

# ОВР

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, которые идут с изменением степени окисления атомов

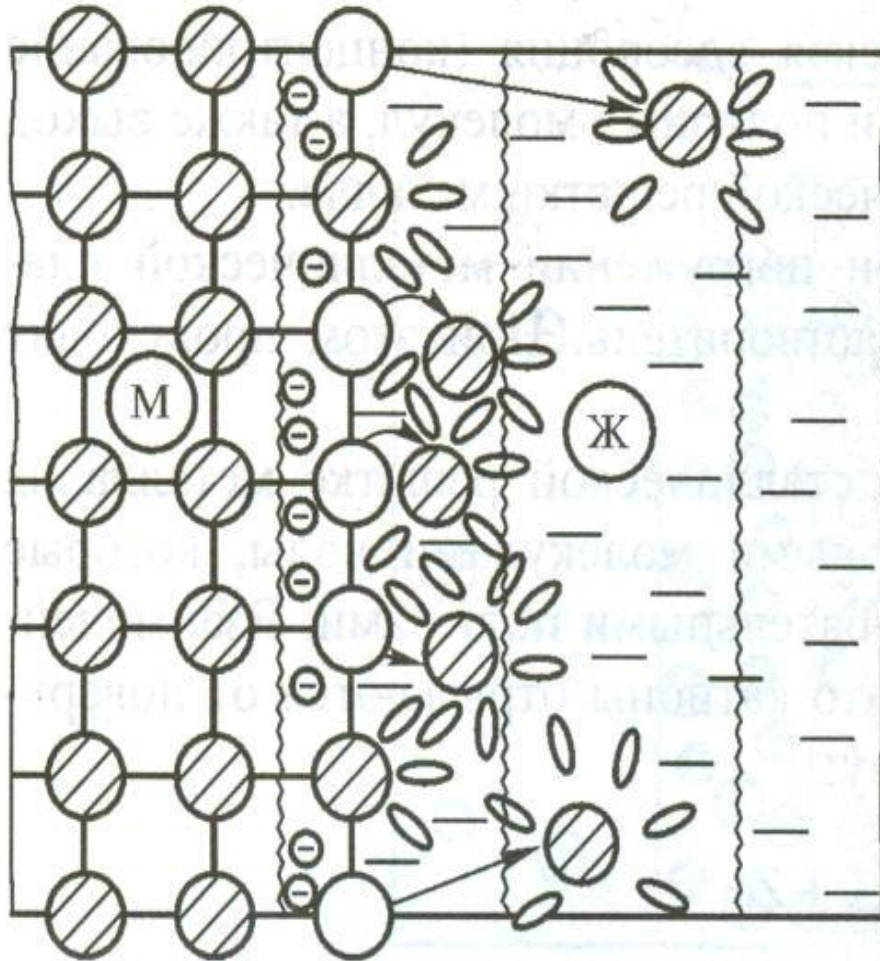
Степень окисления (с.о.) – заряд, который приписывается атому, считая его ионом


Окислитель (Ох) – принимает электроны.

Восстановитель (Red) – отдает электроны



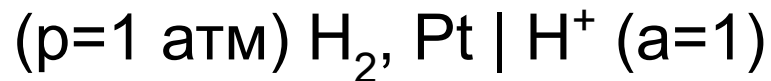
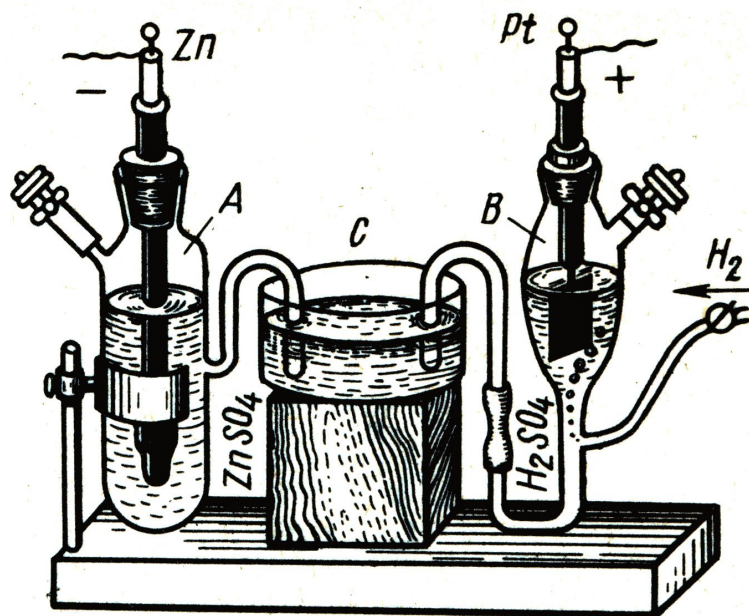
# Возникновение электродного потенциала



⊘ — катионы металла, расположенные в узлах кристаллической решетки; ○ — пустоты в кристаллической решетке;  — гидратированные катионы металла, перешедшие в раствор; ⊖ — избыточные электроны, оставшиеся в металле после ухода катионов

Обменный двойной электрический слой

# Стандартный водородный электрод



$$\phi^0 (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ В}$$

Стандартный электродный потенциал  $\phi^0$  – потенциал электрода, измеренный при стандартных условиях

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

$$\phi^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44$$

$$\phi^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,34$$

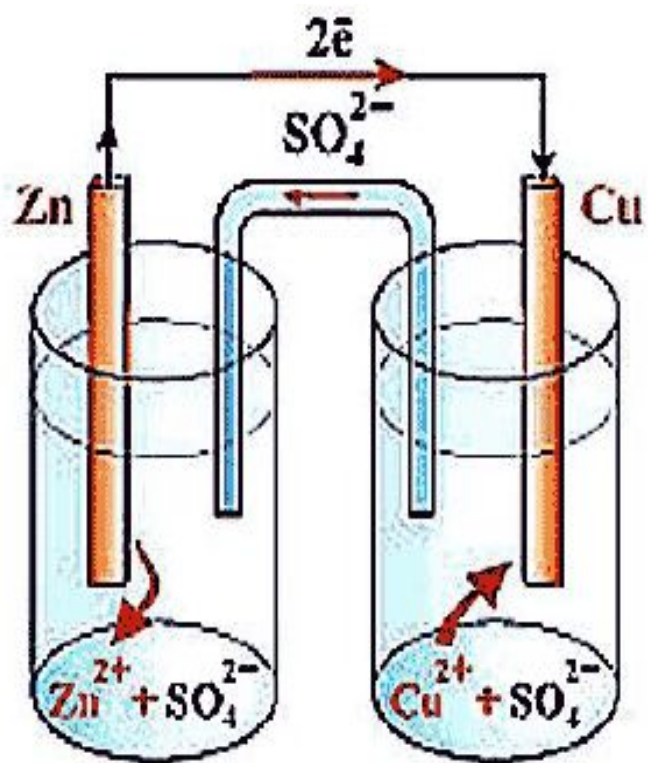
$$\phi^0 (\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = + 1,36$$

# Элемент Даниэля–Якоби

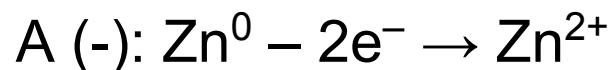
$$\phi \text{ (катода)} > \phi \text{ (анода)}$$

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

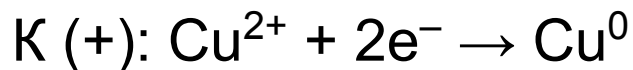
$$\phi^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,34$$



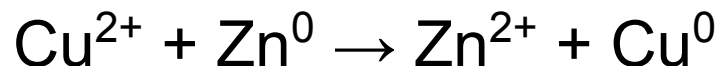
Электрод, на котором происходит процесс **окисления** – **анод**



Электрод, на котором происходит процесс **восстановления** – **катод**



**Токообразующая реакция**



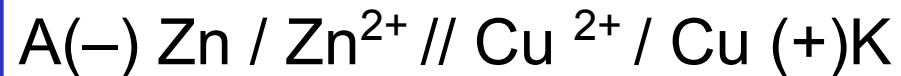
# Электрохимическая цепь

- последовательная совокупность всех скачков потенциала на различных поверхностях раздела фаз, отвечающих данному ГЭ

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ  
ДАНИЭЛЯ – ЯКОБИ



Упрощенная схема ГЭ



# Измерение ЭДС цепи

$$E = \phi_K - \phi_A = \phi_{Ox} - \phi_{Red}$$

$$E > 0 \text{ всегда}$$

Электродвижущая сила (ЭДС) – максимальная работа, совершаемая электрохимической цепью при перемещении единичного (–) заряда по внешней цепи от анода к катоду.

$$A_{э/х} = Q \cdot E = n \cdot e \cdot N_A \cdot E$$

$$A_{э/х} = n \cdot F \cdot E = - \Delta G$$

F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль

# Направление протекания ОВР

$$\Delta G = - A_{\text{э/х}} = - n \cdot F \cdot E$$

$\Delta G < 0$ ,  $E > 0$  самопроизвольная реакция

$\Delta G > 0$ ,  $E < 0$  самопроизвольно протекает обратная реакция

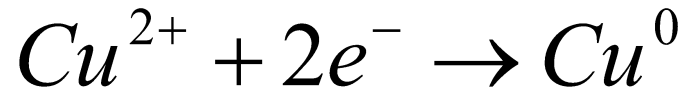
$\Delta G = 0$ ,  $E = 0$  равновесие

# Уравнение Нернста



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad \frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 0,059$$

$$\varphi_{\text{Ox}/\text{Red}} = \varphi^0_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$



$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$$



# Задачи

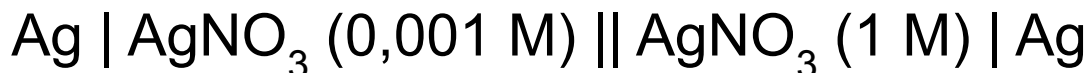
1) Вычислите ЭДС гальванического элемента:



$$\phi (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$$

$$\phi (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$$

2) Вычислите ЭДС гальванического элемента:



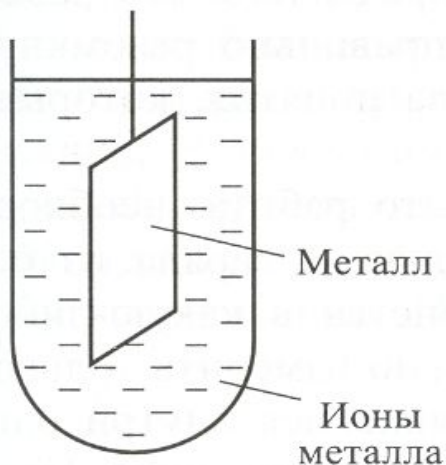
3) Какие из частиц ( $\text{Au}^+$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) можно окислить бромной водой ( $\phi (\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = 1,09 \text{ В}$ )?

$$\phi (\text{Au}^{3+} / \text{Au}^+) = 1,41 \text{ В}$$

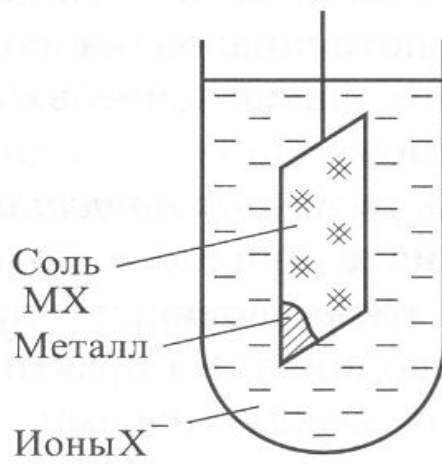
$$\phi (\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^0) = - 0,13 \text{ В}$$

$$\phi (\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}) = 1,95 \text{ В}$$

# Типы электродов



**а**



**в**



**б**



**г**

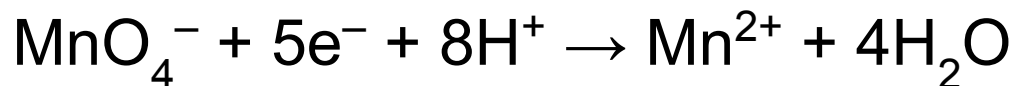
**а** – электрод первого рода, обратимый относительно катиона;

**б** – газовый электрод первого рода, обратимый относительно аниона;

**в** – электрод второго рода;

**г** – окислительно-восстановительный электрод

# Зависимость ЭДС от pH среды



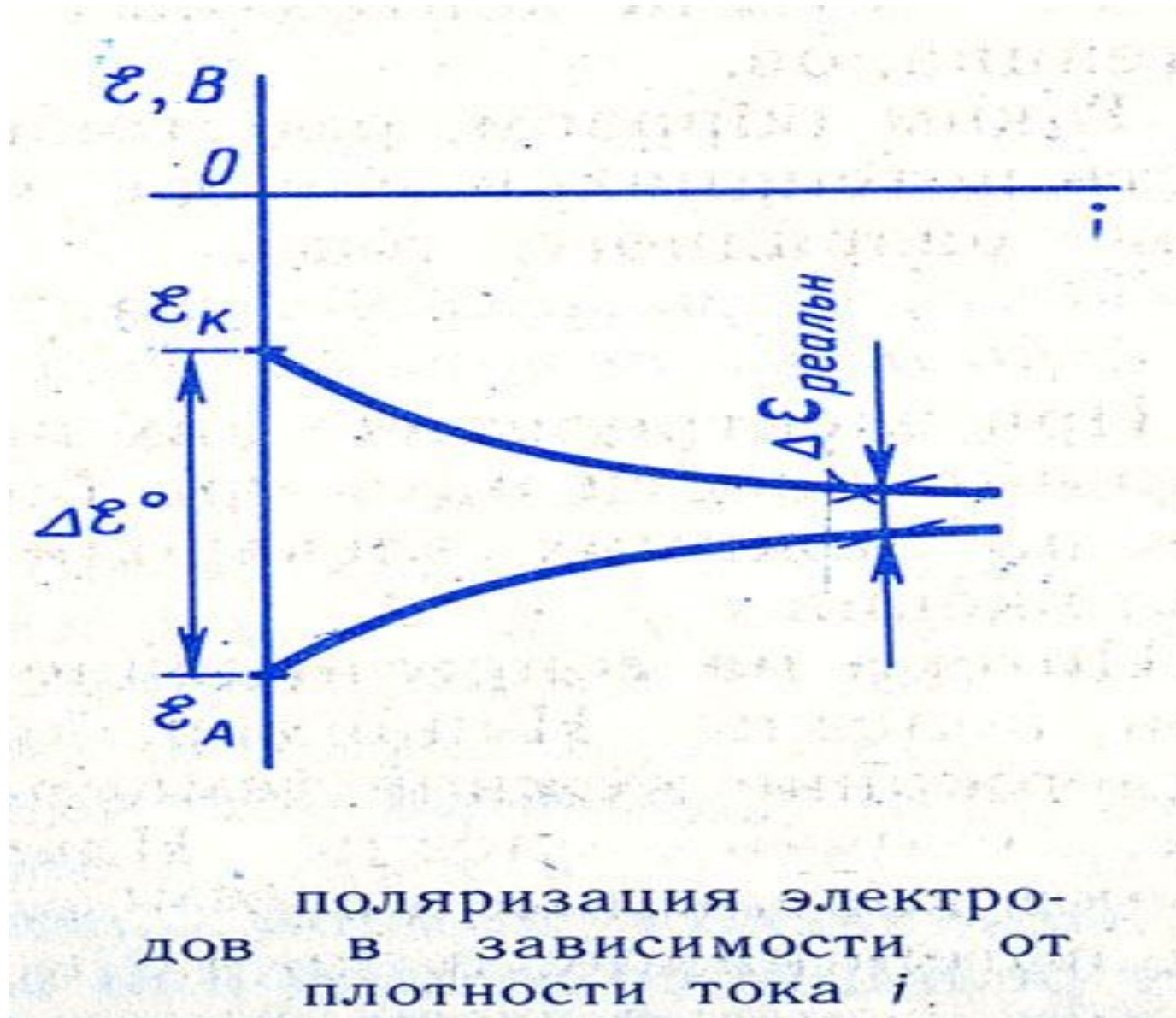
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Если  $a(\text{MnO}_4^-) = a(\text{Mn}^{2+}) = 1$ , то:  $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{H}^+}^8$



$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} - 0,059 \frac{m}{n} \text{pH}$$

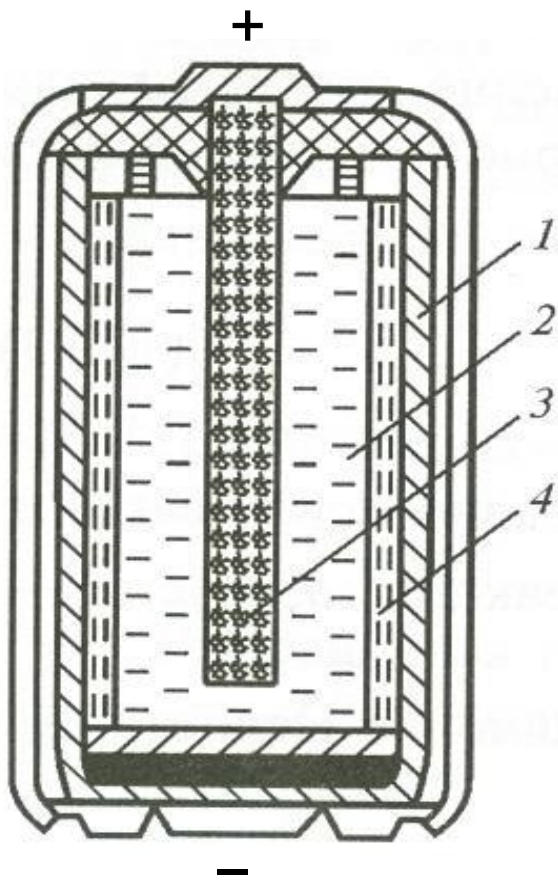
# Поляризация



# Химические источники тока

Сухой марганцево-цинковый

элемент (ЭДС 1,5 В)



1 – анод (цинковый стаканчик)

2 – катод (смесь диоксида марганца с графитом)

3 – токоотвод из графита с металлическим колпачком

4 – электролит (паста из  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с загустителем)

## Схема и работа ГЭ

$\text{A}(-) \text{Zn} / \text{NH}_4\text{Cl} / \text{MnO}_2 (\text{C}) (+)\text{K}$

$\text{A}(-): 2 \text{Zn} - 4\text{e}^- = 2 \text{Zn}^{2+}$

**Электролит взаимодействует с  $\text{Zn}^{2+}$**

$2 \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_4\text{Cl} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{ZnCl}_2 + 4\text{H}^+$

$\text{K}(+): 4\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 4\text{MnO}(\text{OH})$

## Токообразующая реакция

$2 \text{Zn} + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{MnO}_2 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{ZnCl}_2 + 4\text{MnO}(\text{OH})$

# Топливный элемент

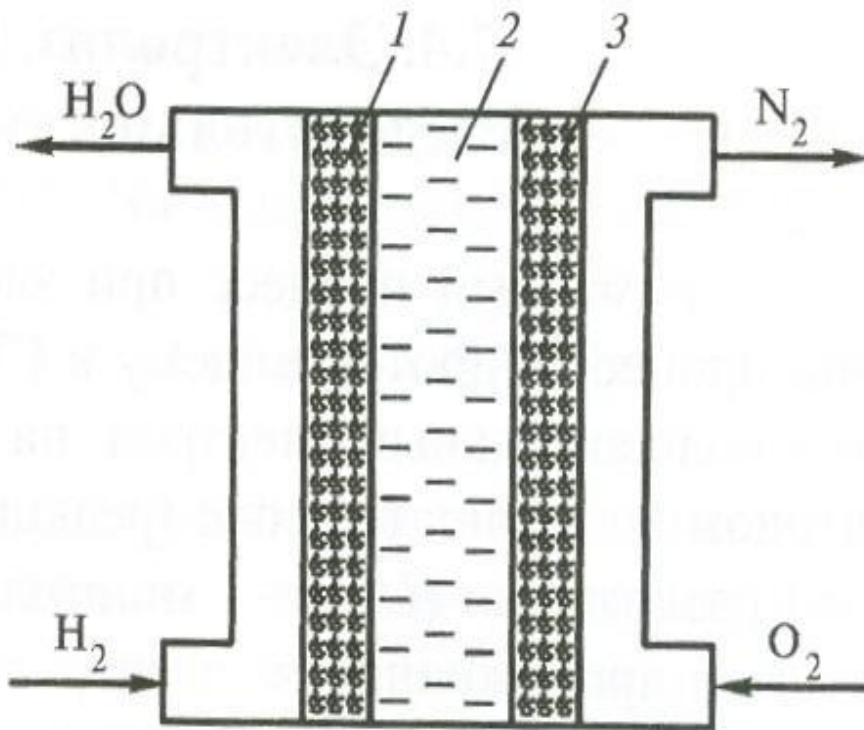


Рис. 17.4. Схема водородно-кислородного топливного элемента:

1 — анод; 2 — электролит; 3 — катод

Схема ТЭ:

A(-) Ni, H<sub>2</sub>/ KOH /O<sub>2</sub> ,Ni (+)K

A(-): 2H<sub>2</sub> + 4OH<sup>-</sup> - 4e = 4H<sub>2</sub>O

K(+): O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O + 4e = 4OH<sup>-</sup>

Токообразующая реакция:

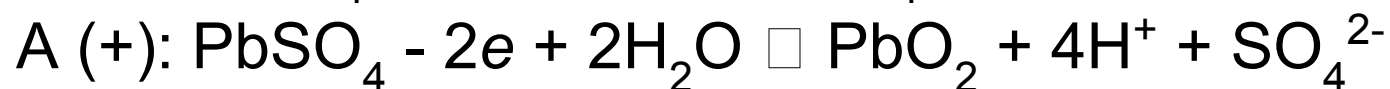
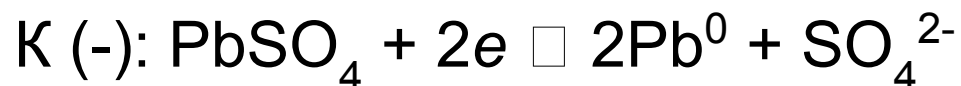
2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> = 2H<sub>2</sub>O

ЭДС<sub>топливн. элемента</sub> = 1,0 – 1,5 В

# Аккумуляторы

Свинцовый аккумулятор (ЭДС 2,04 В)

**Зарядка:**



**Разрядка:**

