



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

**ЛЕКЦИЯ 15**

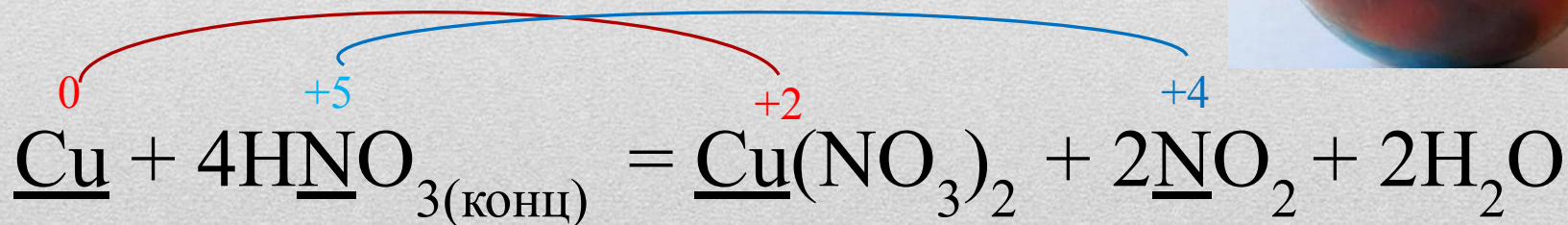
# **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ЧАСТЬ 2)**

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

---

# Типы окислительно-восстановительных реакций

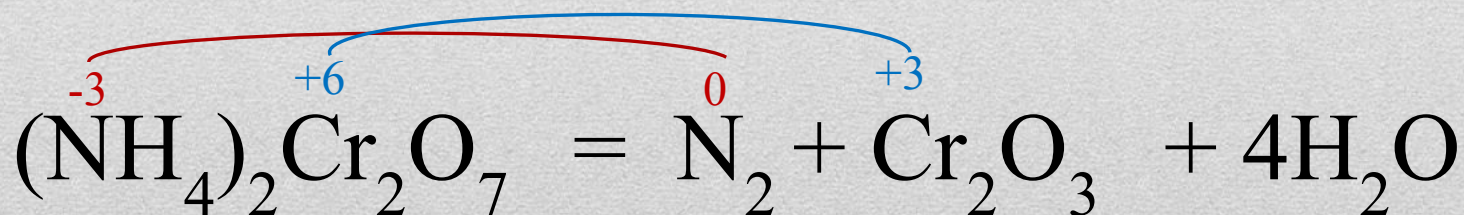
*Межмолекулярные  
окислительно-  
восстановительные реакции*





# Типы окислительно-восстановительных реакций

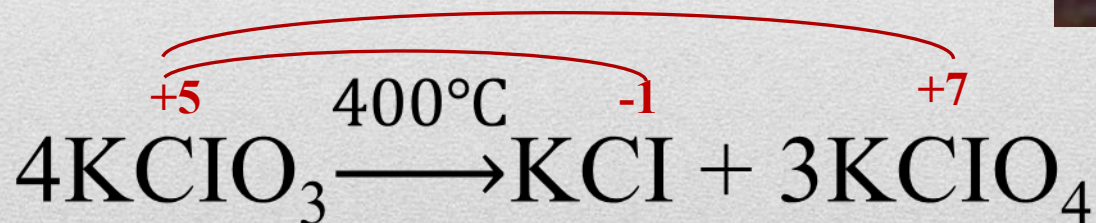
*Внутримолекулярные  
окислительно-  
восстановительные  
реакции*



# Типы окислительно-восстановительных реакций

## *Реакция диспропорционирования*

(самоокисления – самовосстановления)



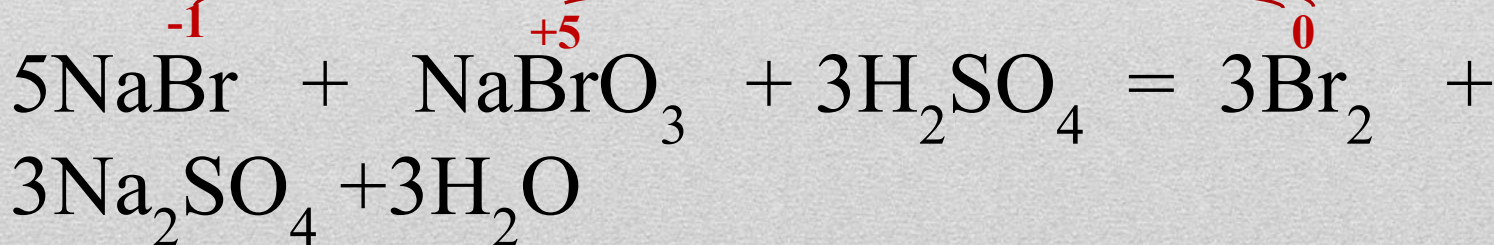


# Типы окислительно-восстановительных реакций

## 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

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

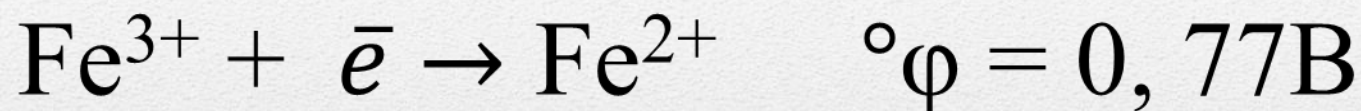
$P = 1 \text{ атм}$

$C = 1 \text{ моль/л}$

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  $\phi_{\text{ок-ля}} > \phi_{\text{в-ля}}$

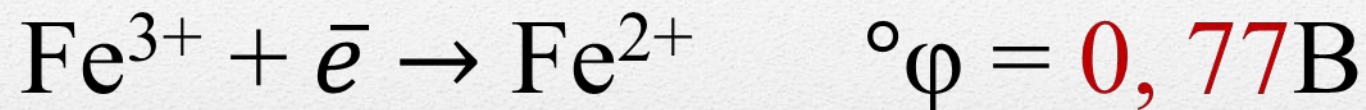
$$\Delta E = \phi_{\text{окислителя}} - \phi_{\text{восстановителя}}$$

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

---



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

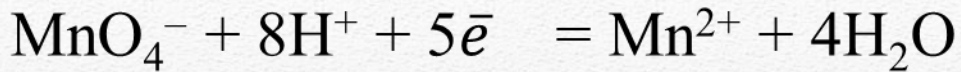
$$E_{\text{ox/red}} = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \cdot \lg \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$$



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

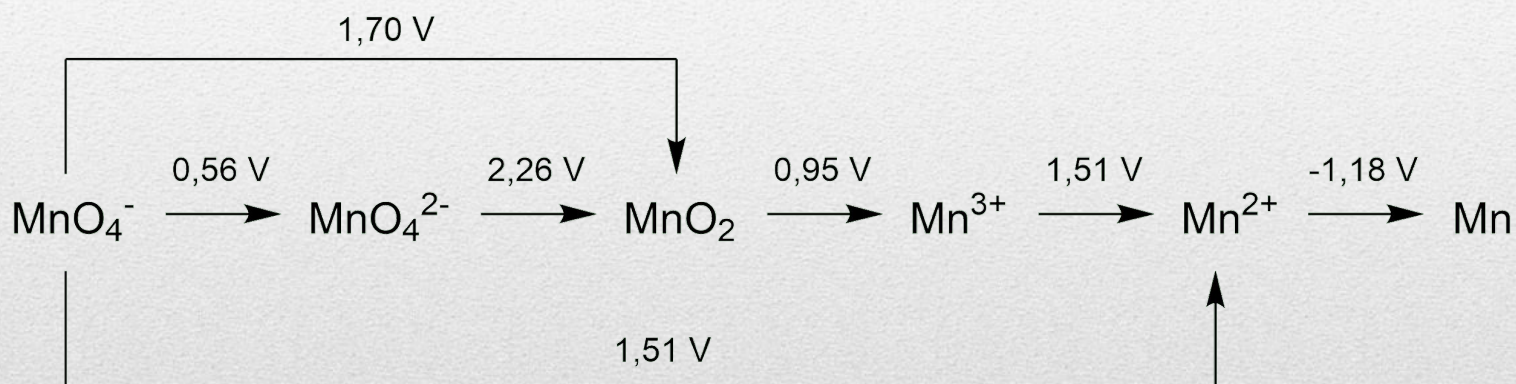
Элемент	Уравнение полуреакции	$E_0^h$ в В	Примечания
Cr	$\text{HCrO}_4^- + 6\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,28	
	$\text{CrO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,40	
	$\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+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



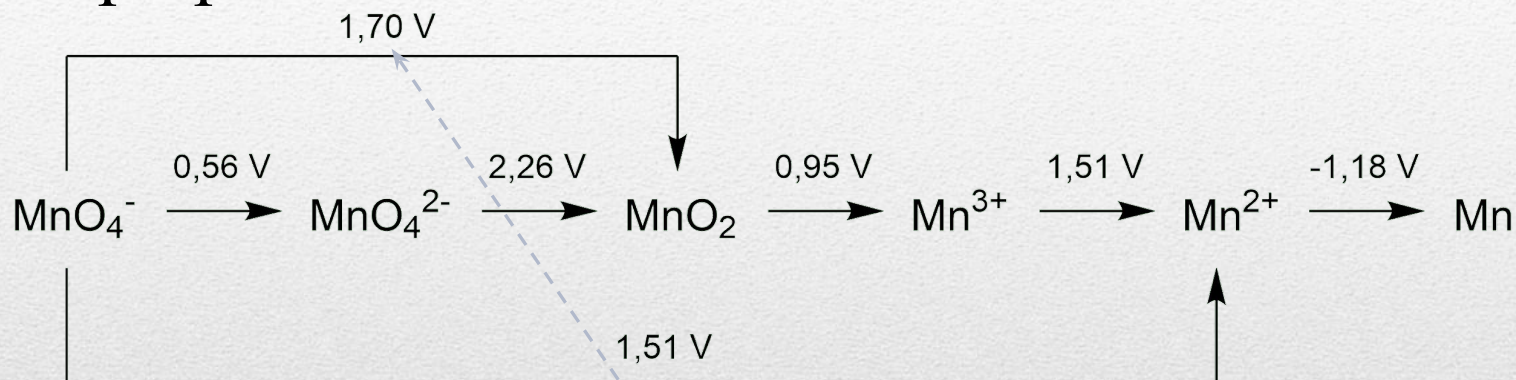
при рН=14



# Формы представления потенциалов

## 2. Диаграмма Латимера

при pH = 0



а) Расчет потенциала окислительно-восстановительной пары

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

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

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

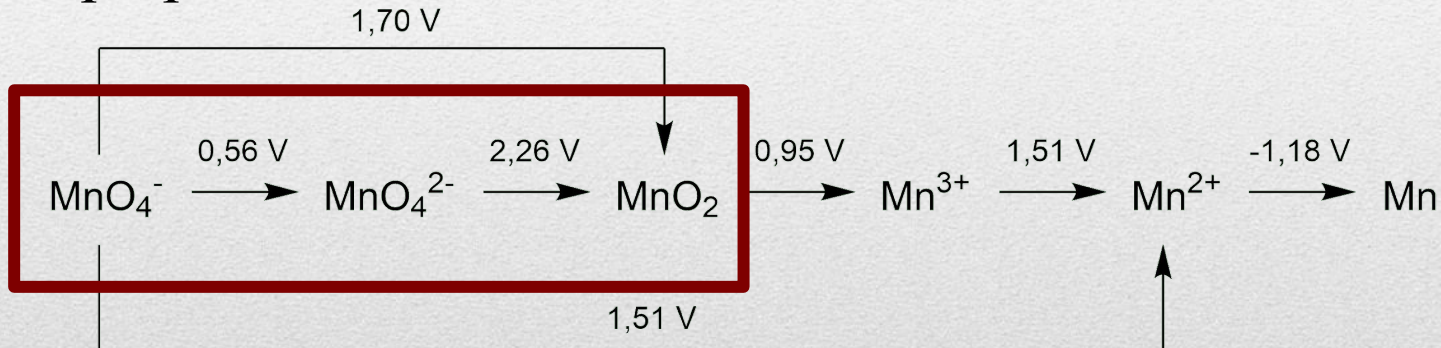


# Формы представления потенциалов

## 2. Диаграмма Латимера

### б) Определение возможности реакции диспропорционирования

при  $\text{pH} = 0$



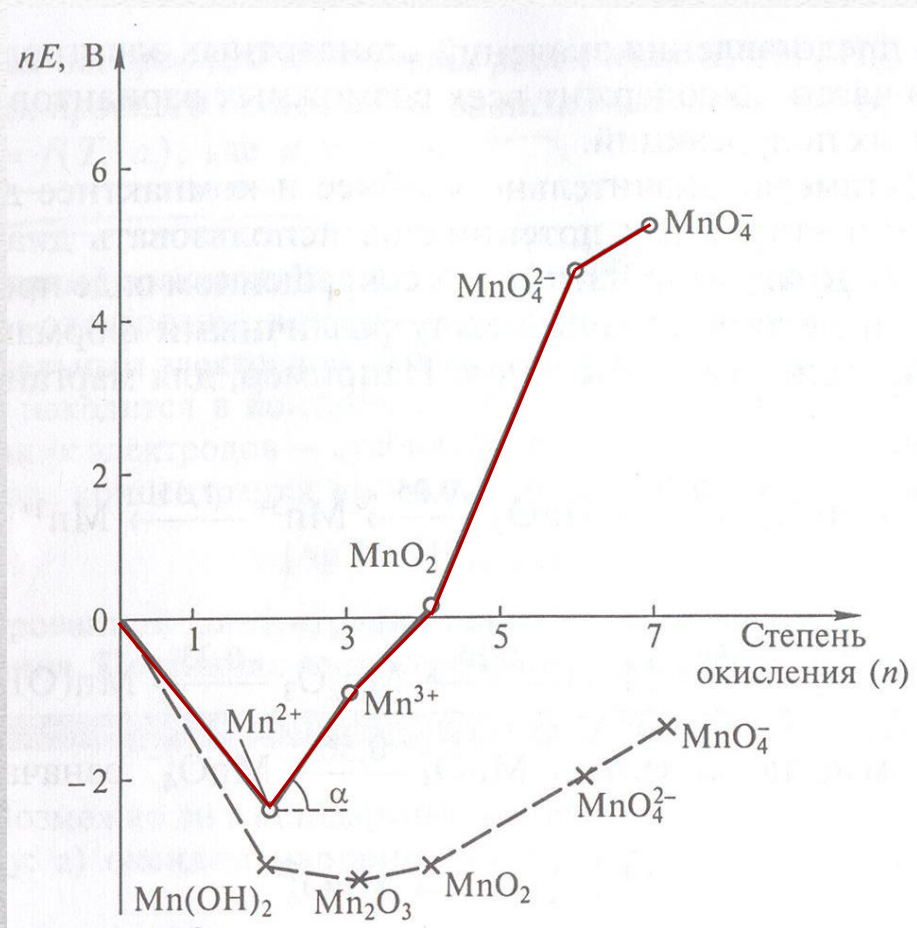
Процесс возможен, если:  $\Delta E = E_2 - E_1 > 0$ :  $0,60 - 0,56 = 0,04$

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

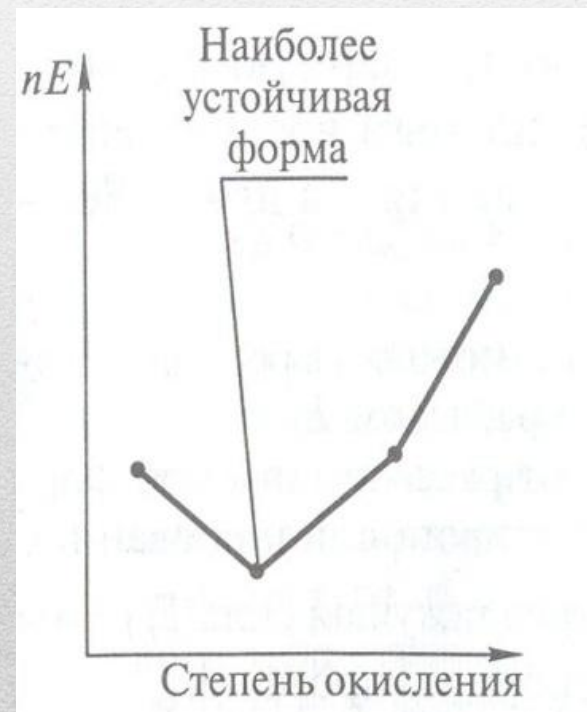


# Формы представления потенциалов

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



— pH = 0  
— pH = 14

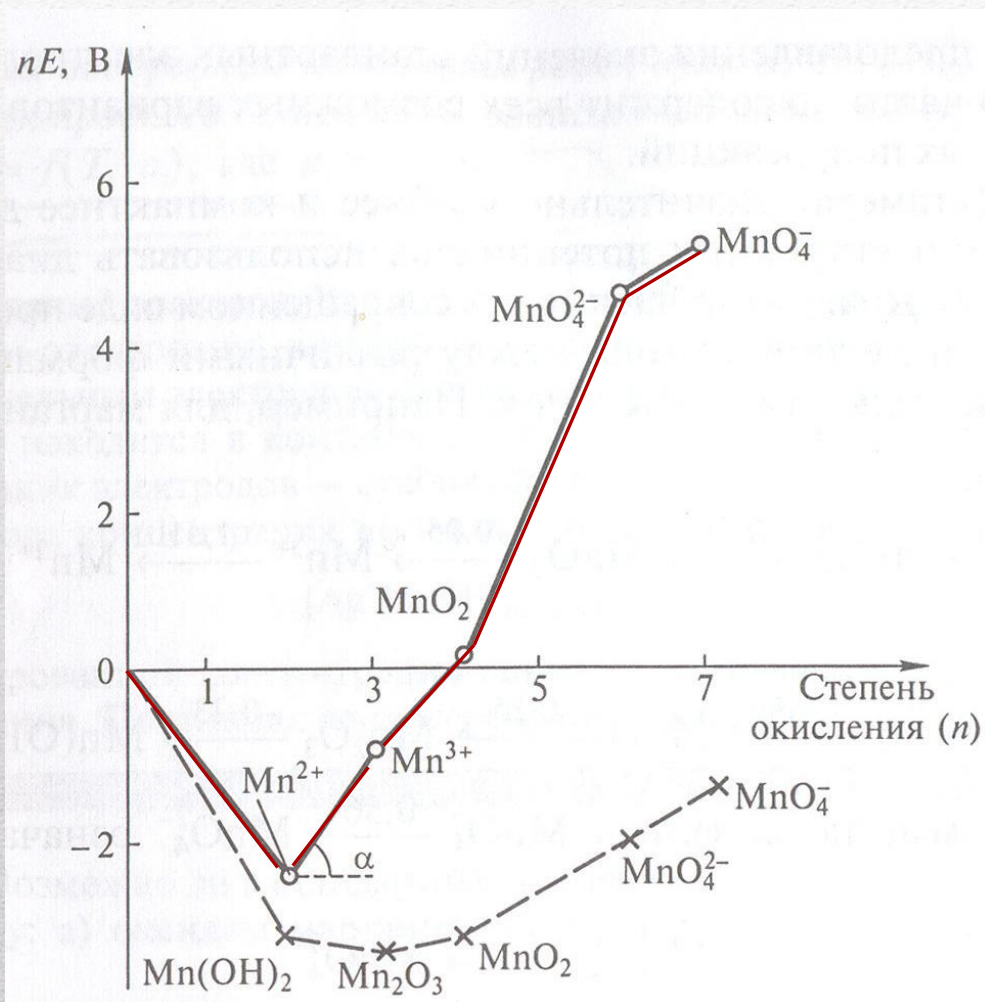


форма	Степень окисления n	$E^{\circ}$ ( $Mn^{n+}/Mn^0$ )	$E^{\circ} \cdot n$
$Mn^{2+}$	+2	-1.18	-2.36

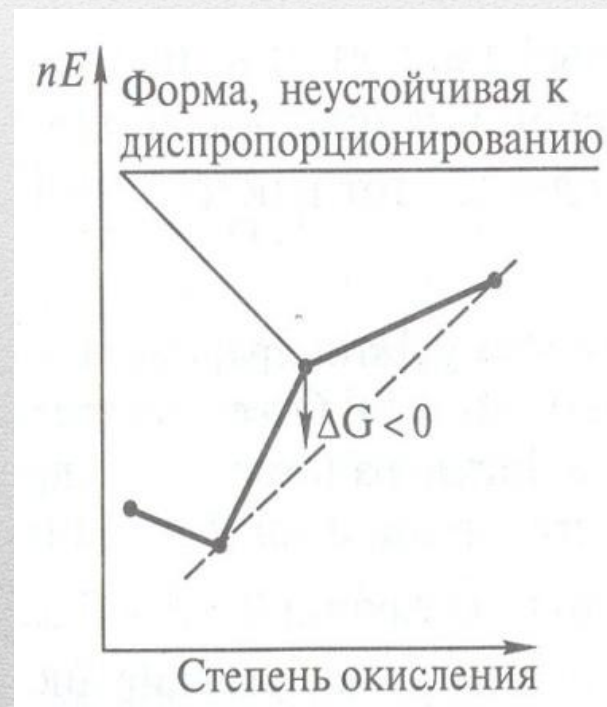


# Формы представления потенциалов

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

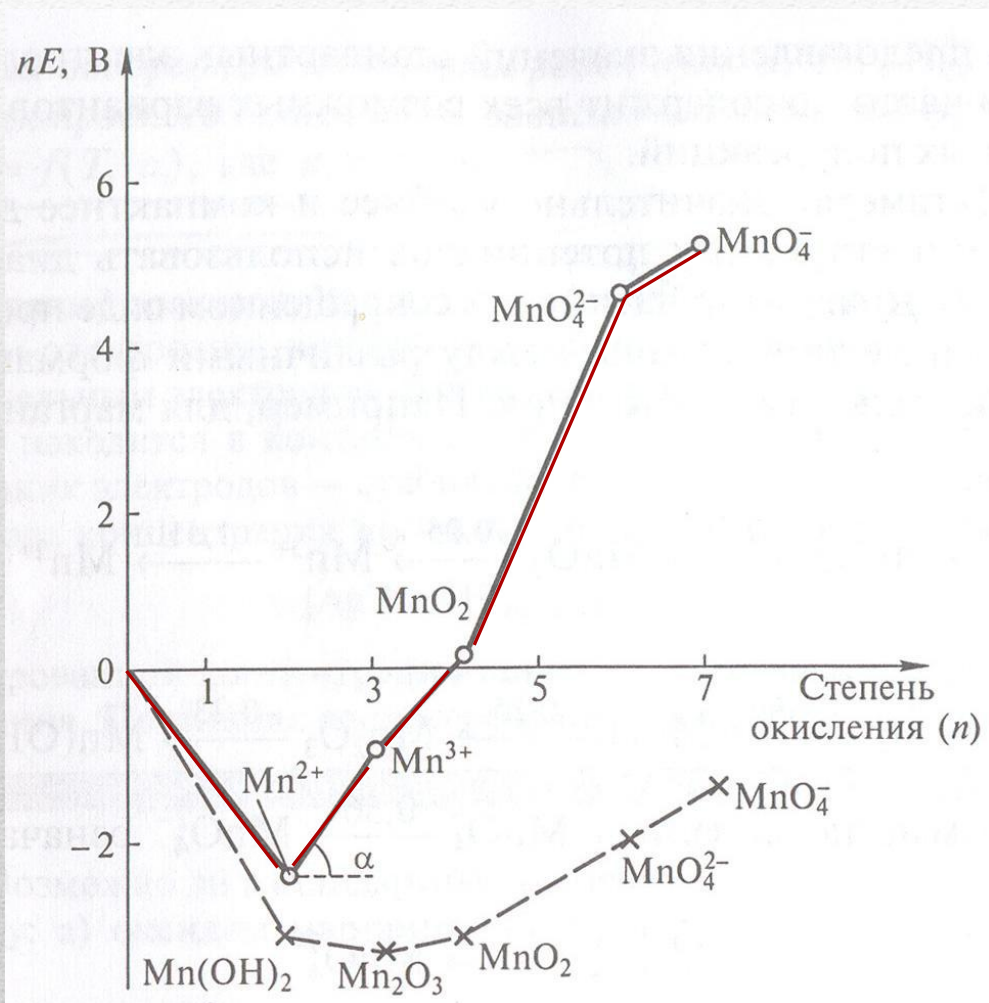


—  $pH = 0$   
—  $pH = 14$

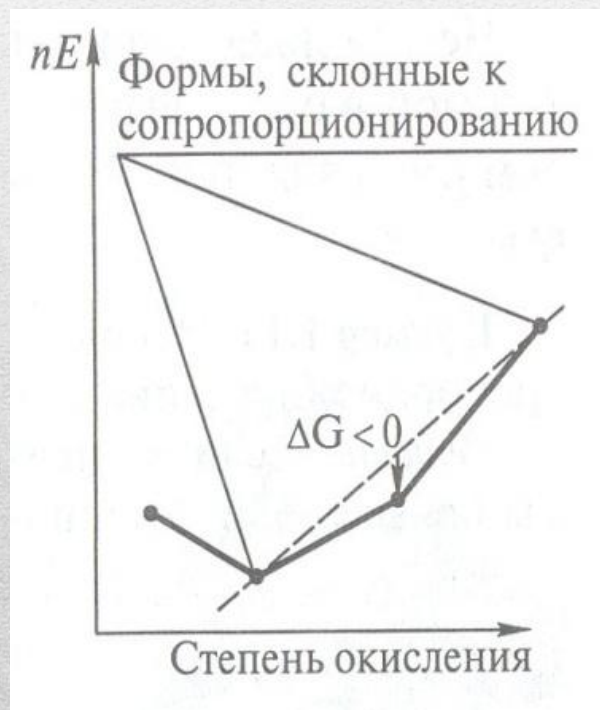


# Формы представления потенциалов

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

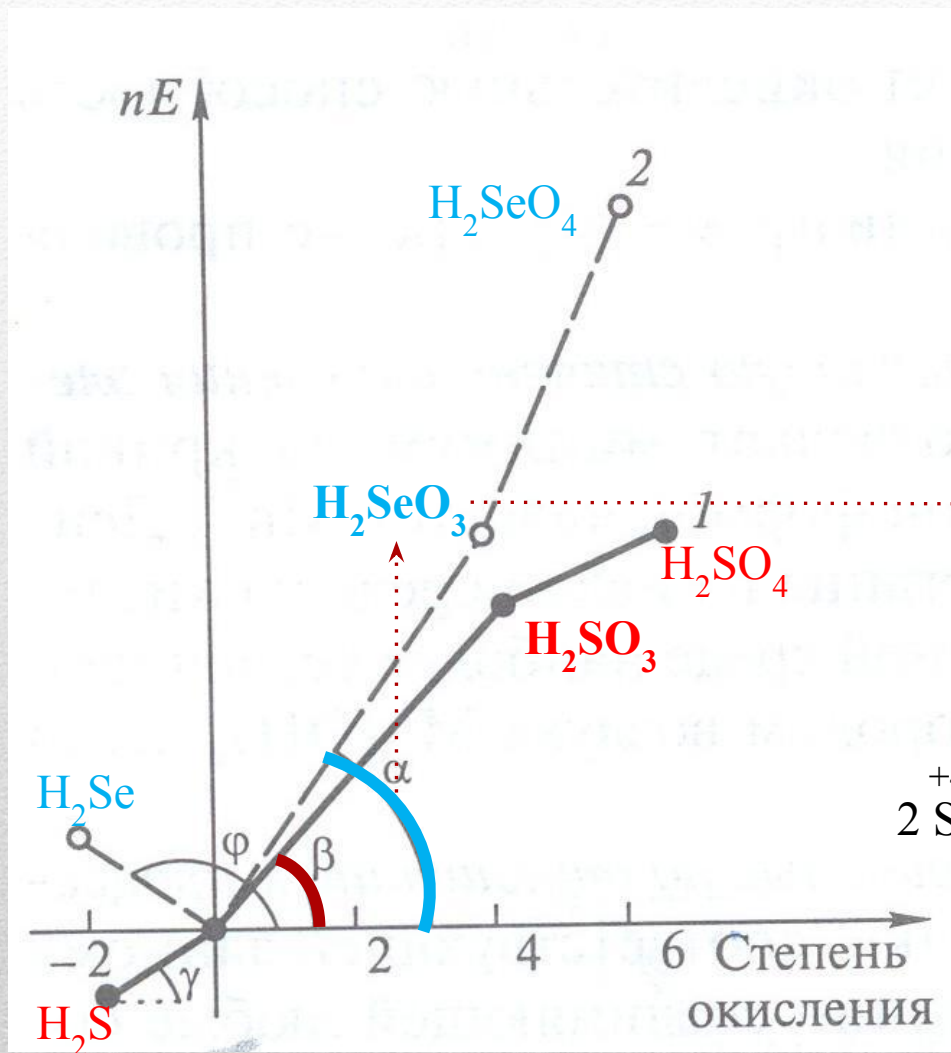


—  $pH = 0$   
—  $pH = 14$

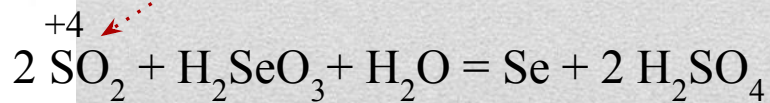




# Диаграмма Фроста для серы и селена (pH = 0)

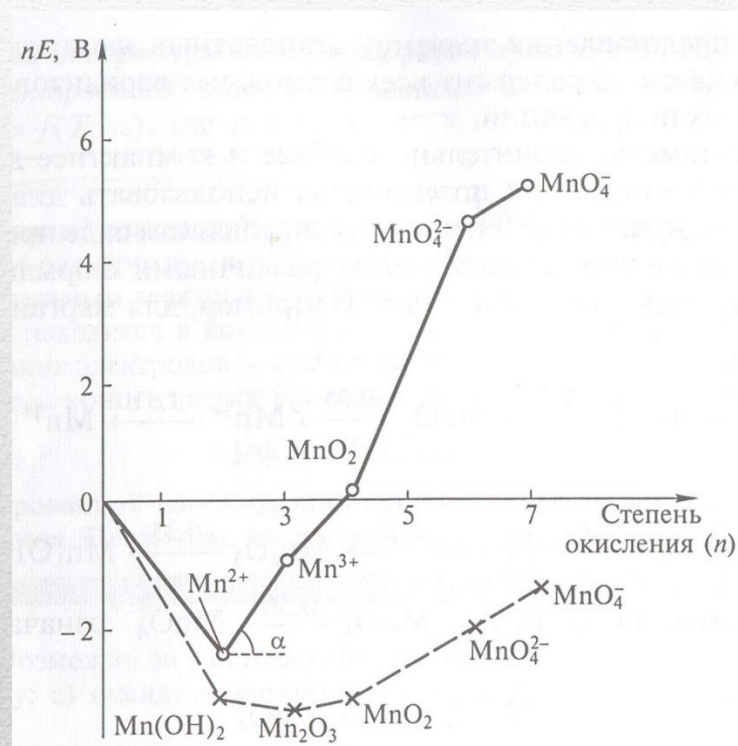
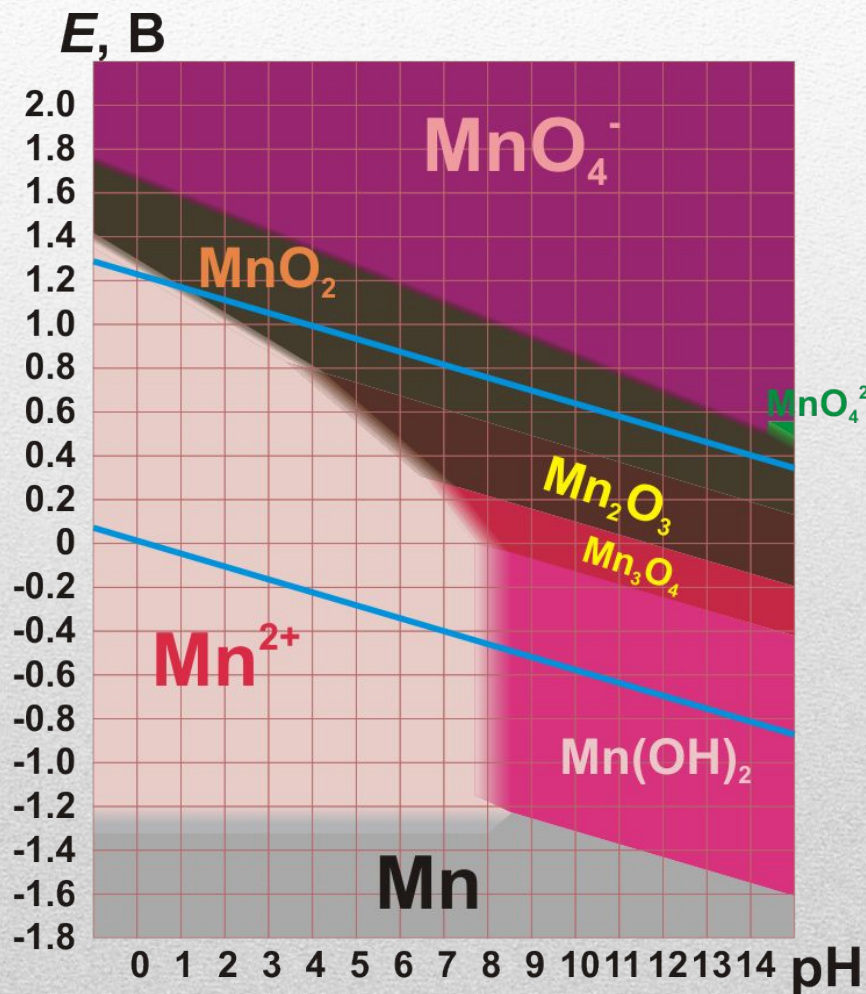


$H_2SeO_3$  более сильный окислитель, чем  $H_2SO_3$



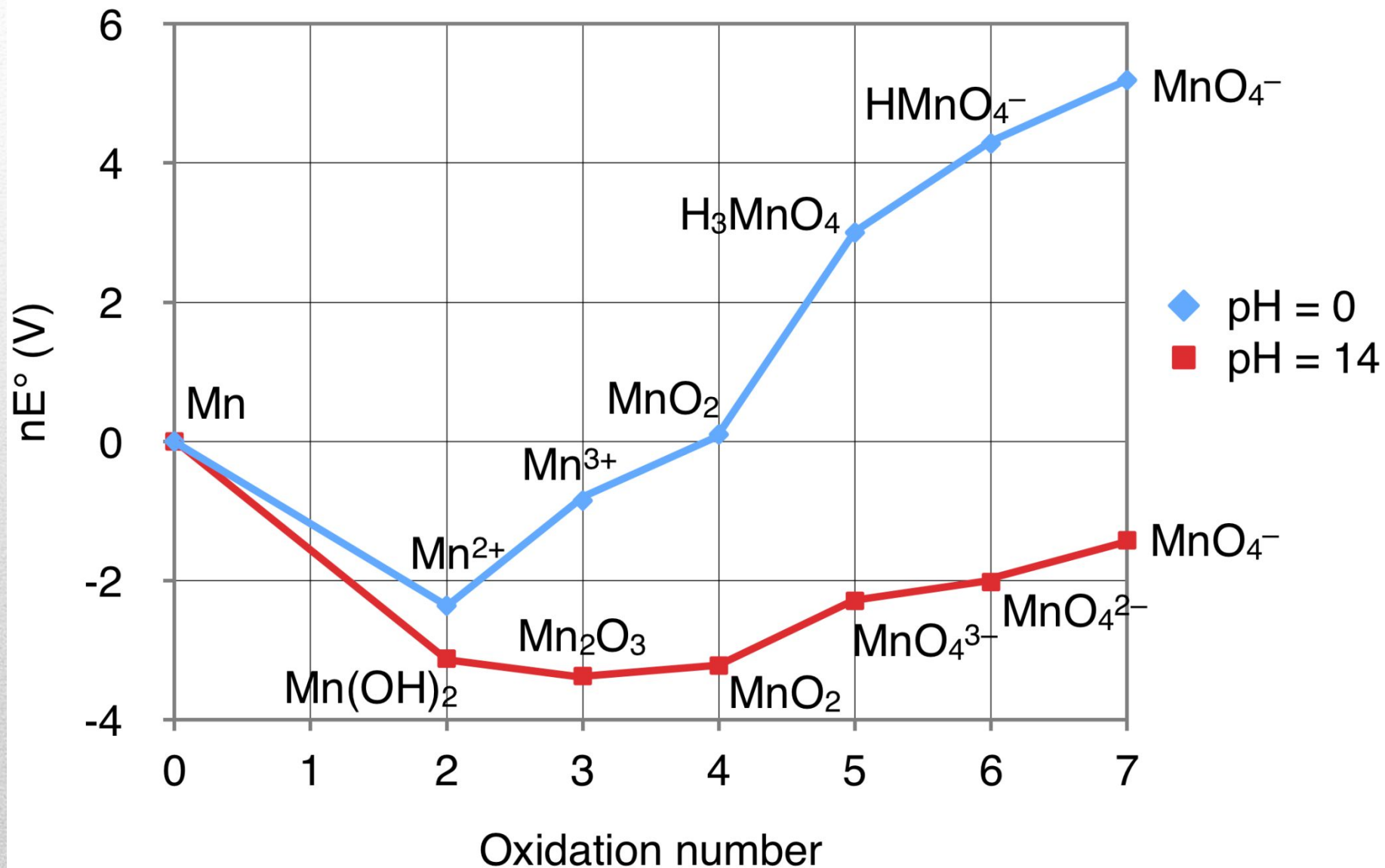
# Формы представления потенциалов

## 4. Диаграмма Пурбе





# Frost diagram for manganese





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

**ЛЕКЦИЯ 16**

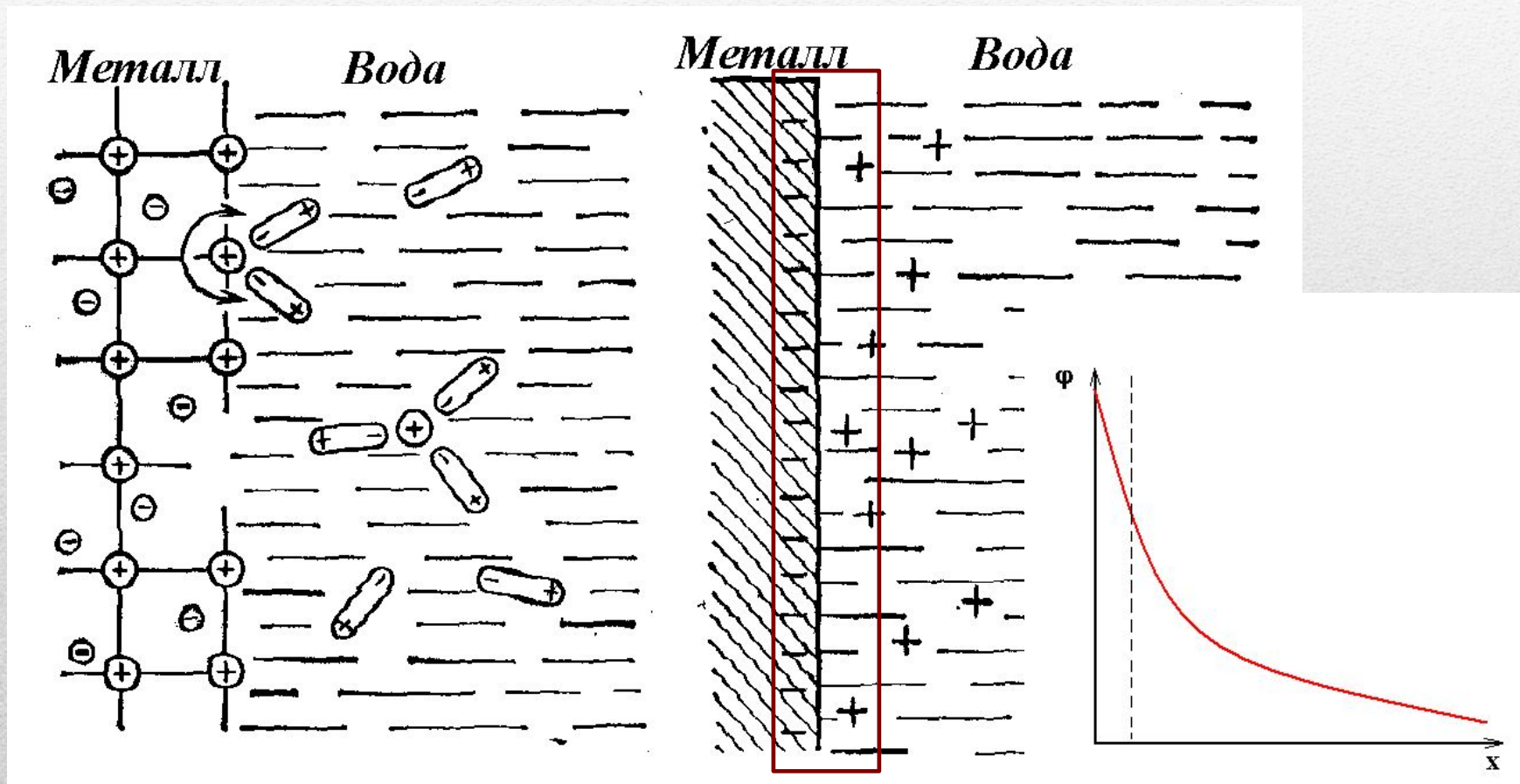
# **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**

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

---



## Возникновение электродного потенциала



ДЭС

# Стандартный водородный электрод

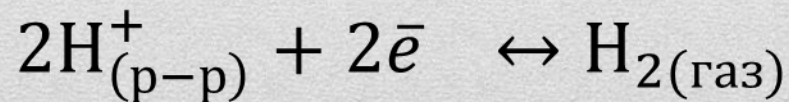


2- платиновая пластина, покрытая высокодисперсной платиной (платиновой чернью);

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



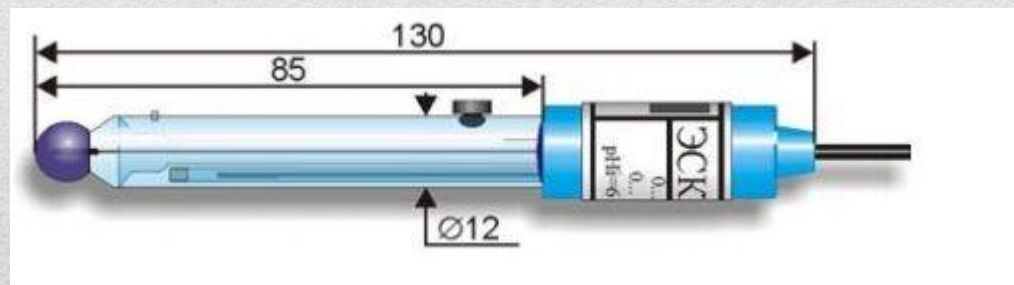
$$\varphi_{2\text{H}/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В (в вольтах)}$$



## Другие электроды сравнения

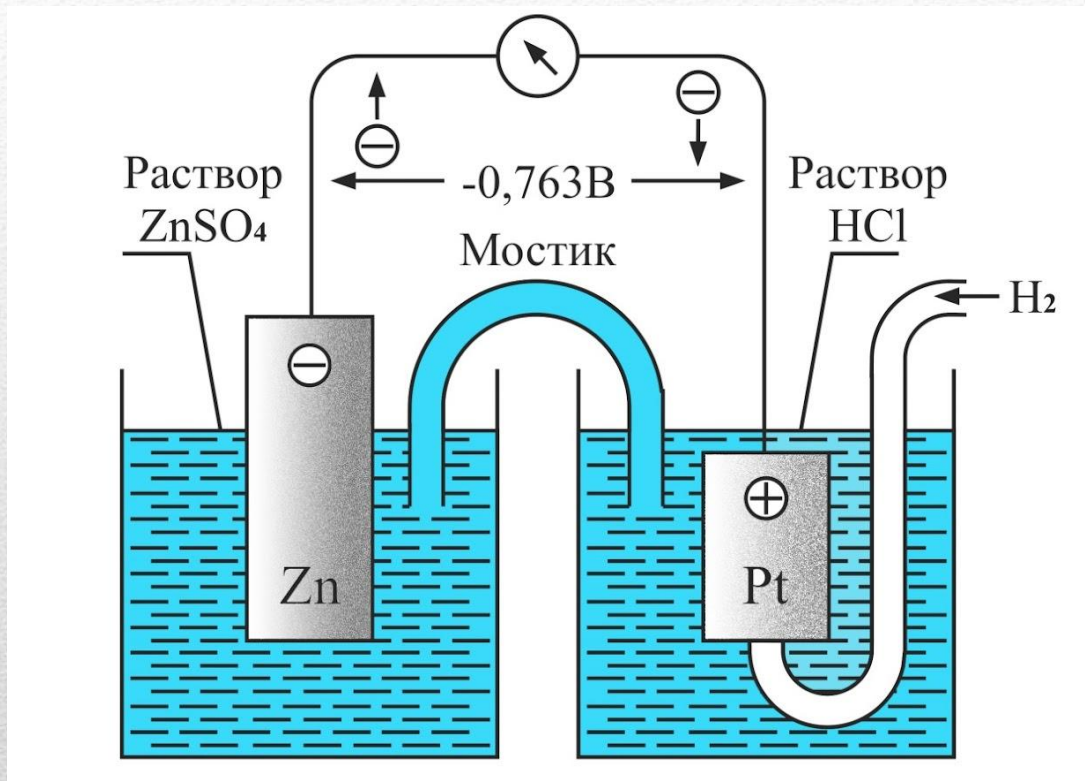


Каломельный электрод



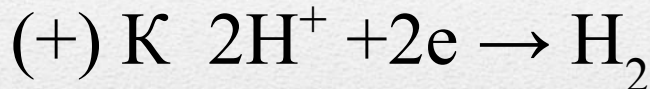
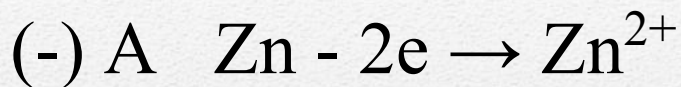
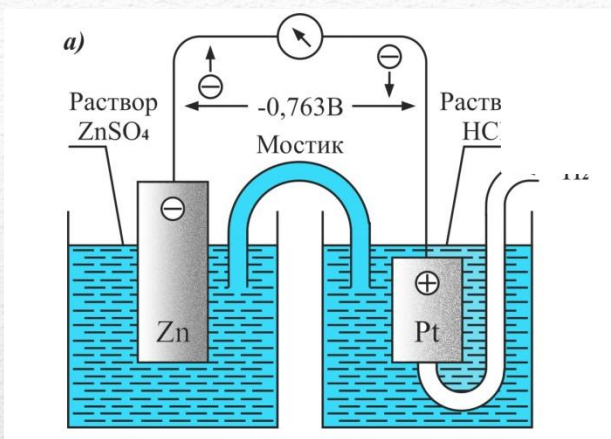
Хлорсеребряный электрод

# Схема измерения стандартного потенциала металла



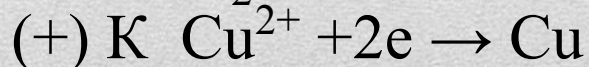
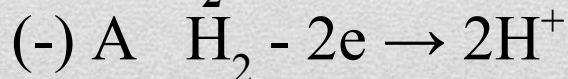


# Схема измерения стандартного потенциала металла



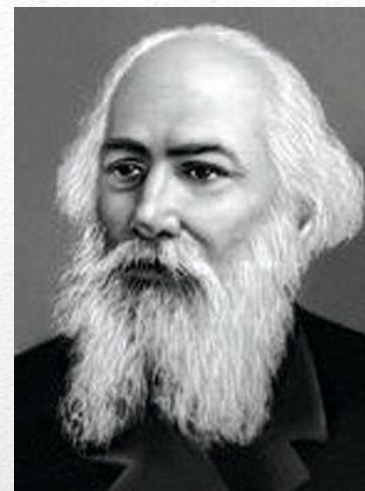
$$\text{ЭДС} = E^0 (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76\text{В}$$

С малоактивными металлами: А



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

# Ряд активности металлов



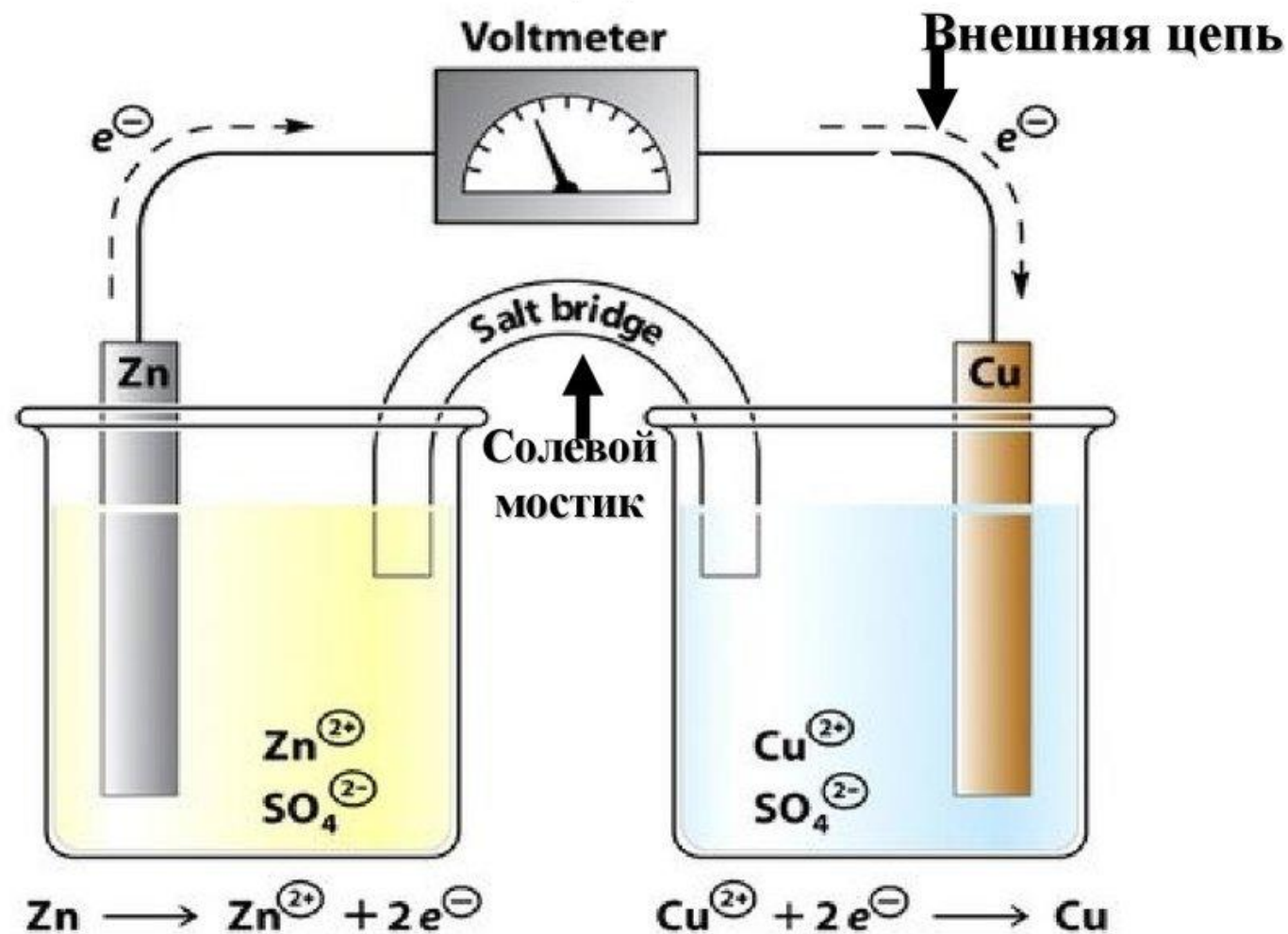
**Н. Н. Бекетов**  
(1827-1911)

## 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
$Li^+$	$Cs^+$	$K^+$	$Ba^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$Al^{3+}$	$Zn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Sn^{2+}$	$Pb^{2+}$	$2H^+$	$Cu^{2+}$	$Ag^+$	$Hg^+$	$Pt^{2+}$	$Au^{3+}$

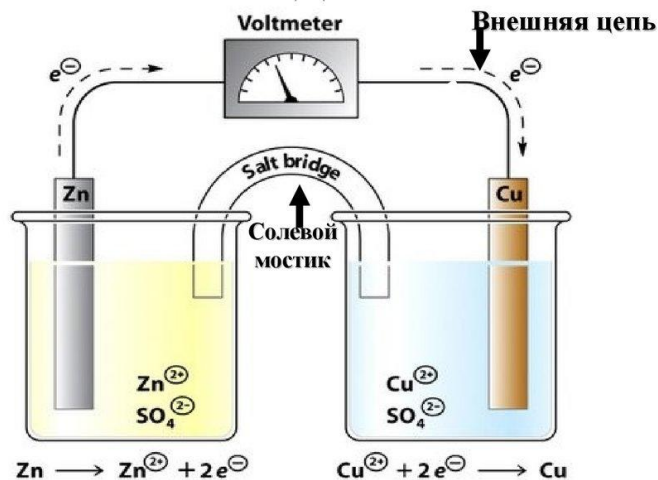


# Медно-цинковый элемент Якоби-Даниеля

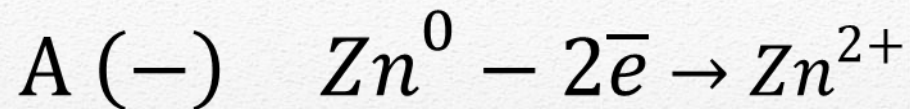


# Гальванические элементы

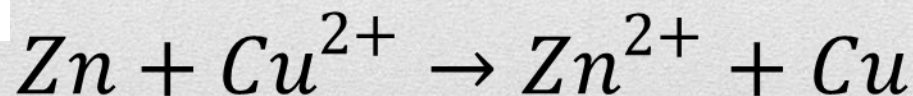
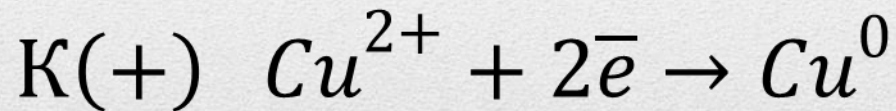
Медно-цинковый элемент  
Якоби-Даниеля



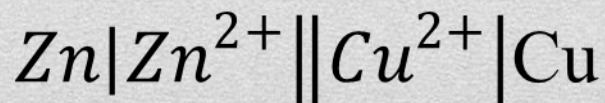
на аноде:



на катоде:



Краткая схема ГЭ



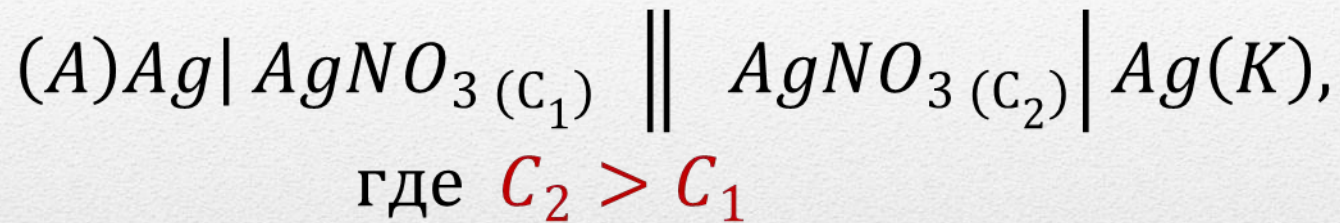
Полная схема ГЭ **A(-)** $Zn|ZnSO_4||CuSO_4|Cu$ **(+)K**

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



# 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



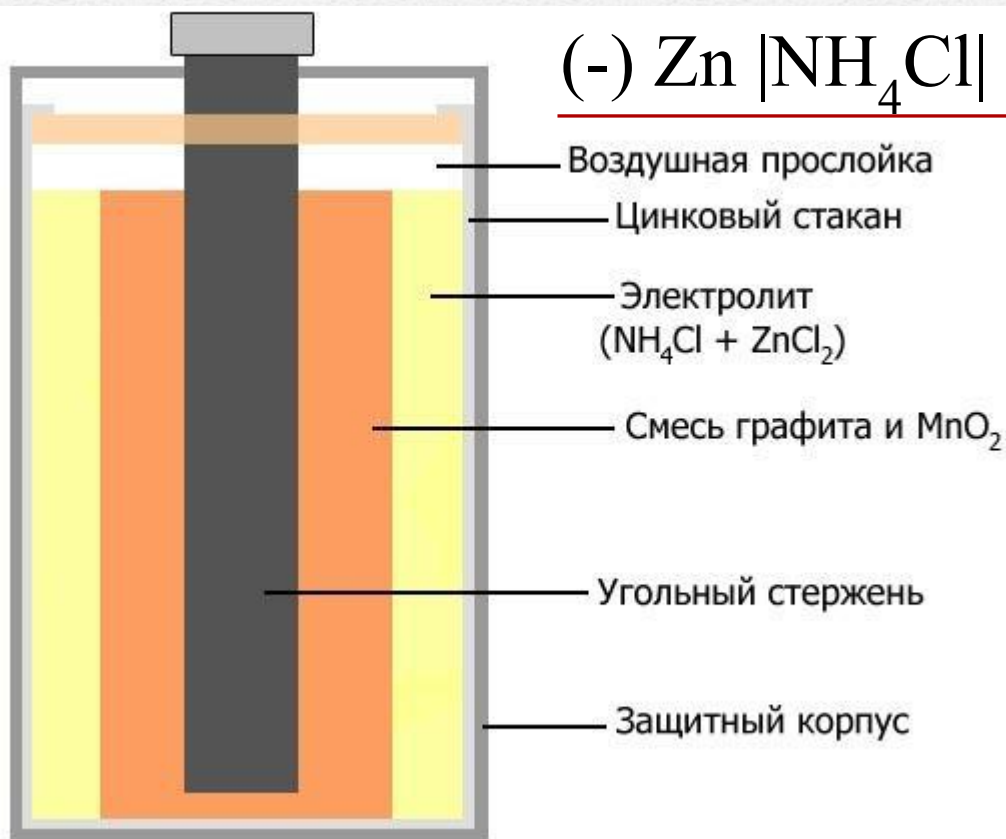
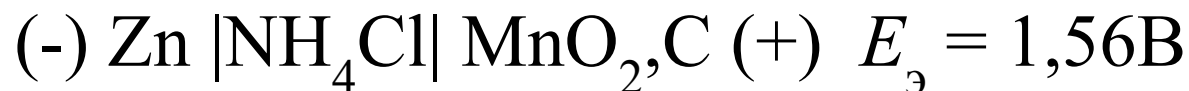
Ж. Лекланше  
(1839-1882)





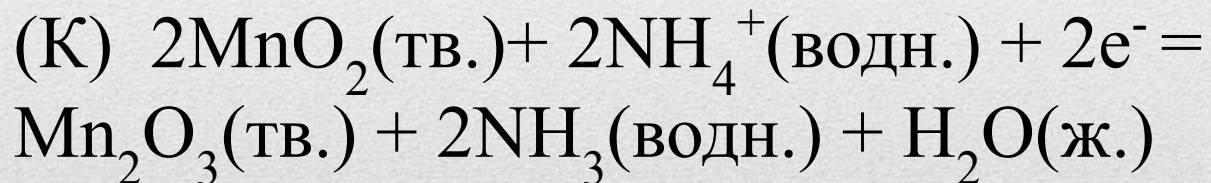
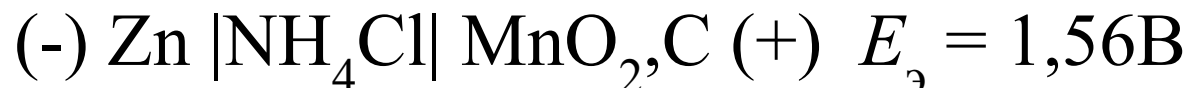
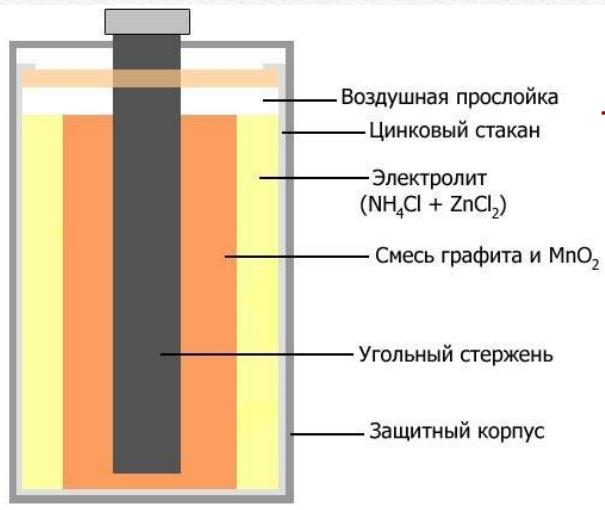
# Батареи и промышленные источники тока

## Сухой гальванический элемент Г.Э. Лекланше



# Батареи и промышленные источники тока

## Сухой гальванический элемент Г.Э. Лекланше

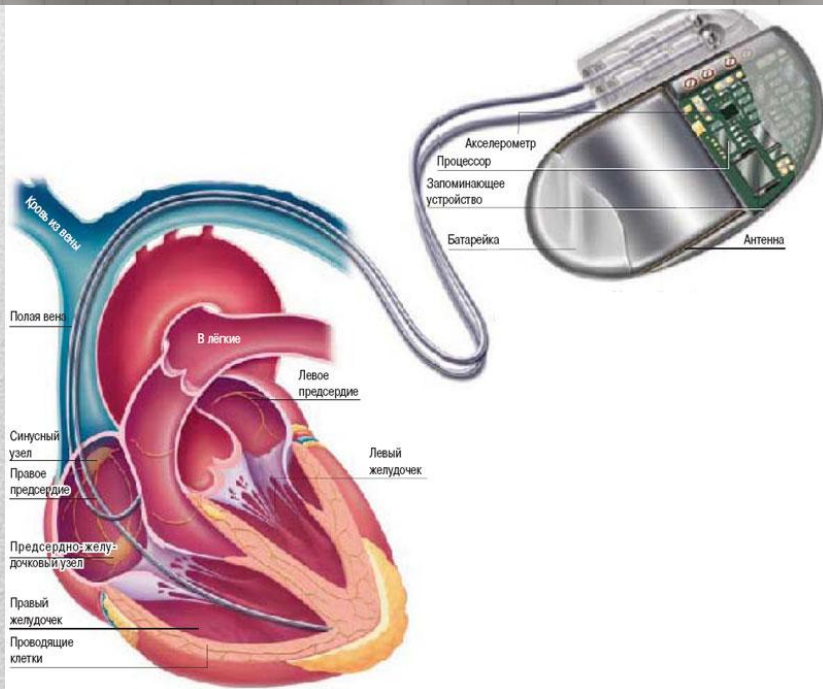


Токообразующая реакция элемента



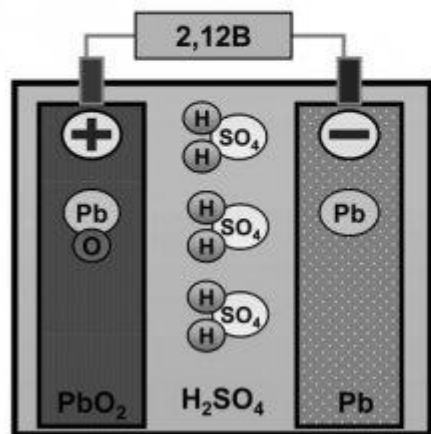


# Батареи и промышленные источники тока

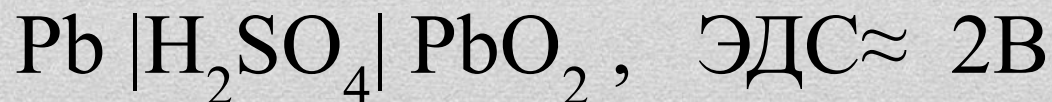


# Батареи и промышленные источники тока

## Аккумуляторы. Свинцовый аккумулятор



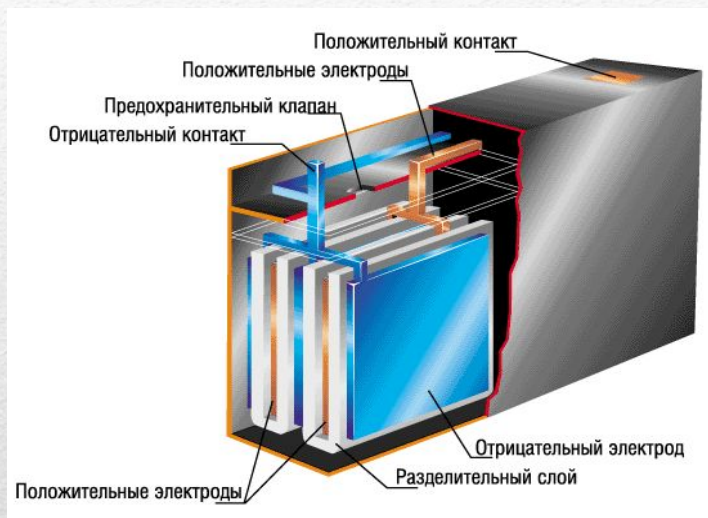
Электролит:  
29...34 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
71...66 % H<sub>2</sub>O  
Плотность 1,21...1,26 Mg/m<sup>3</sup>





# Батареи и промышленные источники тока

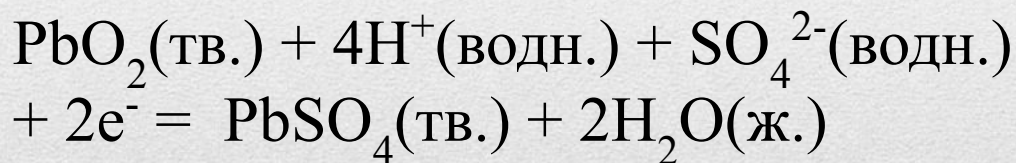
## Аккумуляторы. Свинцовый аккумулятор



На аноде:

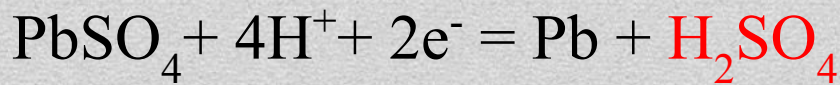


На катоде:

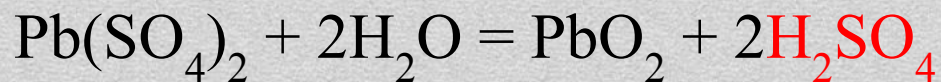
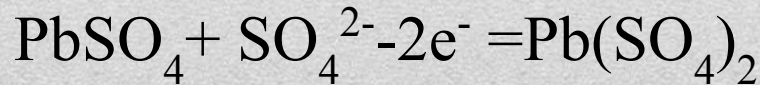


При зарядке

на «-» электроде

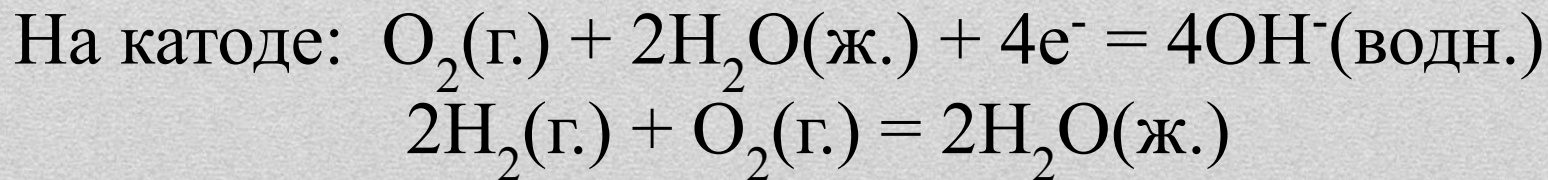
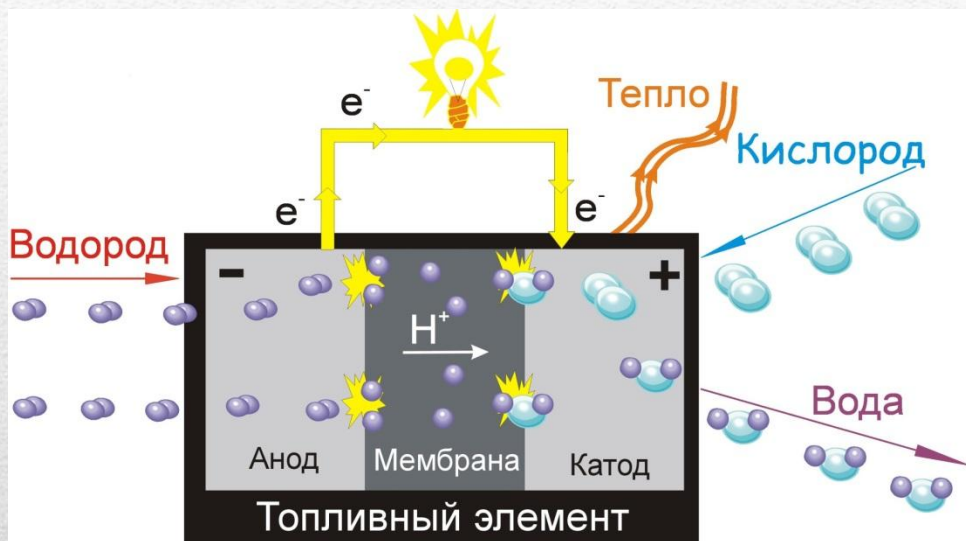


на «+» электроде



# Батареи и промышленные источники тока

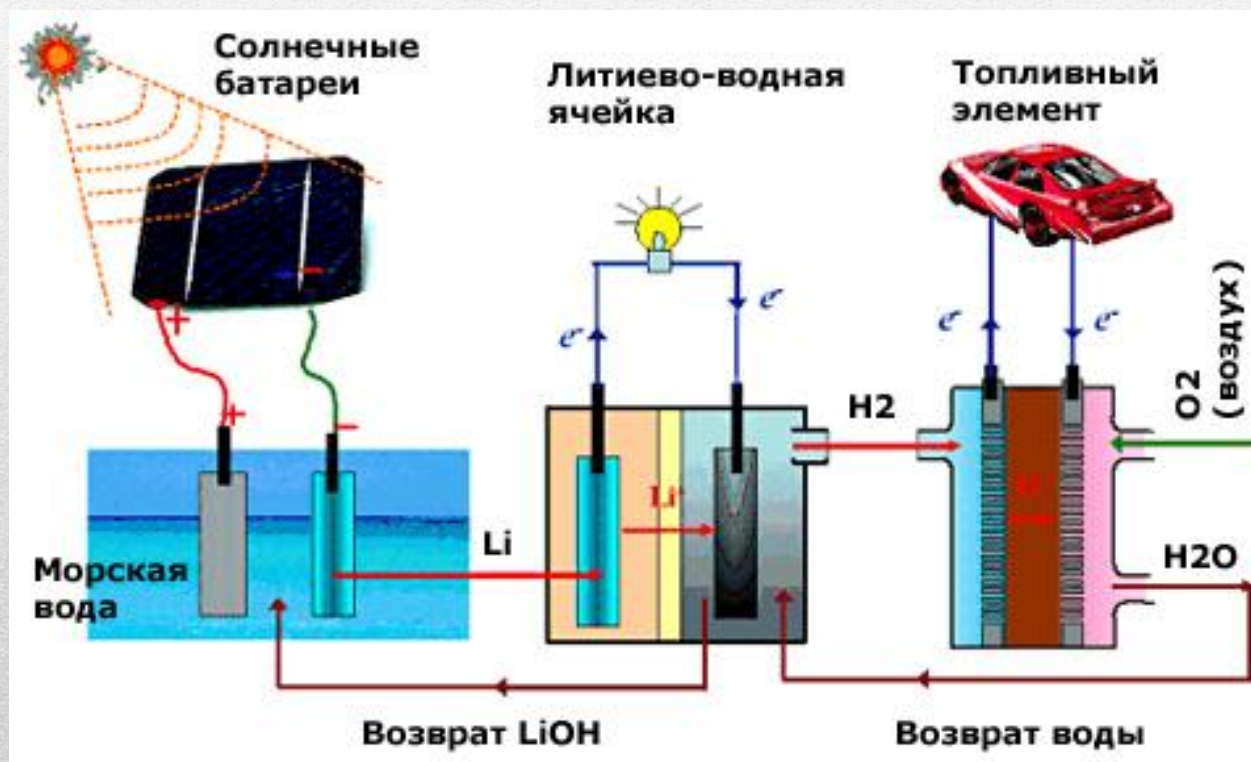
## Топливные элементы



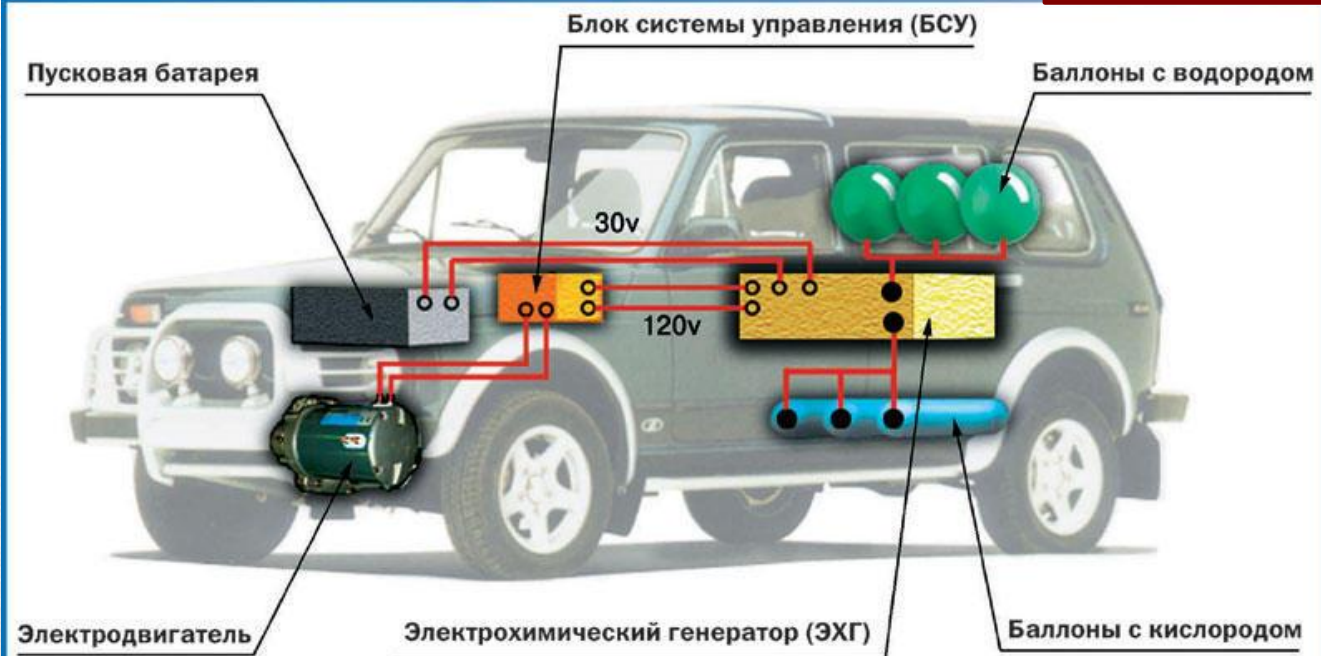


# Батареи и промышленные источники тока

## Топливные элементы



## АВТОМОБИЛЬ НА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ



## СХЕМА ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

