницю маси буде тим більша, чим менші молекулярні маси учасників реакцій на електродах. Відповідно, перемножуючи напругу на ємність, одержуємо енергію елемента.

На перший погляд, все просто. Відкриваємо таблицю стандартних окисно-відновних потенціалів, підбираємо окисник з пари, яка має значний позитивний потенціал, а відновник – з пари з великим негативним потенціалом, з'єднуємо їх в електрохімічну систему і одержуємо елемент з суперхарактеристиками. Наприклад:

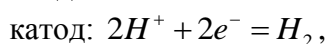
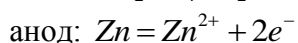
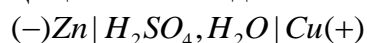


Сумарна реакція $2Li + F_2 = 2LiF$ дає теоретичну напругу, чи е.р.с., $2,86 + 3,04 = 5,9$ В. Атомні маси відповідно літію і фтору становлять 7 і 19, тому при окисненні 7 г літію витратиться 19 г фтору і це в гальванічному елементі може дати 96500 Кл, або $96500/3600 = 26,8$ А*год електрики. На один грам активних матеріалів у сумі це буде близько 1 А*год; помноживши на напругу 5,8 В, дістаємо цифру питомої енергії для цієї системи близько 6 кВт*год/кг. Це фантастична цифра! Нічого подібного ще не досягнуто, і навіть 0,1 – 0,2 кВт*год/кг вважається дуже пристойною енергією.

Справа в тому, що далеко не всі мислимі ОВ реакції вдається практично здійснити в гальванічному елементі. Виникають проблеми корозії матеріалів, конструкції тощо. Тому насправді є не так багато електрохімічних реакцій, що використовуються практично. Їх можна перерахувати на пальцях.

Історично, першим ХДС був елемент Вольта (1800).

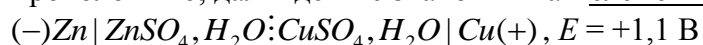
Це цинкові та мідні пластинки в контакт з сірчаною кислотою:



сумарна реакція $Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$, е.р.с.=0,76В, практично – близько 0,5 В.

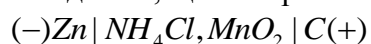
Цей елемент збирався у вигляді цинкових і мідних кружків, перекладених фетром, змоченим у сірчаній кислоті. Таких кружків було багато, тобто, одиничні елементи з'єднувалися у батарею, і напруга такого джерела досягала сотень вольт. Всі перші фундаментальні відкриття в галузі електрохімії, та й електрики взагалі, були зроблені за допомогою цього “вольтового стовпа” як його називали. З нам працювали Фарадей, Кавендіш, Сен-Клер Девіль, Гемфрі Деві та інші видатні вчені.

Хронологічно, далі йде вже знайомий вам елемент Даніеля (1836)



Це був більш потужний і досконалий елемент, з нього можна було знімати значно більші струми. Конструктивно – це пористий керамічний циліндр з мідною пластинкою всередині, заповнений розчином мідного купоросу і вставлений в ширшу скляну банку з цинковою пластиною і розчином сульфату цинку в ній. Такі елементи набирали в потужні батареї. На них, до речі, були проведені перші електрозварювальні роботи. Це зробив наш український поміщик і любитель техніки Бернардос.

В 1877 році французький інженер Лекланше винайшов так званий сухий елемент на основі системи, де окисником є діоксид марганцю, а відновником – цинк. Система виявилася настільки вдалою, що використовується і зараз, з деякими вдосконаленнями.



Загущений водний розчин хлориду амонію є електролітом, а стінки цинкового стаканчика, в який все це поміщається – негативним полюсом (анодом) елемента. Загальна струмоутворююча реакція в елементі Лекланше записується так:



Взагалі-то процеси тут складні, з кількома проміжними стадіями, але зрештою реакція дає різницю потенціалів близько 1,5 В. Саме тому, що такі півторавольтові елементи набули надзвичайно великого поширення, всі стандарти на напругу живлення радіоапаратури були встановлені кратними 1,5 В: 3; 4,5; 6; 9; 12 В.

Сучасною різновидністю елементів Лекланше є система, де електролітом є не хлорид амонію, а загущений концентрований розчин гідроксиду калію КОН. Вони більш стабільні, надійніші в роботі, не протікають при зберіганні. На них, як правило, є напис “alkaline”.

Пізніше з’явилися й інші системи елементів живлення: ртутно-цинкові, срібно-цинкові, літій-марганцеві ... Всі вони зайняли якісь свої ніші, хоча найбільш поширеними серед первинних ХДС залишаються модернізовані цинк-марганцеві елементи. Це все одноразові елементи. А тепер кілька слів про акумулятори.

Акумулятор – це комбінована електрохімічна система, що частину свого життя проводить як гальванічний елемент, перетворюючи енергію хімічної реакції в електричну роботу, а другу частину – функціонує як електролізер, запасаючи електричну енергію в вигляді хімічної. З практичної точки зору, акумулятори можна розглядати як *накопичувачі енергії*. Вони віддають запасену енергію у відповідності з нашими потребами.

Принцип дії акумулятора можна проілюструвати на такому прикладі.

Якщо до полюсів гальванічного елемента приєднати електричну машину постійного струму, то вона може виконувати роботу. Так, акумулятор служить джерелом енергії для стартера автомобіля, що запускає двигун. А з іншого боку, коли двигун вже працює, то він крутить генератор, який спрямовує електрохімічну реакцію в зворотному напрямку, поповнюючи його енергію (заряджаючи).

Виходячи з цього прикладу, можна подумати, що кожен елемент живлення міг би бути використаний як акумулятор. Теоретично, так, але практично, на жаль, ні. Система повинна працювати оборотно, а далеко не кожна ОВ реакція такою є. Насправді акумуляторних систем значно менше, ніж первинних ХДС.

Донедавна на практиці широко використовувалися лише три види акумуляторів:

- 1) Кислотний свинцевий;
- 2) Лужний нікель-кадмієвий;
- 3) Лужний цинк-срібний.

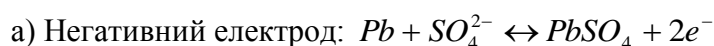
За останні роки розроблені і вже широко використовуються ще два типи:

- 4) Нікель-водневий (метал-гідридний);
- 5) Літій-іонний.

Зараз ми їх коротко і розглянемо.

Свинцевий акумулятор

Негативним електродом цього акумулятора є свинцева пластина, а позитивним – знову ж таки свинцева пластина, покрита пастою діоксиду свинцю. Все це поміщається в електроліт – сірчану кислоту з концентрацією 25-30%. Електрохімічні реакції на електродах такі:

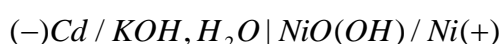


Сумарна реакція $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$ дає електрорушійну силу 2,1В. При розряді вона протікає зліва направо, а при заряді – навпаки.

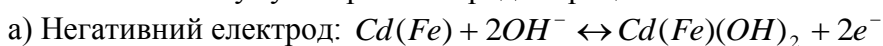
Свинцевий акумулятор був винайдений ще в 60-х роках 19 століття, знову ж таки, французом Планте. З того часу він значно вдосконалився за конструкцією, став працювати ефективніше і довше – але по суті не змінився і дуже широко використовується й сьогодні.

Уявіть, скільки машин з двигунами внутрішнього згорання працює у світі – і кожна має свій акумулятор. Тому вони випускаються у світі сотнями мільйонів штук на рік. В принципі, кожна країна, що прагне вважатися промислово розвиненою, повинна мати своє виробництво таких акумуляторів. Слід сказати, що Україна в перші роки незалежності таких виробництв не мала. Але зараз вже працюють кілька власних акумуляторних заводів у Дніпропетровську, Києві, Криму та інших містах, що практично повністю задовольняють власні потреби у свинцевих акумуляторах.

Лужні акумулятори в Україні вироблялися в значних кількостях ще за часів СРСР – на Луганському заводі лужних акумуляторів. Лужні акумулятори бувають двох видів – нікель-кадмієві і нікель-залізні. Спільним для них є позитивний електрод з окису 3-валентного нікелю на нікелевій пластині, а негативним електродом є, відповідно, залізна чи нікелева пластина з високорозвиненою поверхнею. Запис буде такий:



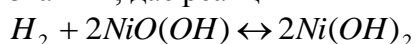
В обох типах акумуляторів електродні процеси схожі:



Сумарна реакція $Me + 2NiO(OH) + 2H_2O \leftrightarrow Me(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$ (розряд - зліва направо, заряд – навпаки) дає електрорушійну силу 1.36 В як для кадмію, так і для заліза. Нікель-залізні акумулятори значно дешевші, ніж нікель-кадмієві, але вони гірше працюють при низьких температурах і мають більший саморозряд. Вони використовуються в електрокарах і електронавантажувачах, в електровозах, шахтних лампах та ін. Нікель-кадмієві значно краще працюють при низьких температурах, мають менший саморозряд, але, звичайно, значно дорожчі. Вони дуже широко використовуються як джерела живлення різних переносних приладів – навіть в ноутбуки і мобільні телефони ще зовсім недавно ставили такі акумулятори, хоча їх зараз вже потіснили нові типи – нікель-металгідридні та літій-іонні.

Тепер про нові акумуляторні системи, що прийшли на заміну традиційним – нікель-водневі та літій-іонні.

Нікель-водневий акумулятор, як випливає вже з назви, використовує водневий негативний електрод в парі зі знайомим нам нікелевим позитивним електродом, і енергію в ньому, значить, дає реакція



Оскільки водень значно легший, ніж кадмій чи залізо, то ясно, що питомі характеристики (заряд та енергія на одиницю маси) мають бути значно вищими. Питання лише в тому, як зберігати запас водню в цьому елементі.

В першому варіанті питання вирішувалось просто – акумулятор був товстостінний герметичний, і водень там зберігався під тиском в кілька сот атмосфер. Недоліки цієї конструкції зрозумілі: 1) небезпечність в експлуатації – може запросто вибухнути; 2) матеріалом, на якому проходив розряд водню, була платина – значить, штука дорога, і 3) вказана реакція частково проходила не в електрохімічному режимі, а просто в хімічному – не віддаючи струму – просто водень дифундував в товщу активного нікелевого катоду і там частково відновлював оксид нікелю. Нагадаю, що коли в зарядженому стані проходять хімічні реакції, які зменшують запас активних речовин, то це називається *саморозряд*.

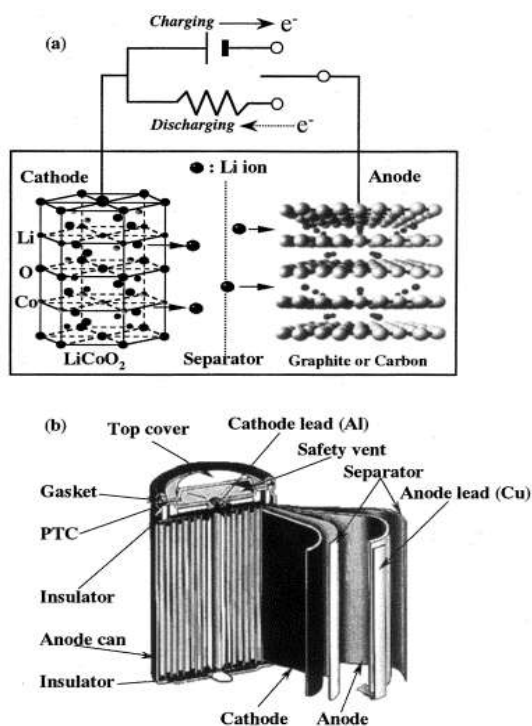
А де ж така дорога і небезпечна штука, та ще й з високим саморозрядом, могла використовуватися? В космосі, на штучних супутниках землі без екіпажу. Акумулятор працював в парі з сонячними батареями. Коли супутник летів з освітленої сторони Землі, то акумулятор заряджався, а коли заходив у тінь – розряджався для підтримки потреб у енергії.

Сучасний нікель-водневий акумулятор відрізняється від свого космічного прародича способом зберігання водню. За останні роки 15-20 розроблені спеціальні металічні сплави, що можуть поглинати значну кількість водню при не дуже великому зовнішньому тиску – атмосферному чи трохи вищому. Такі сплави на основі металів – лантаноїдів і є матеріалом негативного електроду. Оскільки тиск водню в акумуляторі невеликий, то це значно спростило конструкцію, збільшило надійність і зменшило саморозряд. Тому нове покоління нікель-водневих акумуляторів, що називається металгідридними, широко використовується у речах широкого вжитку – ноутбуках, портативних телекамерах, мобільних телефонах. Якщо ви купите таку річ, то цілком можливо, що ви там побачите напис Ni-MH; це значить, що батарея там саме така, як ми тільки що розглянули.

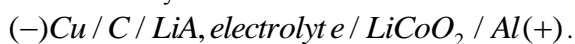
Але скоріше всього, в нових сучасних виробках ви знайдете напис Li-іон. Це значить, що у вас акумулятор самої новітньої системи, що називається *літій-іонним*.

Літій-іонний акумулятор розроблено і впроваджено у виробництво в Японії у 1991 році. На сьогодні за питомими показниками це найкращий акумулятор з усіх відомих. Перші моделі були дуже дорогі, близько 100 доларів за батарею. Тому вони використовувались головним чином у дуже дорогих виробках типу класних телекамер чи персональних переносних комп'ютерах. Далі акумулятор постійно вдосконалювався, ціна його падала а якість зростала, і зараз за об'ємами виробництва у грошовому виразі він займає друге місце після свинцевих. Випускаються такі акумулятори в Японії, Кореї, США та ще в кількох промислово розвинених країнах; Україна поки що такого виробництва не має, хоча, на мій погляд, в недалекому майбутньому воно тут буде. В усякому разі, наукові розробки наших вчених в цій галузі є цілком на світовому рівні.

Негативним електродом літій-іонного акумулятора є порошок графіту, намазаний на тонку мідну фольгу, а позитивним електродом – оксид літію – кобальту, LiCoO_2 , нанесений на тонку алюмінієву фольгу. Для забезпечення електропровідності до складу активного матеріалу додають також трохи графітового порошку і зв'язуючу речовину, щоб нанесена плівка трималась на поверхні фольги. На рисунку наведена його конструкція і схема, що пояснює принцип роботи.

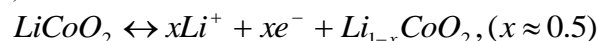


Електролітом є розчин солі літію (LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4) в органічному розчиннику, що не містить води. Схема може бути записана так:



Процеси на електродах:

а) негативний



б) позитивний $\text{C} + x\text{Li} + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{C}$

Особливістю цих реакцій є те, що структура сполуки літію з вуглецем на негативному електроді та оксиду літію-кобальту на позитивному майже не змінюються в широкому інтервалі вмісту літію. Це дає можливість багатократно заряджати і розряджати елемент без порушення структури матеріалів, і таким чином, забезпечувати роботу системи в режимі акумулятора. Такі сполуки називаються сполуками впровадження, або інтеркаляційними сполуками. Їх хімія інтенсивно вивчалася за останні 20 років, і завдяки цьому літій-іонний акумулятор став можливим. Такі дослідження не припиняються і зараз; вже в недалекому майбутньому завдяки цьому з'являться нові більш активні і економічні матеріали для таких акумуляторів на заміну досить

дорогих і до того ж токсичній сполуці на основі кобальту. Зараз це передній край науки в галузі хімічного перетворення енергії.