



*Российский Государственный Университет нефти и газа имени И. М. Губкина*  
*Кафедра общей и неорганической химии*

**ЛЕКЦИЯ 15**

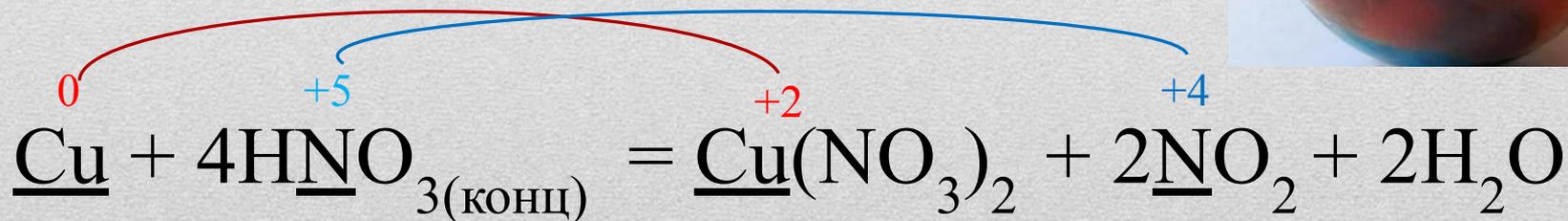
# **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ЧАСТЬ 2)**

*К.т.н., доцент Рогалева Елена Валерьевна*

---

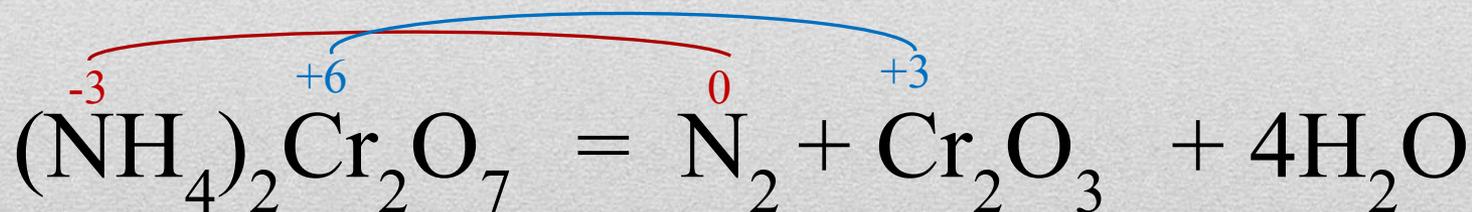
# Типы окислительно-восстановительных реакций

*Межмолекулярные  
окислительно-  
восстановительные реакции*



# Типы окислительно-восстановительных реакций

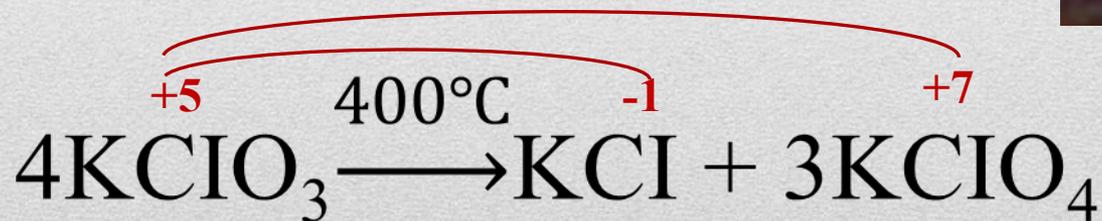
*Внутримолекулярные  
окислительно-  
восстановительные  
реакции*



# Типы окислительно-восстановительных реакций

## *Реакция диспропорционирования*

(самоокисления – самовосстановления)

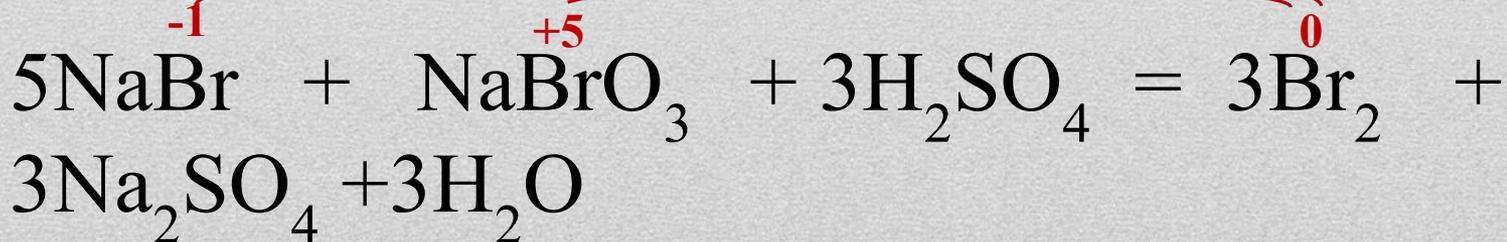


# Типы окислительно-восстановительных реакций

## Реакция

## конпропорционирования

(репропорционирования)



## Направление окислительно-восстановительных реакций

$$\Delta E = -\Delta G/nF \qquad \Delta G = -nF \cdot \Delta E$$

$$\Delta E = \varphi_{\text{окислителя}} - \varphi_{\text{восстановителя}}$$

---

# Направление окислительно-восстановительных реакций

$$\Delta E = -\Delta G/nF \quad \Delta G = -nF \cdot \Delta E$$

$$\Delta E = \varphi_{\text{окислителя}} - \varphi_{\text{восстановителя}}$$

Процесс возможен, если  $\varphi_{\text{ок-ля}} > \varphi_{\text{в-ля}}$

---

# Направление окислительно-восстановительных реакций

$$\Delta E = -\Delta G/nF \quad \Delta G = -nF \cdot \Delta E$$

$\Delta E$  характеризует полуреакцию восстановления окислителя и называется **окислительно-восстановительным потенциалом**

| Уравнение электродного процесса  | Стандартный потенциал $E^\circ$ при 25°C, В |
|--|---|
| $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ | 1,51  |

# Таблица стандартных окислительно-восстановительных потенциалов

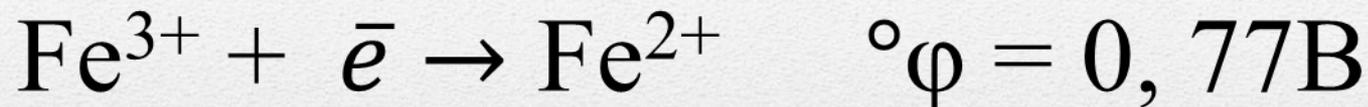
$t = 25^\circ\text{C}$

$P = 1 \text{ атм}$

$C = 1 \text{ моль/л}$

| Элемент | Уравнение полуреакции  | $E_0^h$ в В | Примечания |
|---------|--|-------------|------------|
| Cr      | $\text{HCrO}_4^- + 6\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$               | +1,28       |            |
|         | $\text{CrO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$             | +1,40       |            |
|         | $\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$     | +1,28       |            |
|         | $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$               | +0,95       |            |
|         | $\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{CrO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$             | +0,36       |            |
| Cs      | $\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}_{\text{ТВ}}$   | -2,91       |            |
| Cu      | $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$  | +0,16       |            |
|         | $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{ТВ}}$   | +0,34       |            |
|         | $\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{ТВ}}$   | +0,52       |            |
|         | $\text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$                     | +1,73       |            |
|         | $\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$                   | +2,51       |            |
|         | $\text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{ТВ}} + 2\text{H}_2\text{O}$          | +1,13       |            |
|         | $\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{ТВ}} + 2\text{H}_2\text{O}$        | +1,52       |            |
|         | $2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}_{\text{ТВ}} + 2\text{H}^+$ | +0,20       |            |

Определим возможность окисления бромом  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$



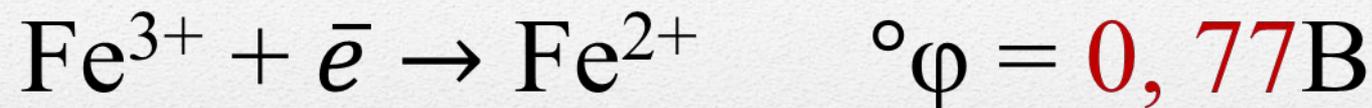
Процесс возможен, если  $\phi_{\text{ок-ля}} > \phi_{\text{в-ля}}$

$$\Delta E = \phi_{\text{окислителя}} - \phi_{\text{восстановителя}}$$

$$\Delta E = 1,09 - 0,77 = 0,32\text{В}$$

---

Определим возможность окислить ионом  $\text{Fe}^{3+}$   
 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$



$$\Delta E = \phi_{\text{окислителя}} - \phi_{\text{восстановителя}}$$

---

## Уравнение Нернста

$$E_{\text{ox/red}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$$

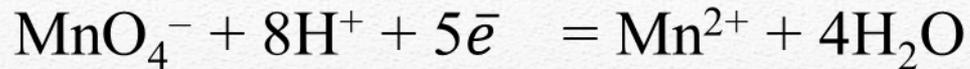
при  $t = 25^{\circ}\text{C}$

$$E_{\text{ox/red}} = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \cdot \lg \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$$



В. Нернст  
(1864-1941)

## Влияние среды на величину потенциала



$$[\text{MnO}_4^-] / [\text{Mn}^{2+}] = 1; [\text{ClO}_3^-] / [\text{Cl}^-] = 1$$

**pH = 0** (кислая среда), следовательно,  $[\text{H}^+] = 1$  моль/л.

По уравнению Нернста:

$$e(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}) = e^{\circ} + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a(\text{H}^+)^8}{a(\text{Mn}^{2+})}$$

$$e(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg (1)^8 = 1,51 - 0,67 = \mathbf{1,51\text{В}}$$

$$e(\text{ClO}_3^-, \text{H}^+ / \text{Cl}^-) = \mathbf{1,10\text{В}}$$

Потенциал тем больше, чем кислее раствор

# Формы представления потенциалов

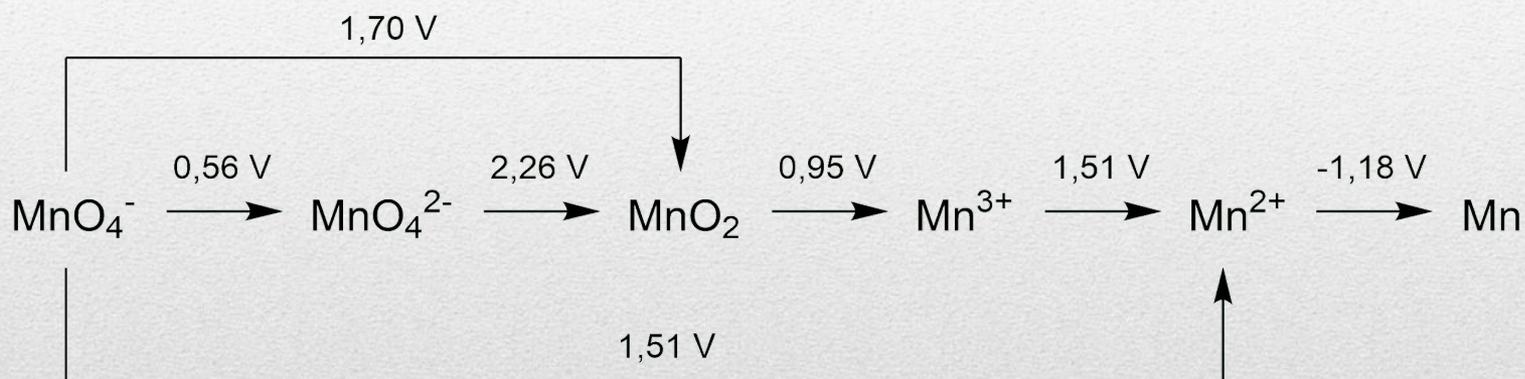
## 1. Таблица

| Элемент | Уравнение полуреакции  | $E_0^h$ в В | Примечания |
|---------|--|-------------|------------|
| Cr      | $\text{HCrO}_4^- + 6\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$               | +1,28       |            |
|         | $\text{CrO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$             | +1,40       |            |
|         | $\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$     | +1,28       |            |
|         | $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$               | +0,95       |            |
|         | $\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{CrO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$             | +0,36       |            |
| Cs      | $\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}_{\text{ТВ}}$   | -2,91       |            |
| Cu      | $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$  | +0,16       |            |
|         | $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{ТВ}}$   | +0,34       |            |
|         | $\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{ТВ}}$   | +0,52       |            |
|         | $\text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$                     | +1,73       |            |
|         | $\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$                   | +2,51       |            |
|         | $\text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{ТВ}} + 2\text{H}_2\text{O}$          | +1,13       |            |
|         | $\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{ТВ}} + 2\text{H}_2\text{O}$        | +1,52       |            |
|         | $2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}_{\text{ТВ}} + 2\text{H}^+$ | +0,20       |            |

# Формы представления потенциалов

## 2. Диаграмма Латимера

при рН = 0



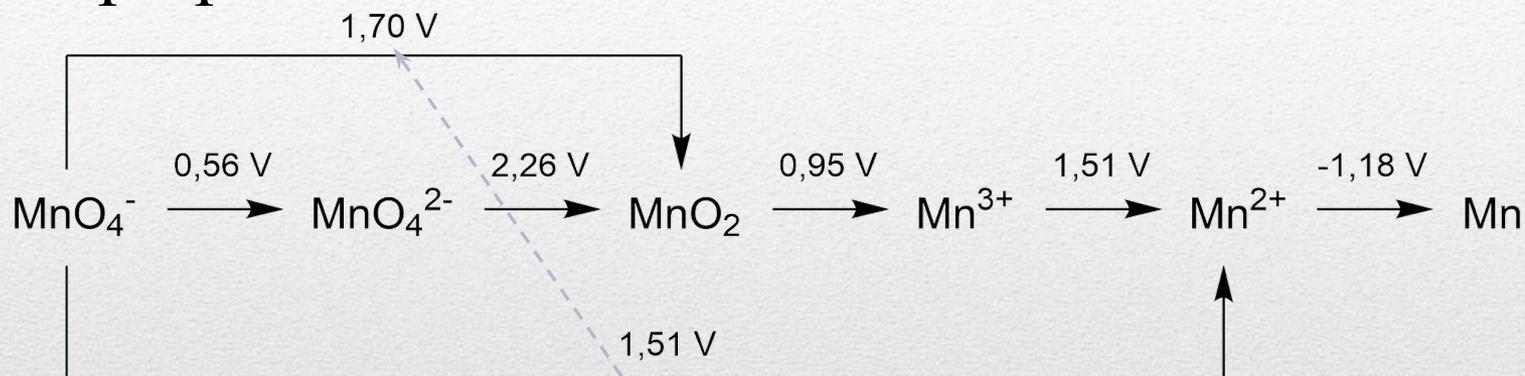
при рН=14



# Формы представления потенциалов

## 2. Диаграмма Латимера

при pH = 0



а) Расчет потенциала окислительно-восстановительной пары

$$3 \overset{+7}{\text{E}^0 (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2)} = \overset{+4}{\text{E}^0 (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-})} + 2 \text{E}^0 (\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_2)$$

$$\text{E}^0 (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = \frac{0,56 + 2 \cdot 2,26}{3} = 1,69 \text{ V}$$

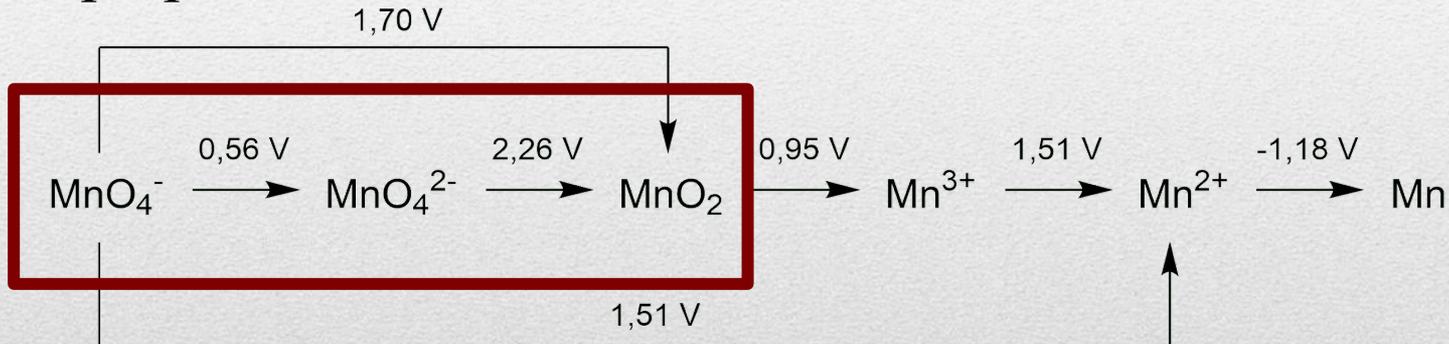
$$\text{E}^0_3 = \frac{n_1 \text{E}^0_1 + n_2 \text{E}^0_2}{n_3}$$

# Формы представления потенциалов

## 2. Диаграмма Латимера

### б) Определение возможности реакции диспропорционирования

при  $\text{pH} = 0$



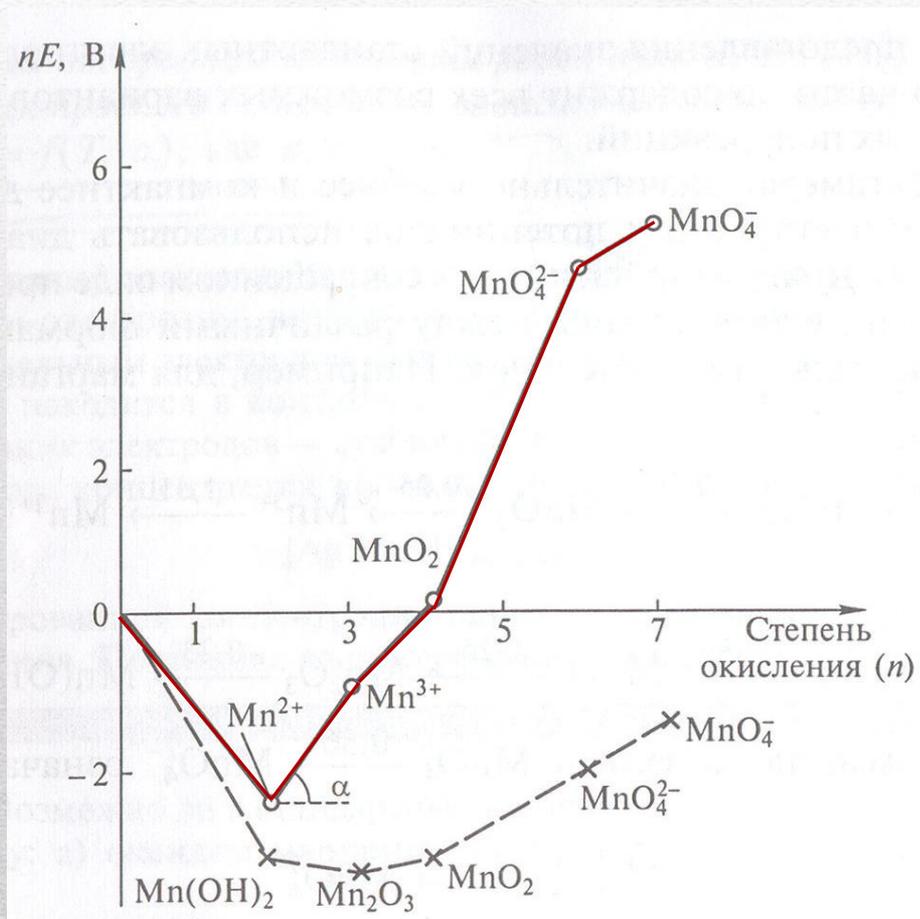
Процесс возможен, если:  $\Delta E = E_2 - E_1 > 0$ :  $0,60 - 0,56 = 0,04$

$\Delta G^0 = -nF \cdot \Delta E = -2 \cdot 96500 \cdot 0,04 = -7,72 \text{ кДж}$  – процесс  
возможен

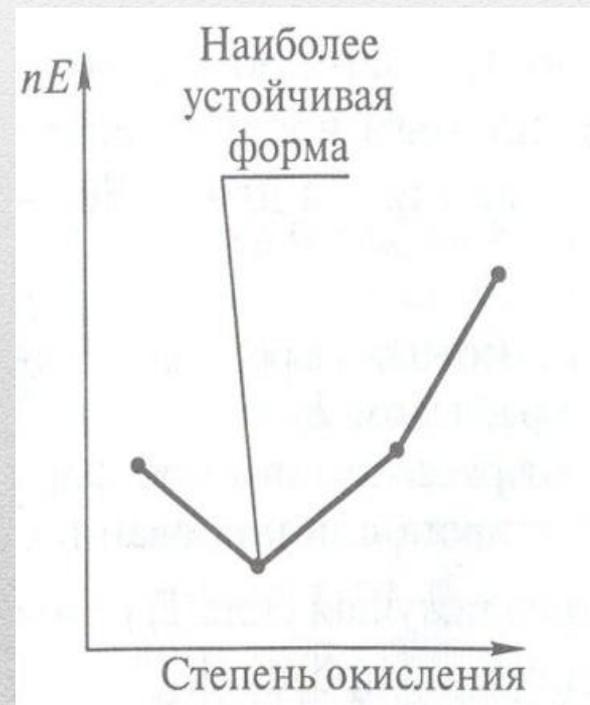


# Формы представления потенциалов

## 3. Диаграмма Фроста (графическое изображение рядов Латимера)



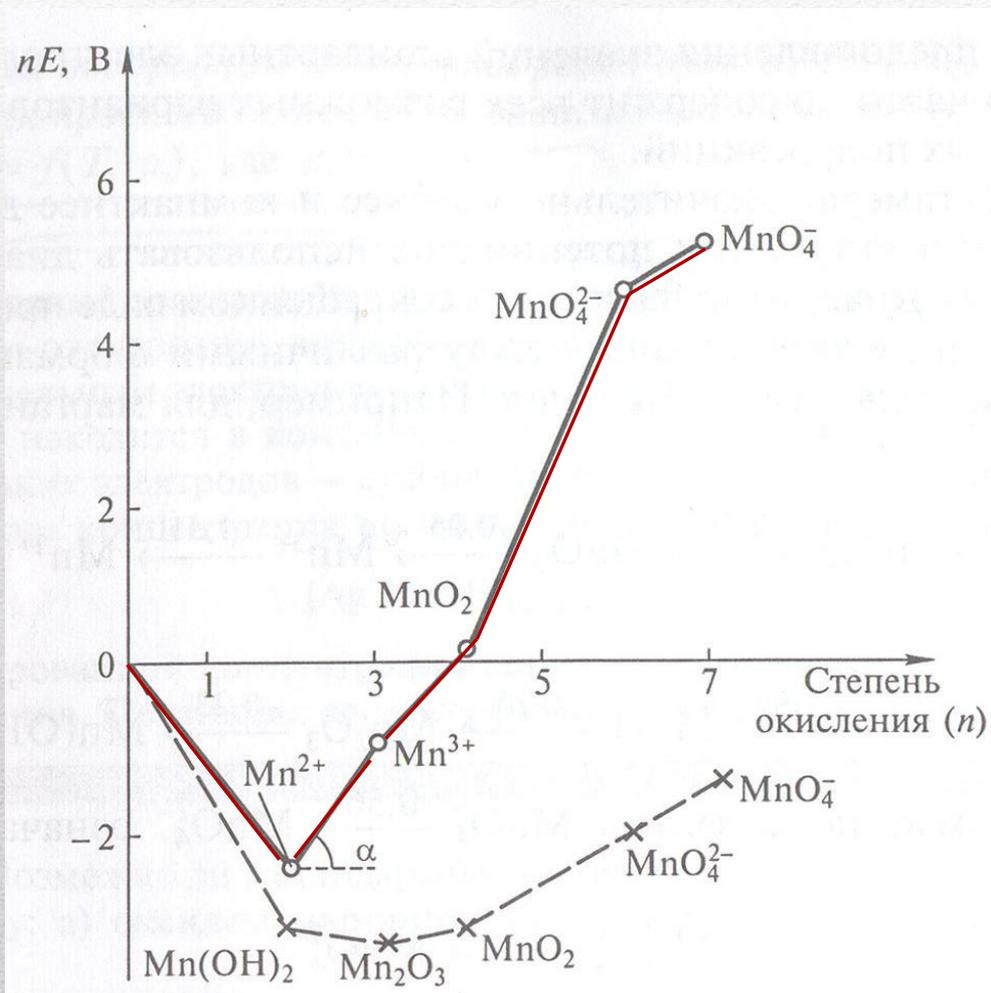
— pH = 0  
 — pH = 14



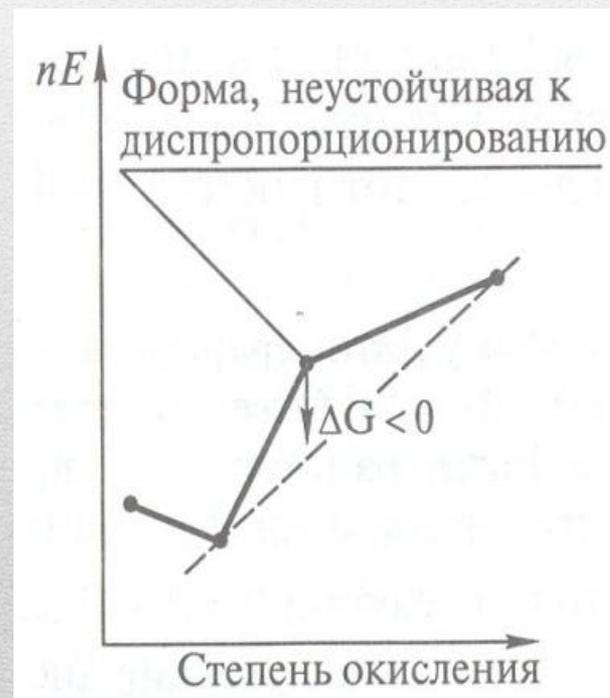
| форма            | Степень окисления n | $E^{\circ} (\text{Mn}^{n+}/\text{Mn}^0)$ | $E^{\circ} \cdot n$ |
|------------------|---------------------|--|---------------------|
| $\text{Mn}^{2+}$ | +2                  | -1.18                                    | -2.36               |

# Формы представления потенциалов

## 3. Диаграмма Фроста (графическое изображение рядов Латимера)

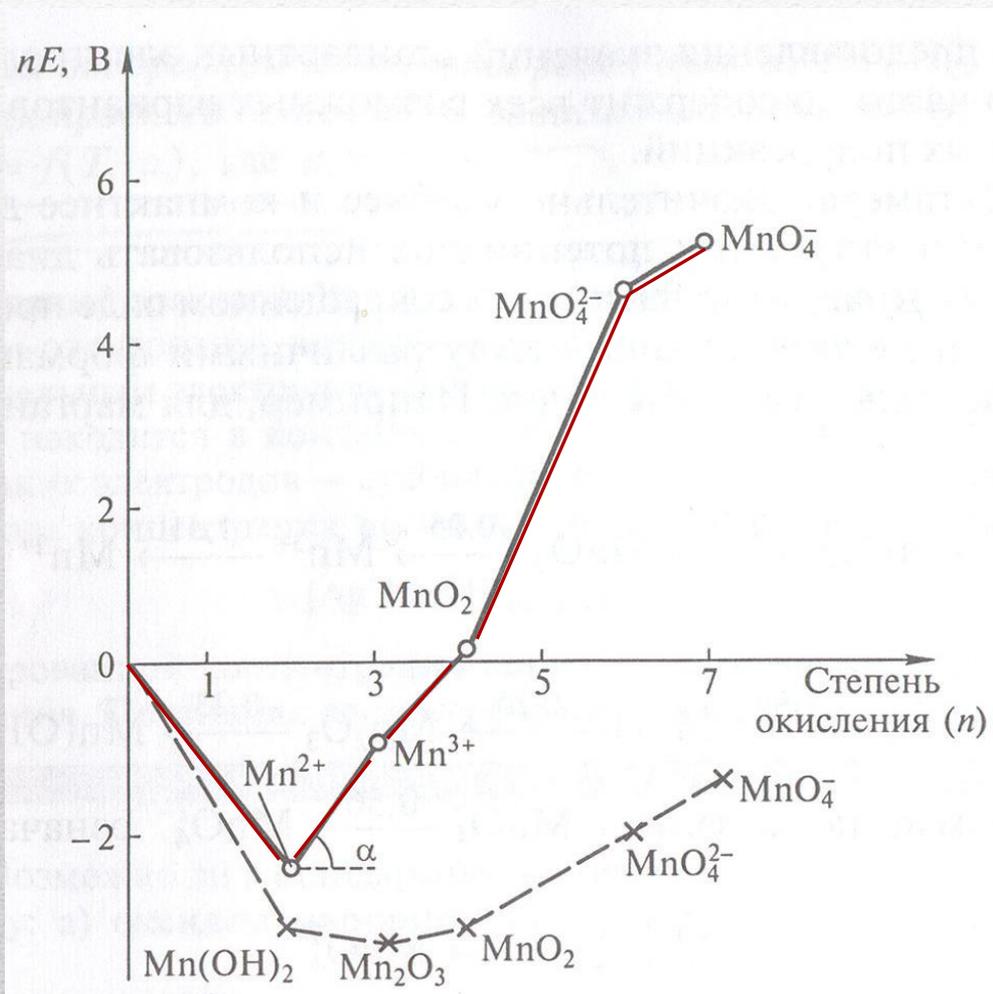


—  $\text{pH} = 0$   
—  $\text{pH} = 14$



# Формы представления потенциалов

## 3. Диаграмма Фроста (графическое изображение рядов Латимера)



—  $pH = 0$   
—  $pH = 14$

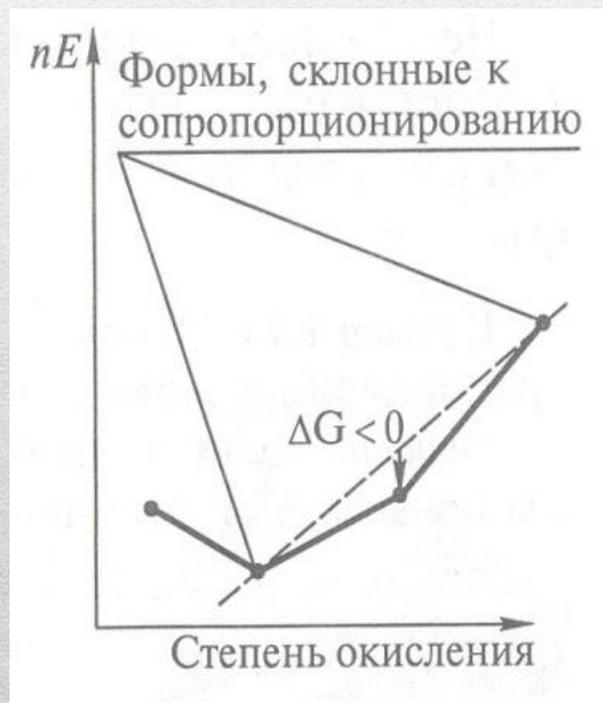
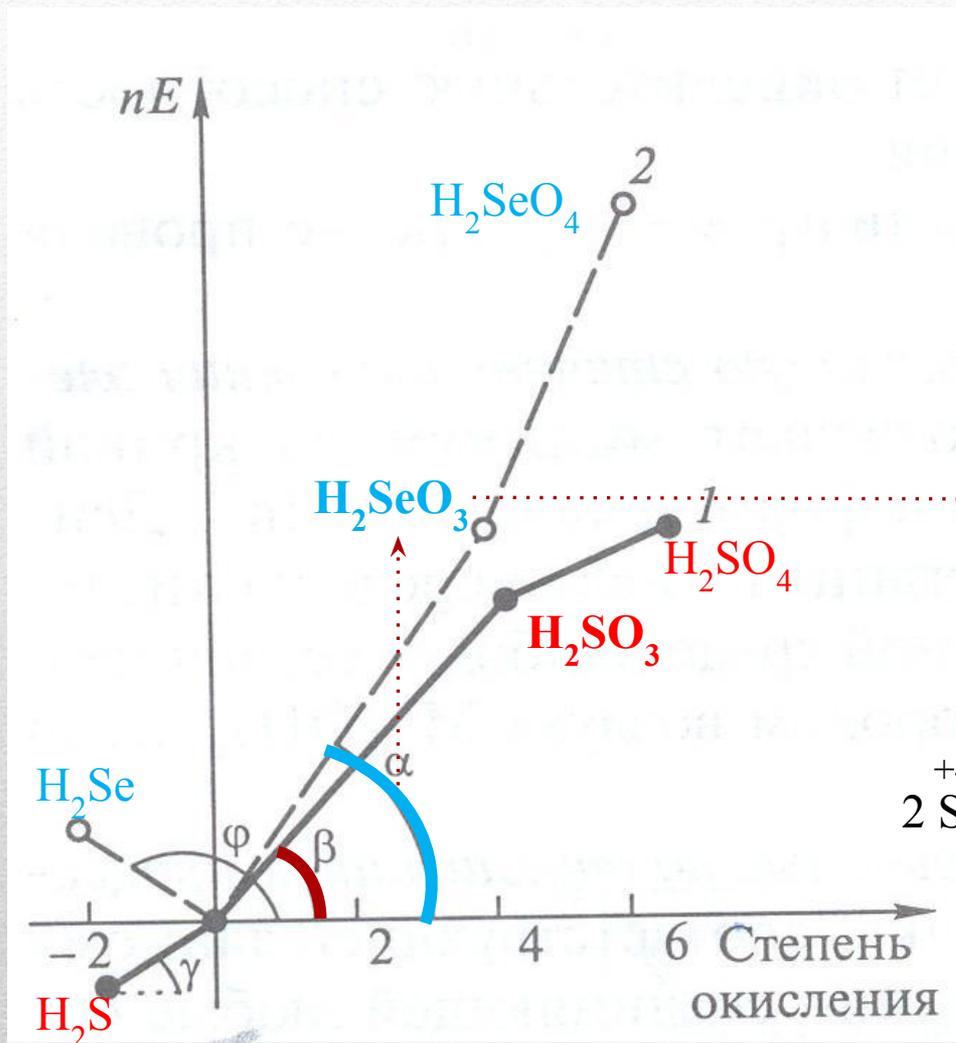
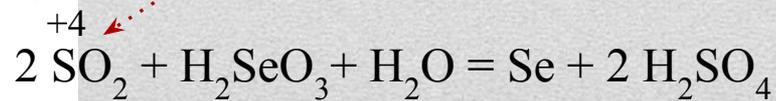


Диаграмма Фроста для серы и селена (pH = 0)

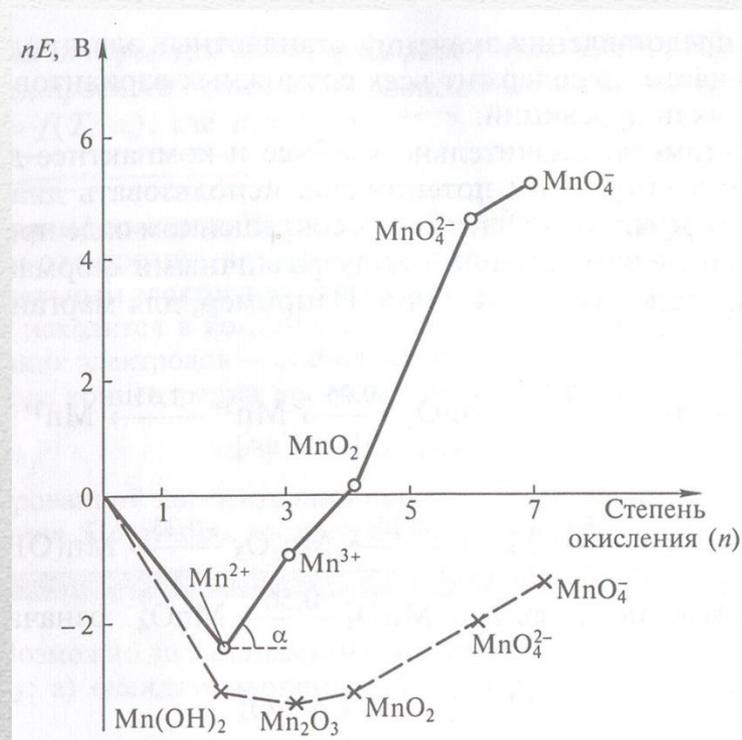
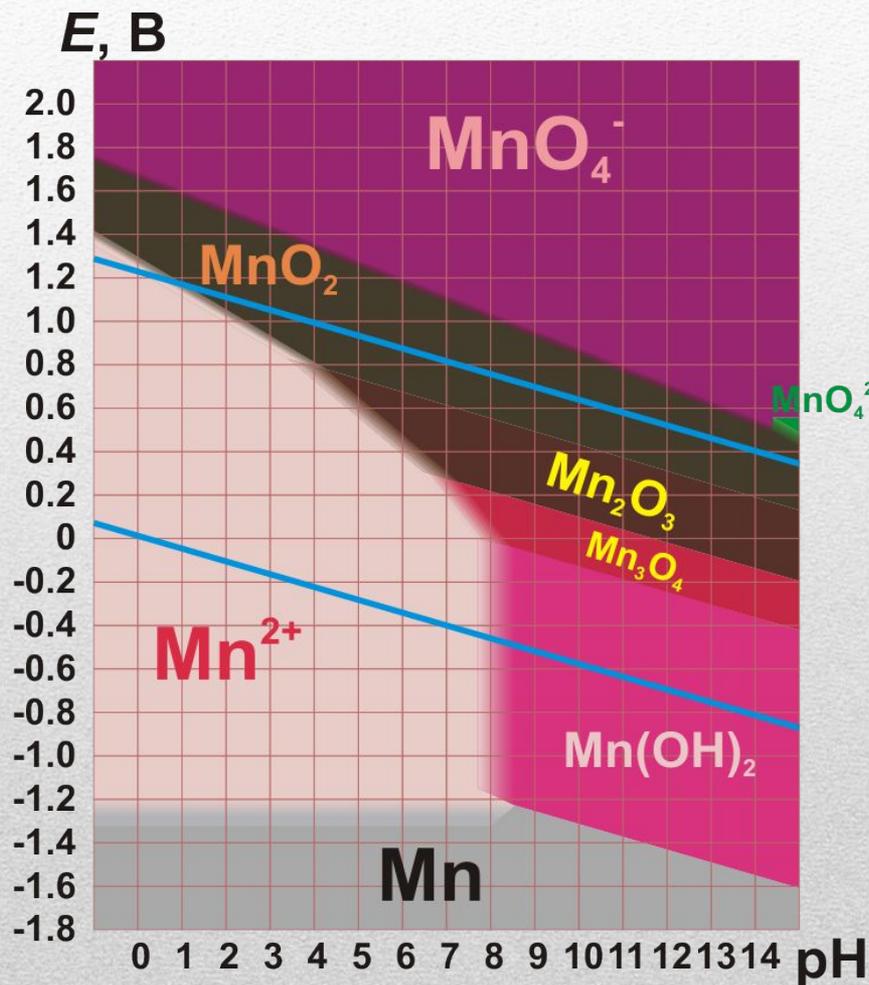


$\text{H}_2\text{SeO}_3$  более сильный окислитель, чем  $\text{H}_2\text{SO}_3$

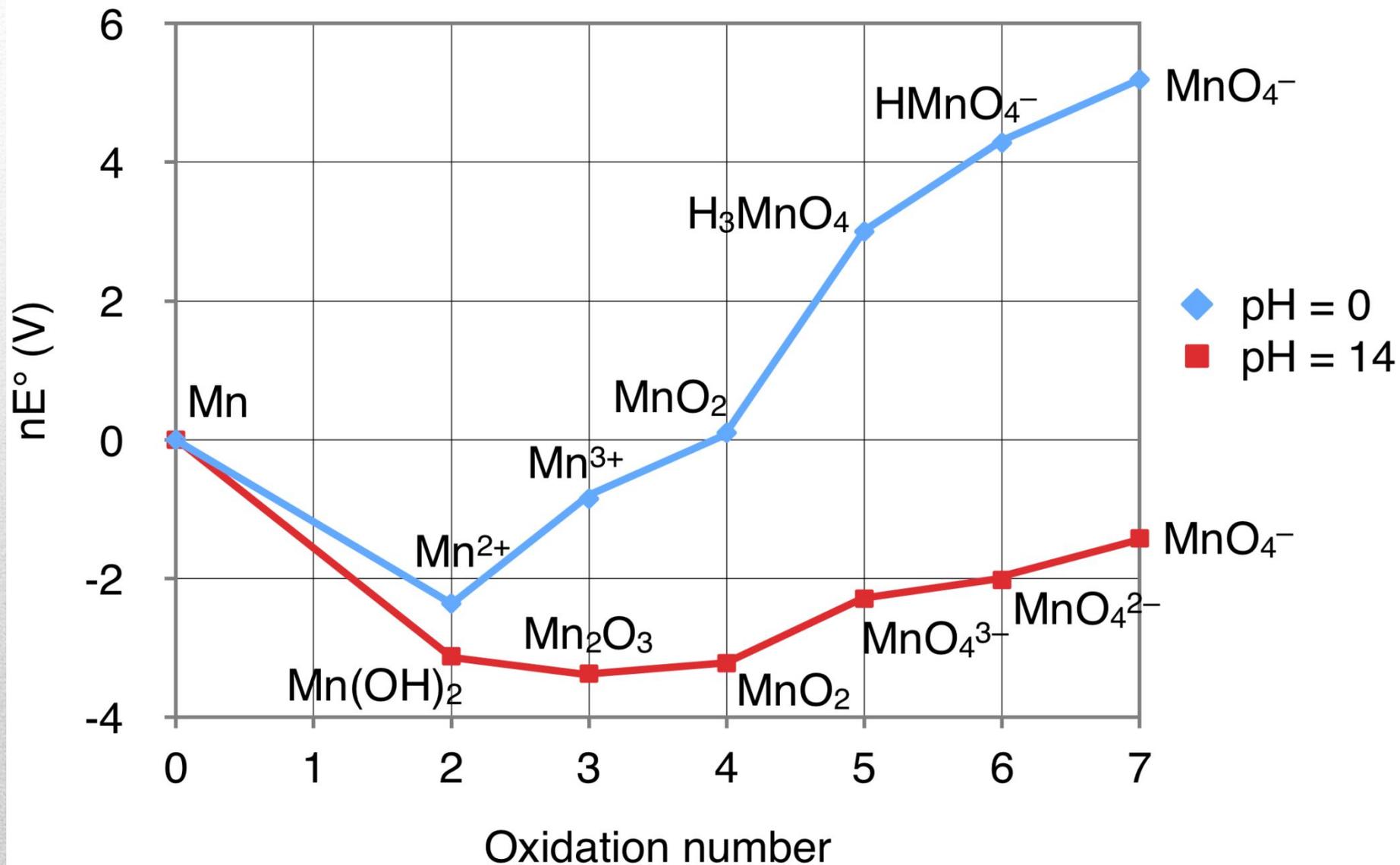


# Формы представления потенциалов

## 4. Диаграмма Пурбе



# Frost diagram for manganese





*Российский Государственный Университет нефти и газа имени И. М. Губкина*  
*Кафедра общей и неорганической химии*

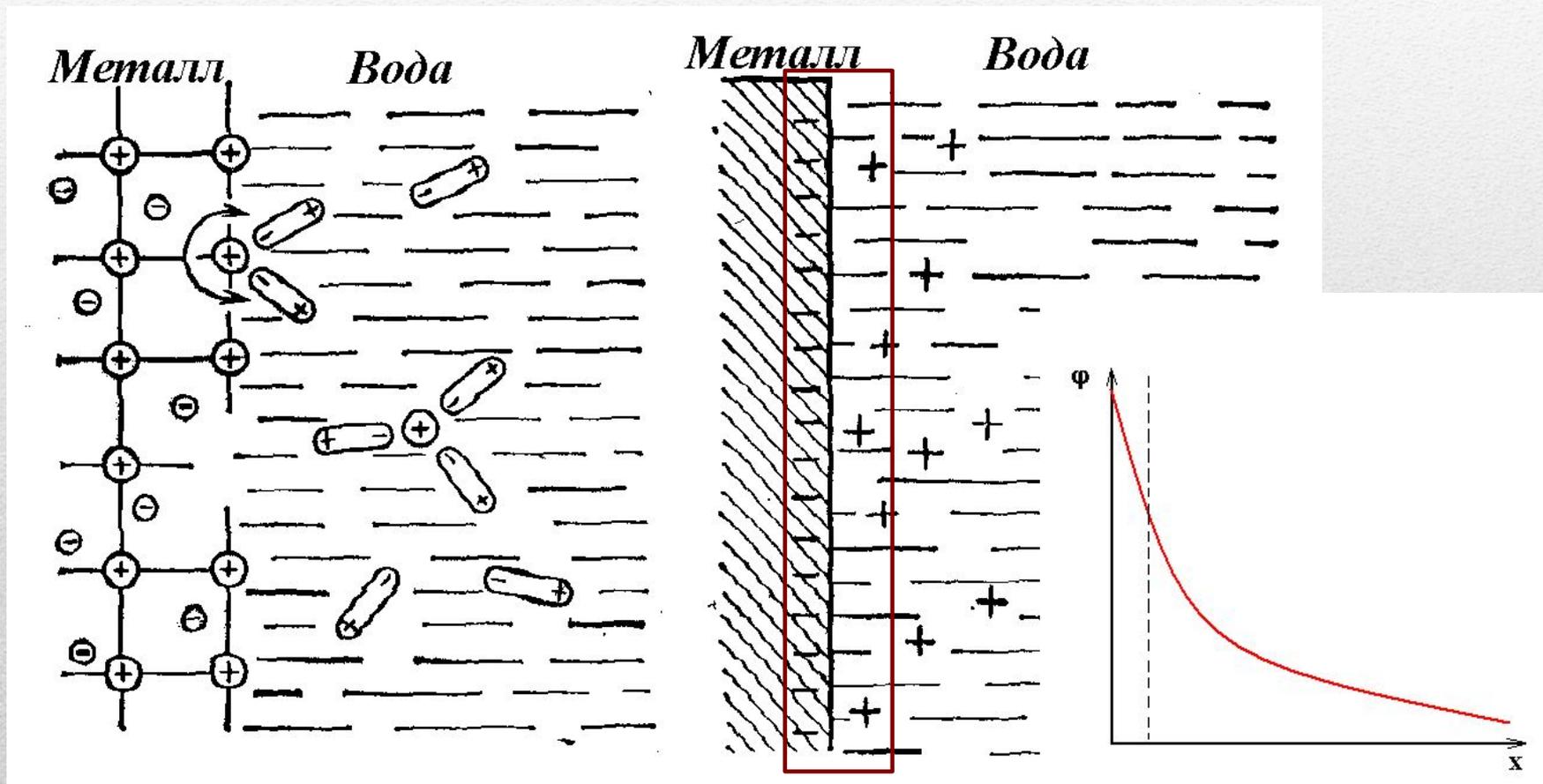
**ЛЕКЦИЯ 16**

# **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**

*К.т.н., доцент Рогалева Елена Валерьевна*

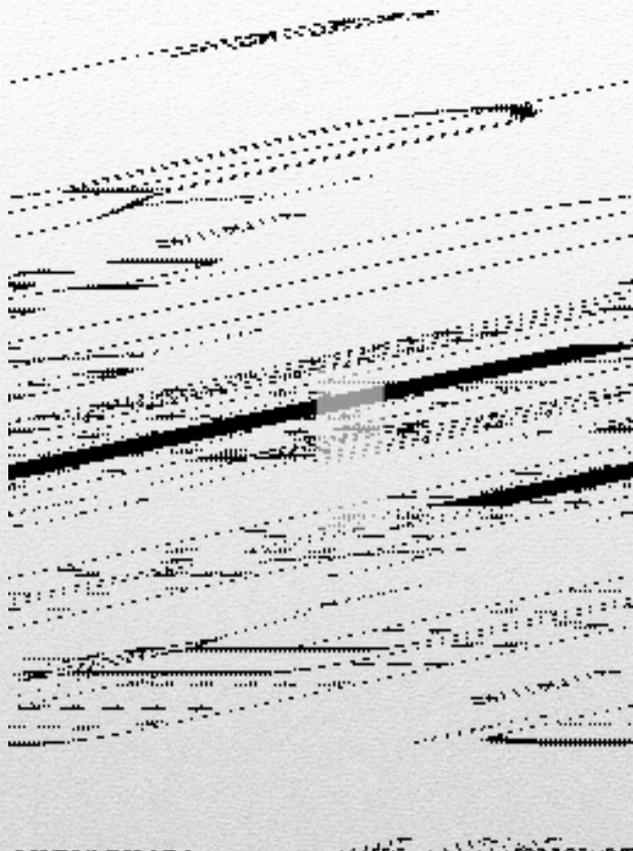
---

## Возникновение электродного потенциала



ДЭС

# Стандартный водородный электрод

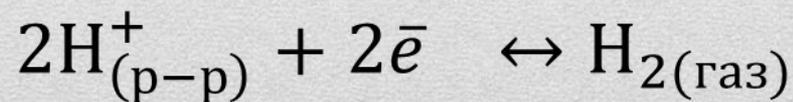


2- платиновая пластина, покрытая высокодисперсной платиной (платиновой чернью);

5 - 1 М раствор серной кислоты, заливаемой в сосуд 1 через трубку 3 с краном 4;

6 - трубка с краном для подачи водорода при давлении 101,3 кПа и температуре 25°C;

7- водяной затвор

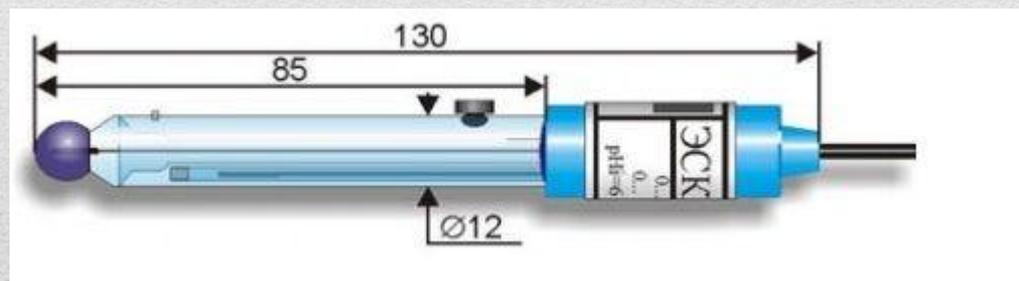


$$\varphi_{2\text{H}/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В (в вольтах)}$$

## Другие электроды сравнения

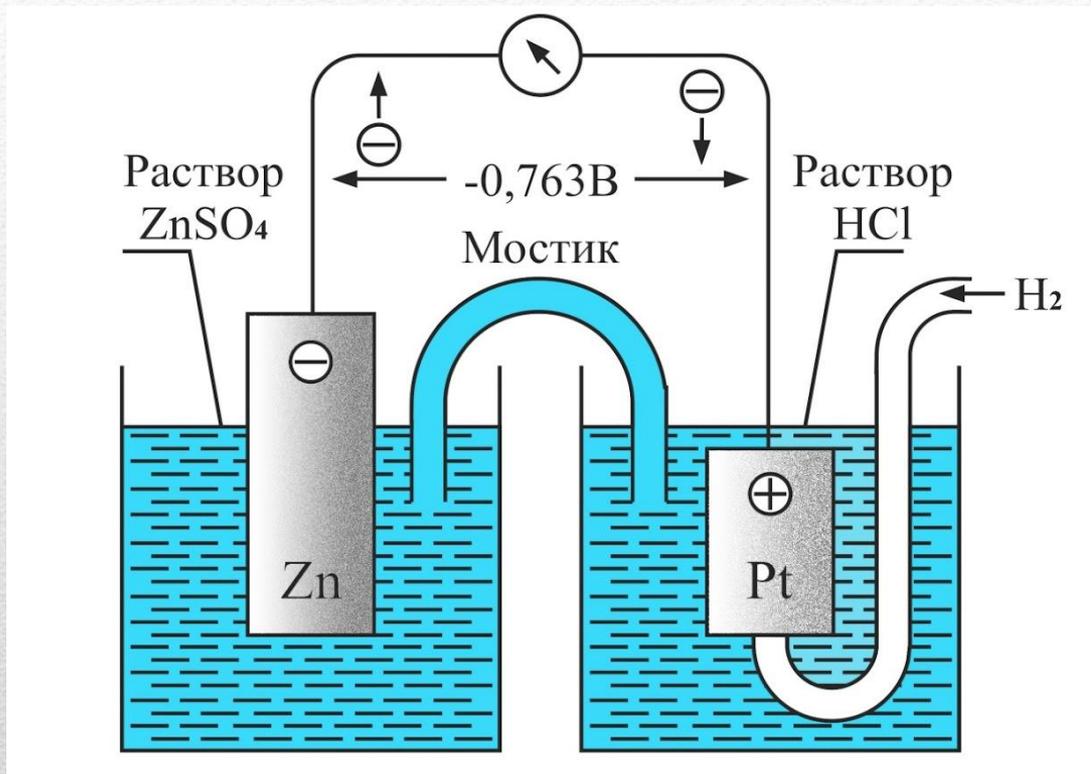


Каломельный электрод

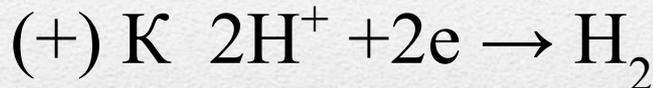
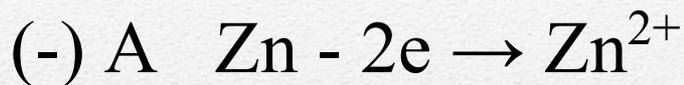
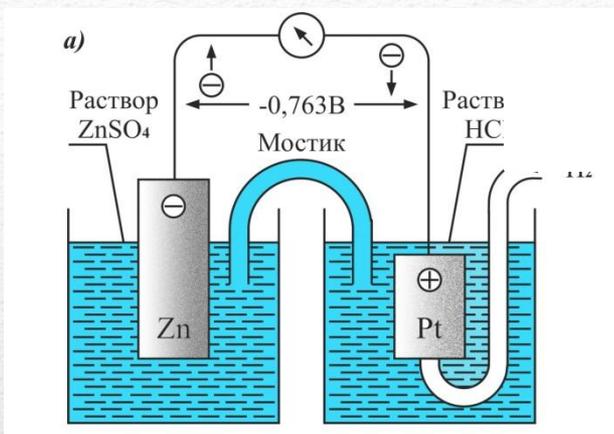


Хлорсеребряный электрод

# Схема измерения стандартного потенциала металла

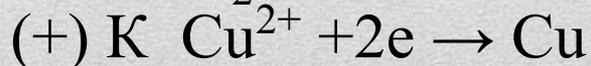
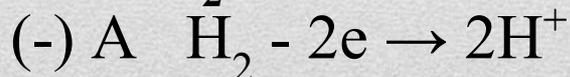


# Схема измерения стандартного потенциала металла



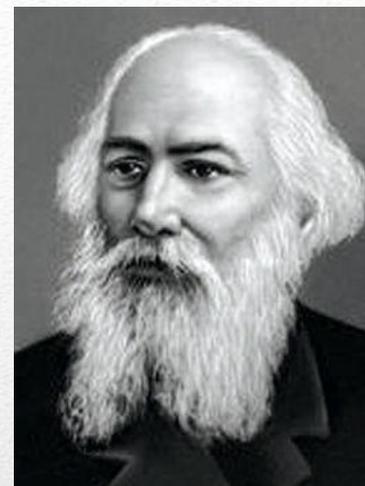
$$\text{ЭДС} = E^0 (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76\text{В}$$

С малоактивными металлами: А



$$\text{ЭДС} = E^0 (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0.34\text{В}$$

# Ряд активности металлов

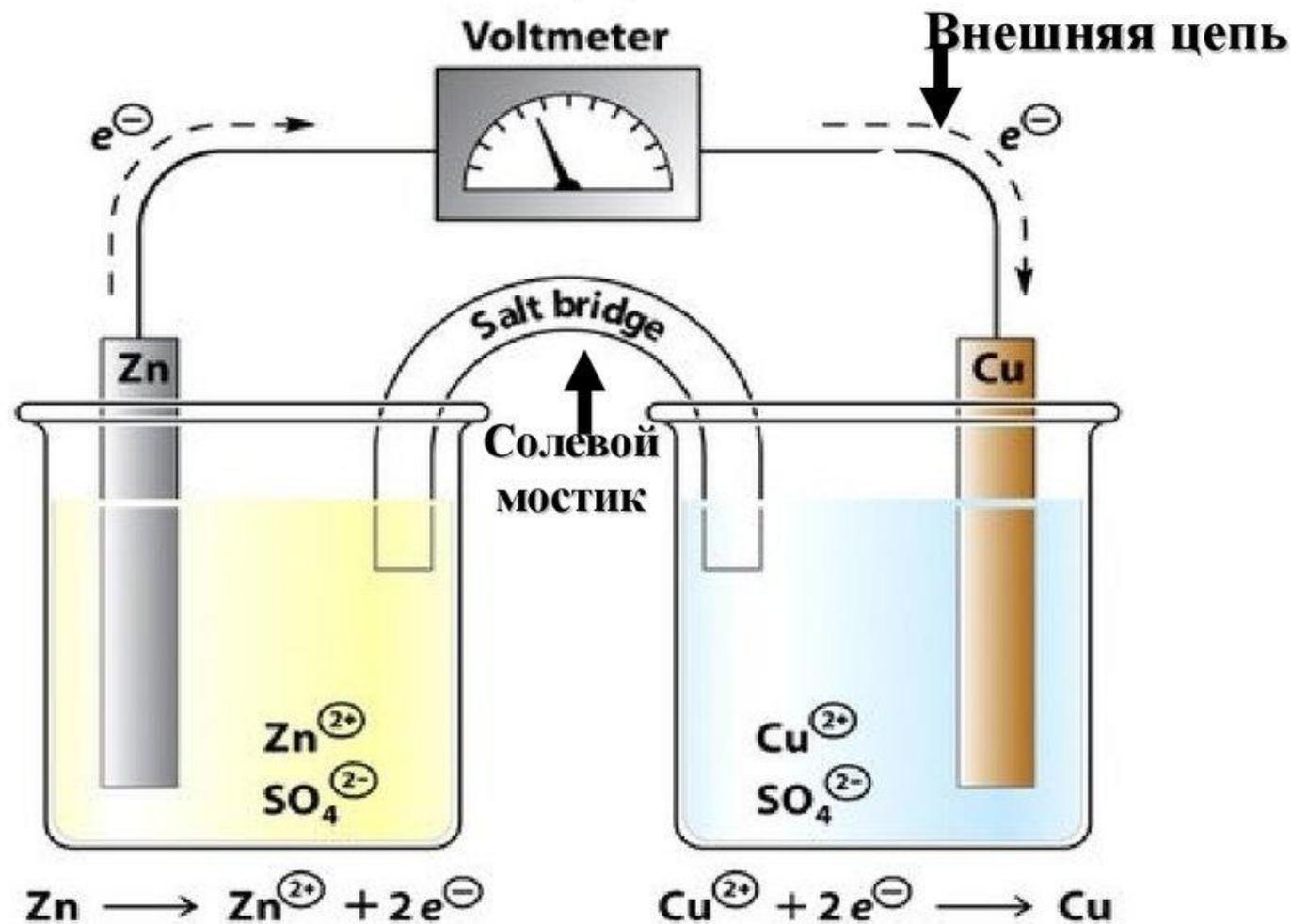


**Н. Н. Бекетов**  
(1827-1911)

## Электрохимический ряд напряжений металлов

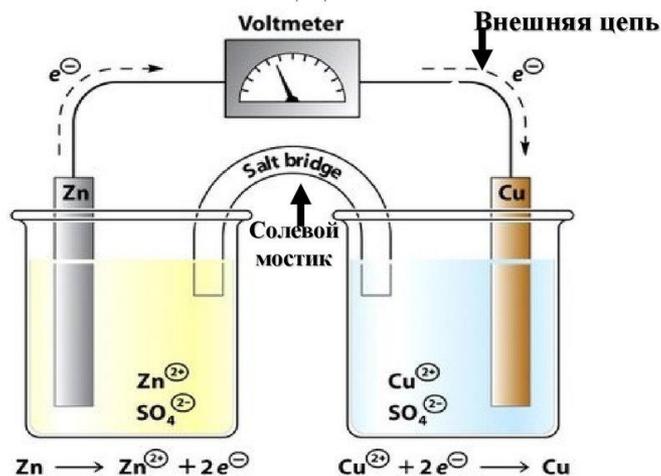
|           |           |          |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |        |           |           |           |           |           |
|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <i>Li</i> | <i>Cs</i> | <i>K</i> | <i>Ba</i> | <i>Ca</i> | <i>Na</i> | <i>Mg</i> | <i>Al</i> | <i>Zn</i> | <i>Fe</i> | <i>Co</i> | <i>Ni</i> | <i>Sn</i> | <i>Pb</i> | $H_2$  | <i>Cu</i> | <i>Ag</i> | <i>Hg</i> | <i>Pt</i> | <i>Au</i> |
| -3.04     | -3.01     | -2.92    | -2.90     | -2.87     | -2.71     | -2.36     | -1.66     | -0.76     | -0.44     | -0.28     | -0.25     | -0.14     | -0.13     | 0      | +0.34     | +0.80     | +0.85     | -1.28     | -1.50     |
| $Li^+$    | $Cs^+$    | $K^+$    | $Ba^{2+}$ | $Ca^{2+}$ | $Na^+$    | $Mg^{2+}$ | $Al^{3+}$ | $Zn^{2+}$ | $Fe^{2+}$ | $Co^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Sn^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $2H^+$ | $Cu^{2+}$ | $Ag^+$    | $Hg^+$    | $Pt^{2+}$ | $Au^{3+}$ |

# Медно-цинковый элемент Якоби-Даниеля

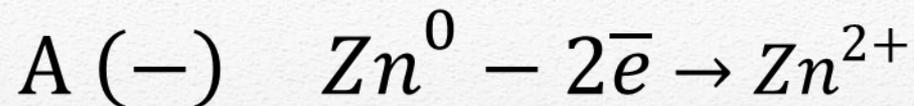


# Гальванические элементы

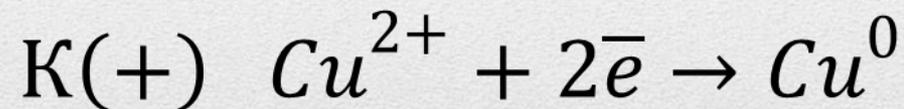
Медно-цинковый элемент  
Якоби-Даниеля



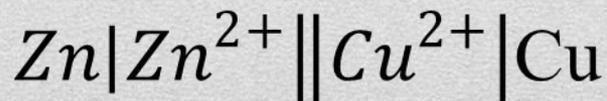
на аноде:



на катоде:



Краткая схема ГЭ

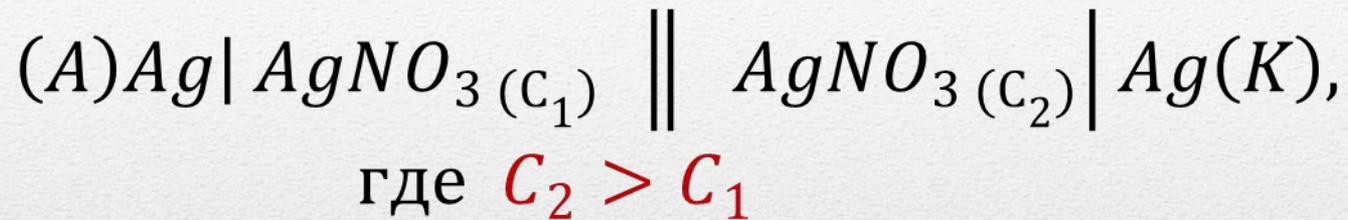


Полная схема ГЭ **A**(-)**Zn** | **ZnSO<sub>4</sub>** || **CuSO<sub>4</sub>** | **Cu**(+)**K**

$$E (\text{ЭДС}) = \varphi_K - \varphi_a = 0,34 - 0,76 = 1,1\text{В}$$

# Гальванические элементы

## Концентрационный элемент



## Уравнение Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{Me^{+n}}$$

---

# Батареи и промышленные источники тока

## Сухой гальванический элемент Ж. Лекланше

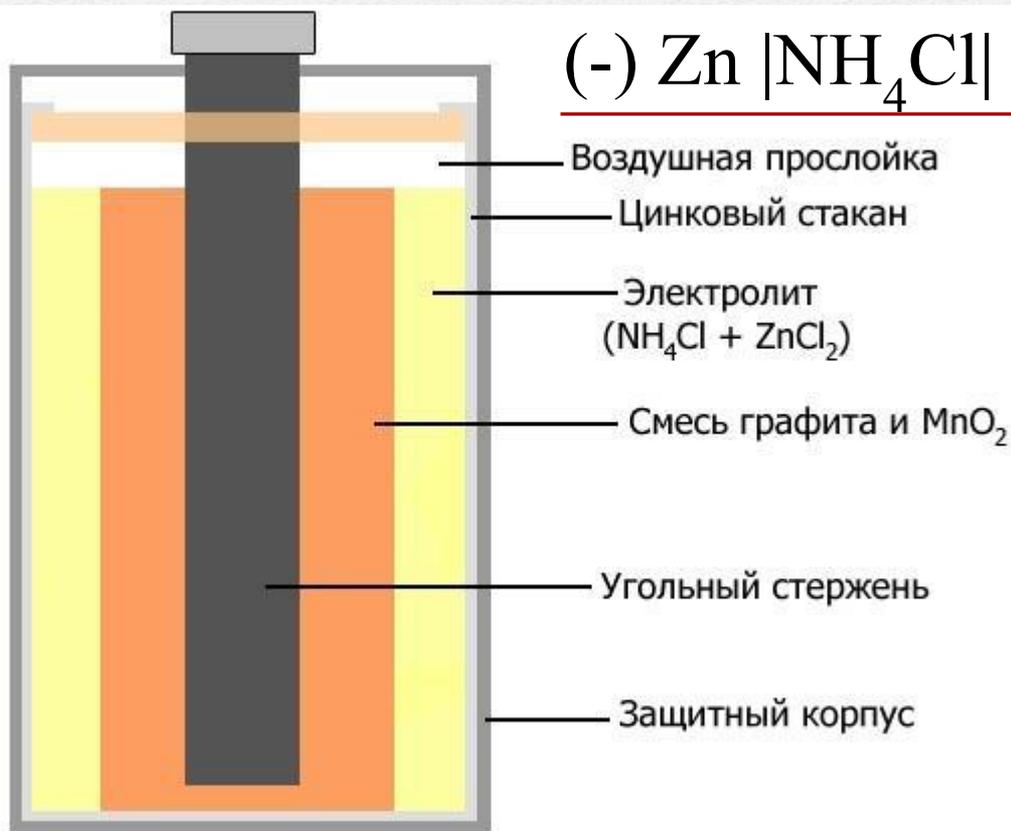


Ж. Лекланше  
(1839-1882)



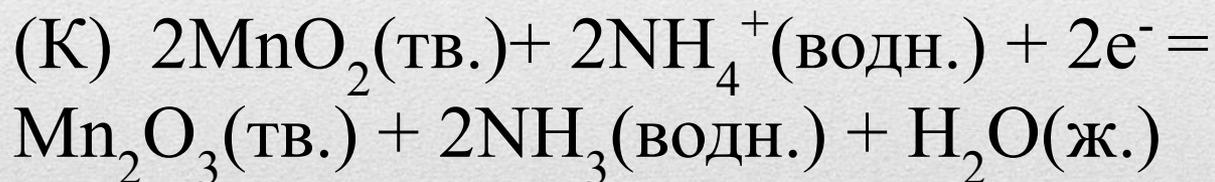
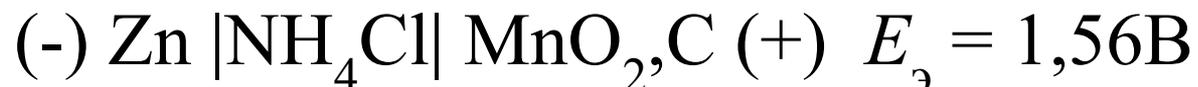
# Батареи и промышленные источники тока

## Сухой гальванический элемент Г.Э. Лекланше



# Батареи и промышленные источники тока

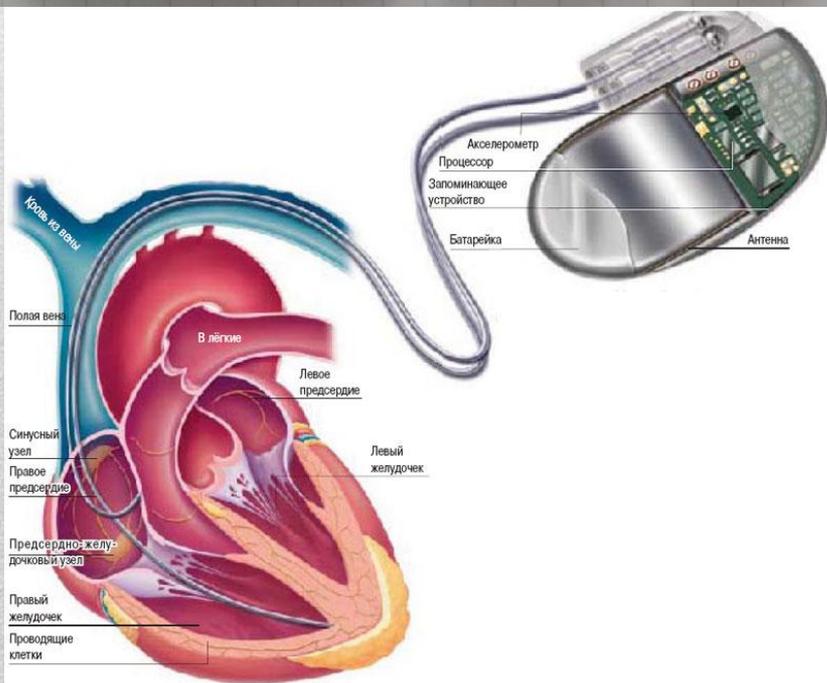
## Сухой гальванический элемент Г.Э. Лекланше



Токообразующая реакция элемента

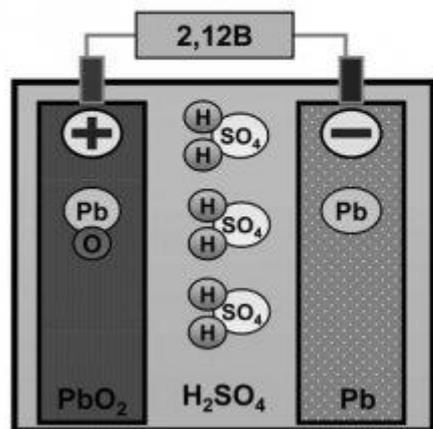


# Батареи и промышленные источники тока

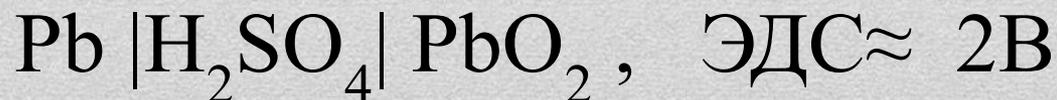


# Батареи и промышленные источники тока

## Аккумуляторы. Свинцовый аккумулятор

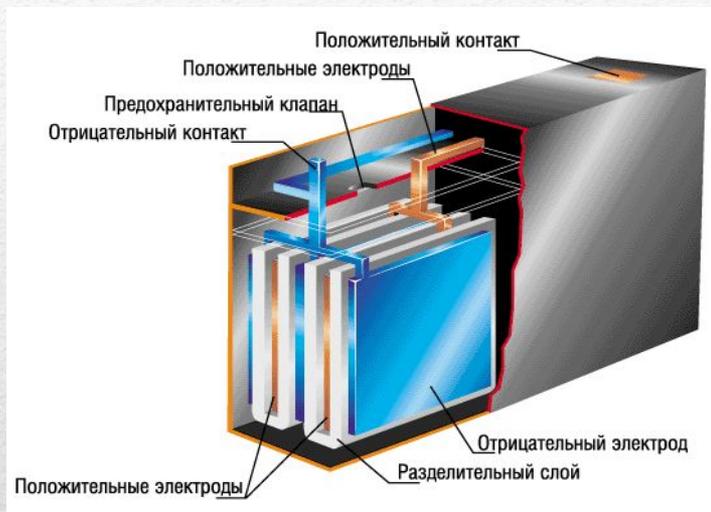


Электролит:  
29...34 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
71...66 % H<sub>2</sub>O  
Плотность 1,21...1,26 Mg/m<sup>3</sup>



# Батареи и промышленные источники тока

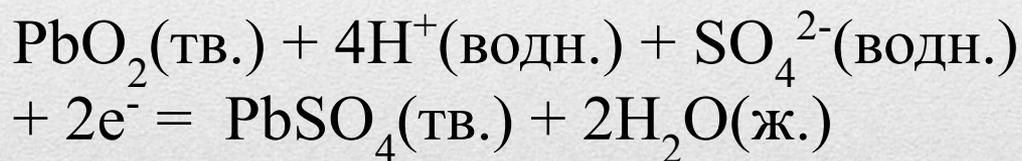
## Аккумуляторы. Свинцовый аккумулятор



На аноде:

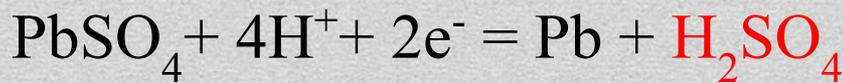


На катоде:

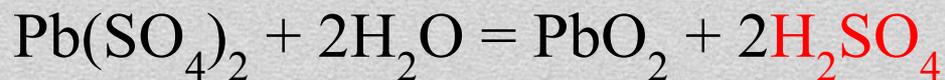
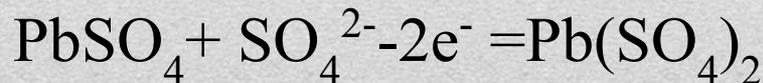


При зарядке

на «-» электроде

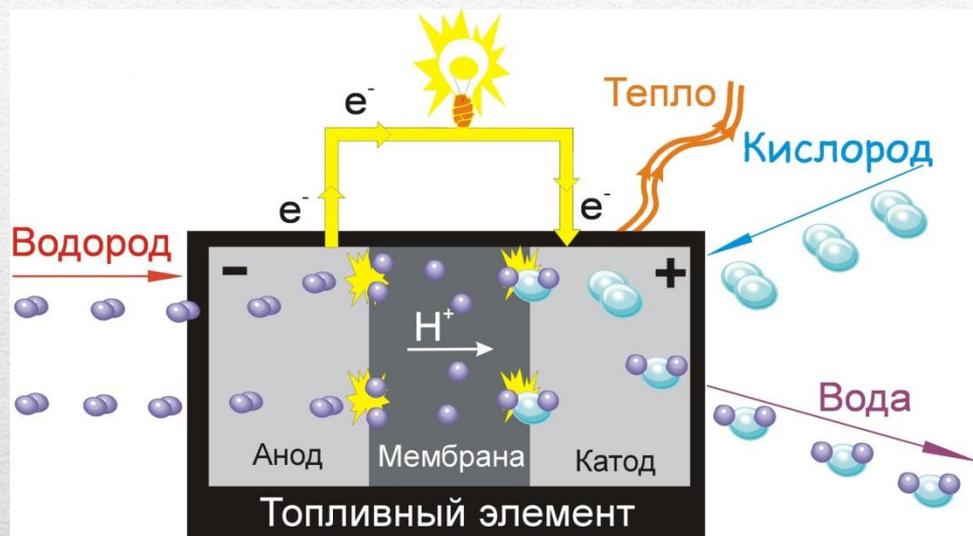


на «+» электроде



# Батареи и промышленные источники тока

## Топливные элементы

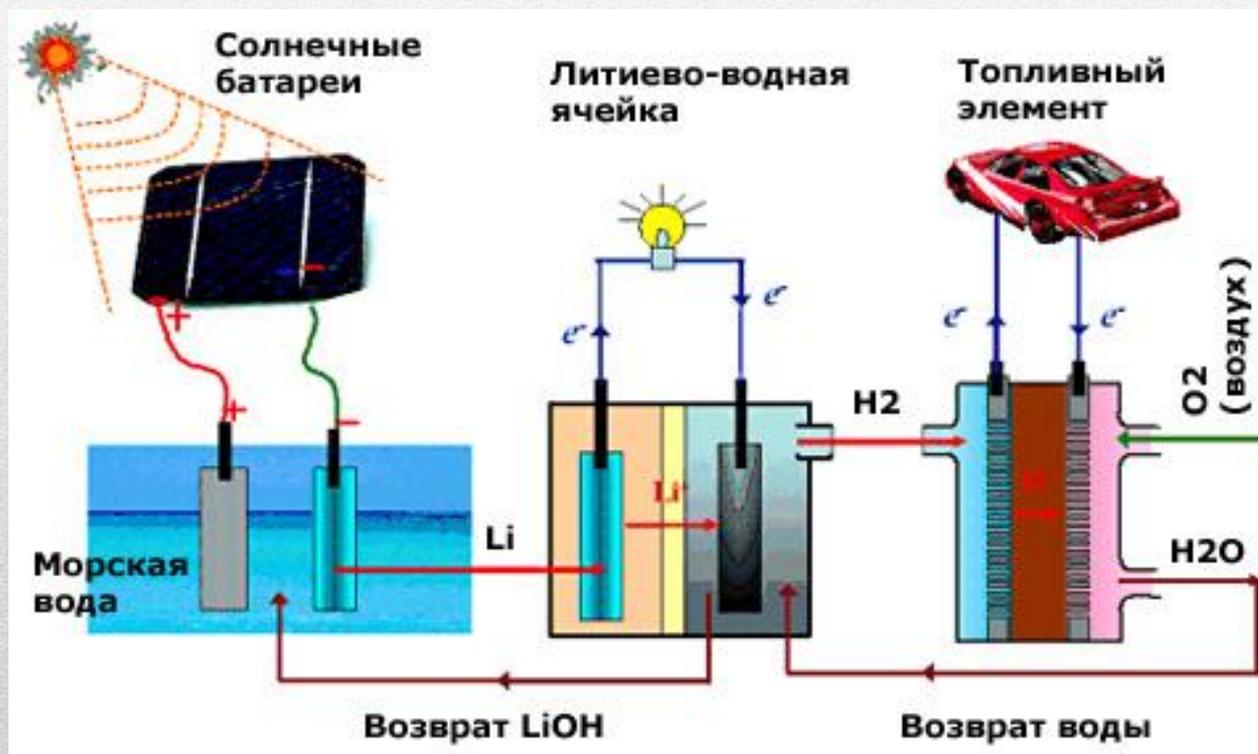


На аноде:  $2\text{H}_2(\text{г.}) + 4\text{OH}^-(\text{водн.}) - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$

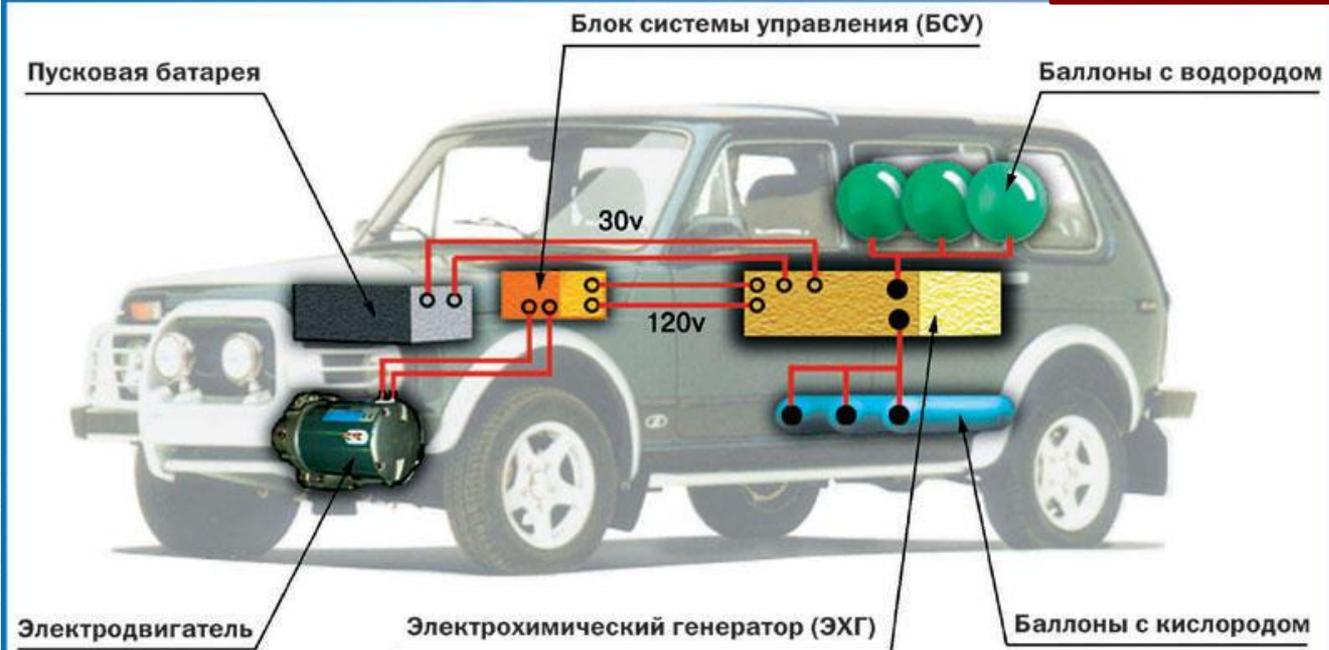
На катоде:  $\text{O}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-(\text{водн.})$   
 $2\text{H}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$

# Батареи и промышленные источники тока

## Топливные элементы



## АВТОМОБИЛЬ НА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ



## СХЕМА ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

