



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХ


«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ»

ЛЕКЦИЯ № 1

Дисциплина «Химия 2.6»
для студентов очного отделения

Лектор: К.Т.Н., Мачехина Ксения Игоревна

ПЛАН ЛЕКЦИИ

- 
1. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)
 2. Основные понятия
 3. Гальванические элементы

1. ОВР

ОВР - это реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

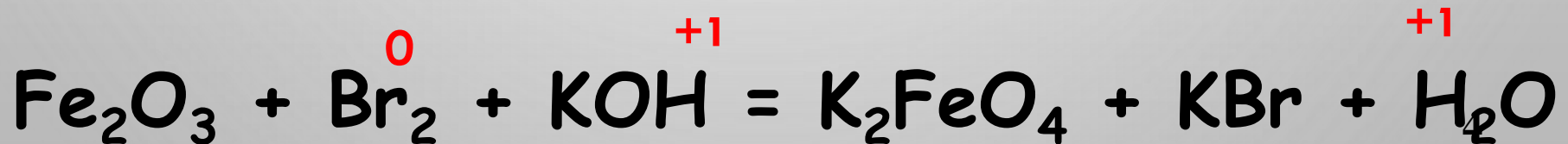
Степень окисления - условный заряд атома, который показывает сколько электронов может отдать или принять данный атом.

1. ОВР

Правила определения степеней окисления

1. В простых веществах степени окисления элементов равны нулю.
2. Водород в большинстве соединений имеет степень окисления +1.

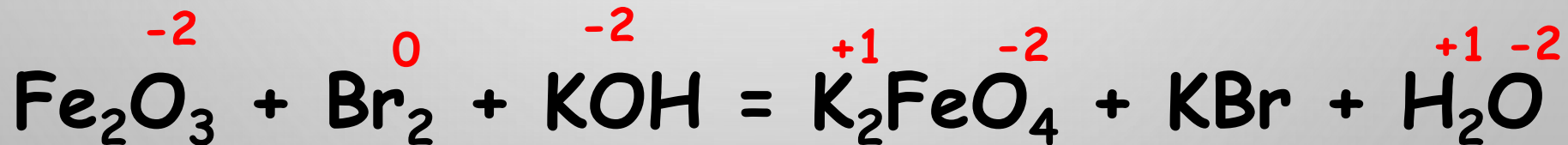
Иск.: гидриды Me (NaH^{-1})



1. ОВР

3. Кислород в большинстве соединений имеет степень окисления -2.

Иск. : в пероксидах -1 (H_2O_2 , Na_2O_2),
фторид кислорода +2 (OF_2).

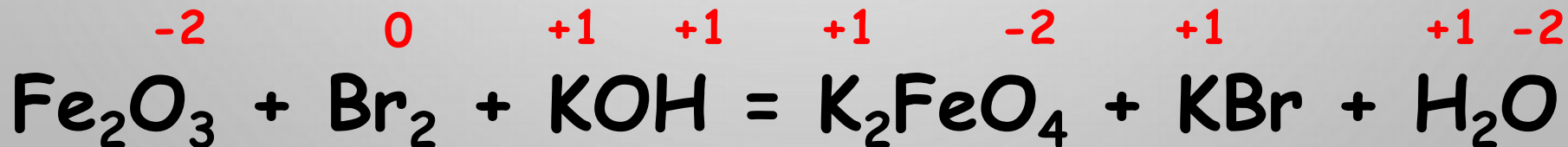


4. Фтор во всех соединениях имеет степень окисления -1.

1. ОВР

5. Металлы в соединениях имеют положительную степень окисления:

- щелочные металлы (металлы первой группы) всегда +1;
- металлы второй группы (кроме Hg) +2;
- алюминий всегда +3.



1. ОВР

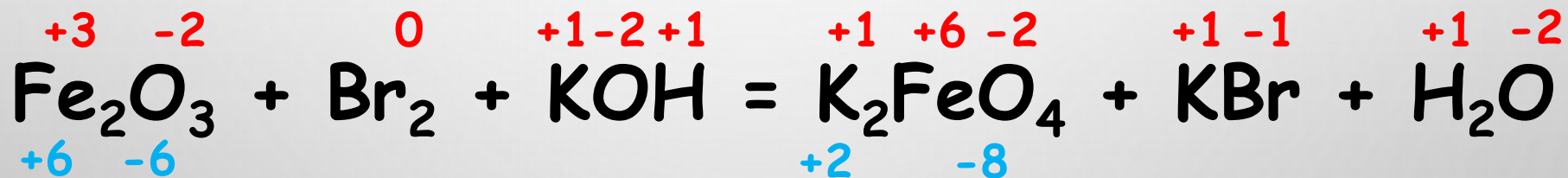
6. Высшая степень окисления равна номеру группы в которой находится элемент со знаком «+», означает максимальный недостаток (отсутствие) электронов.

Иск.: кислород и фтор.

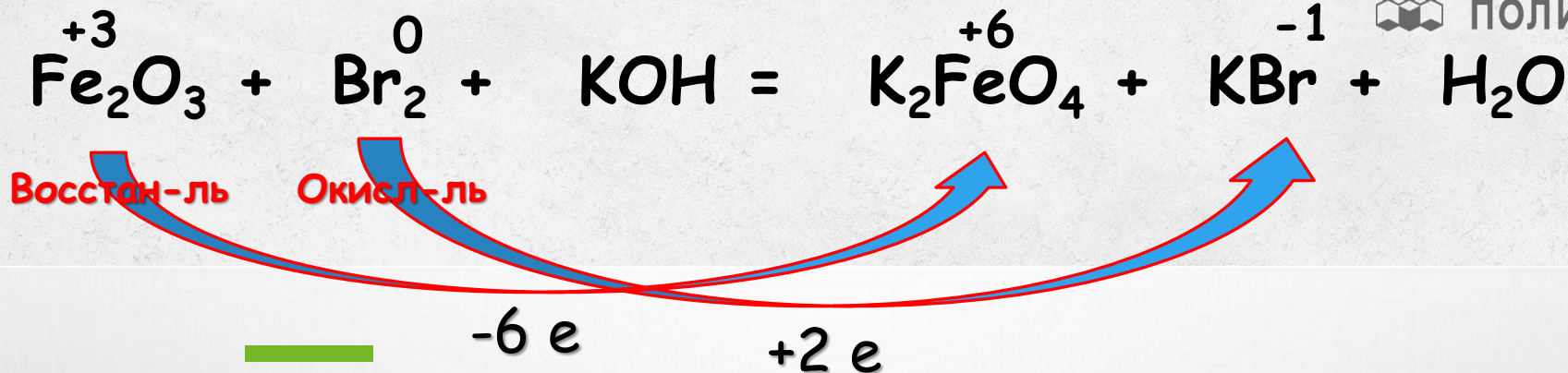
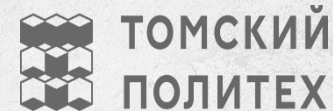
7. Низшая степень окисления равна № группы минус 8, имеет знак «-», означает максимальный избыток (наличие) электронов.

1. ОВР

8. Сумма степеней окисления в молекуле равна нулю.



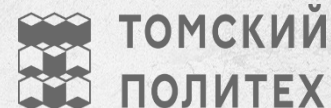
1. ОВР



Восстановитель - вещество, содержащее атом, повышающий степень окисления; вещество, отдающее электроны.

Окислитель - вещество, содержащее атом, понижающий степень окисления; вещество, присоединяющее электроны.

1. ОВР



6

1

3

Окисление
(восстановитель)

Восстановление
(окислитель)

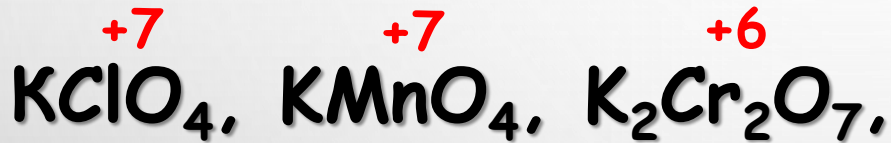
Окисление - процесс отдачи электронов веществом (восстановителем); повышение степени окисления.

Восстановление - процесс присоединения электронов веществом (окислителем); понижение степени окисления.

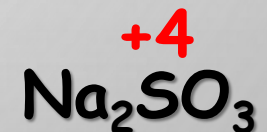
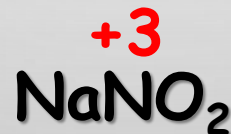
1. ОВР



ВОССТАНОВИТЕЛИ

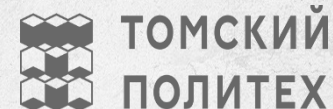


ОКИСЛИТЕЛИ



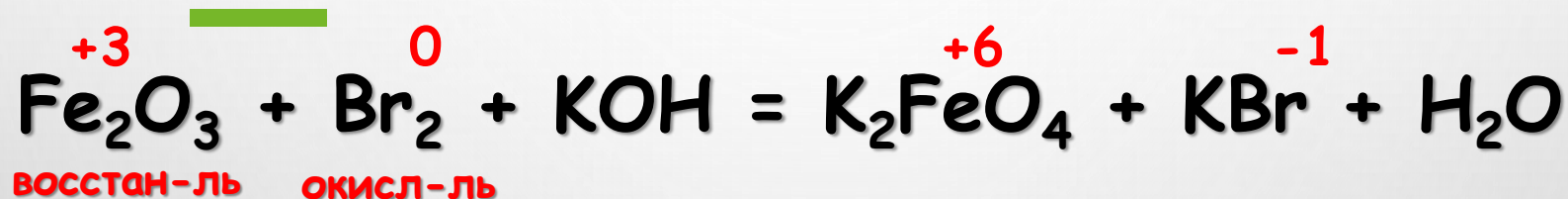
Окислительно-восстановительная двойственность

1. ОВР

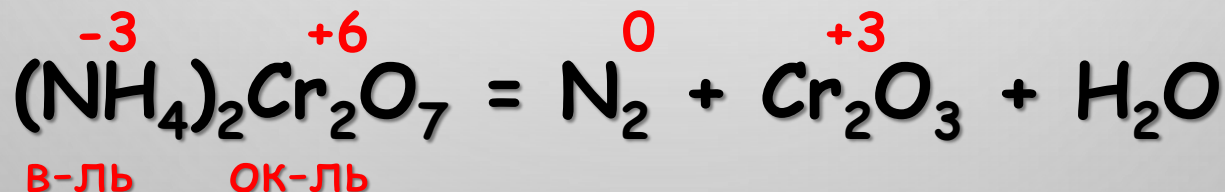


ТИПЫ ОВР

1. **Межмолекулярное** окисление-восстановление - реакции в которых окислитель и восстановитель разные элементы в разных веществах.



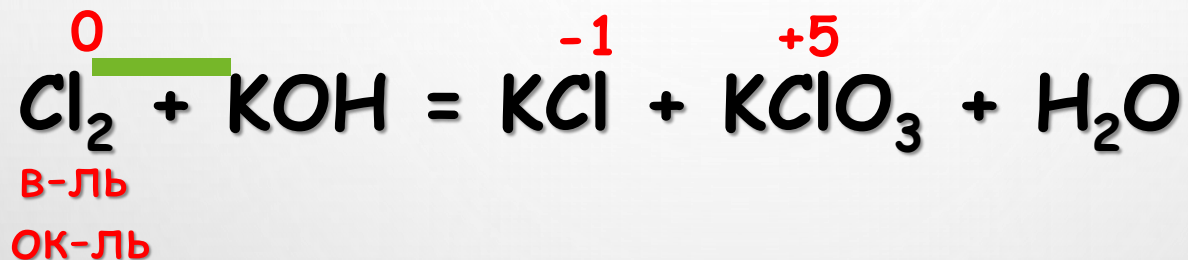
2. **Внутримолекулярное** окисление-восстановление - реакции которые протекают с изменением степеней окисления атомов разных элементов, входящих в состав одного и того же вещества.



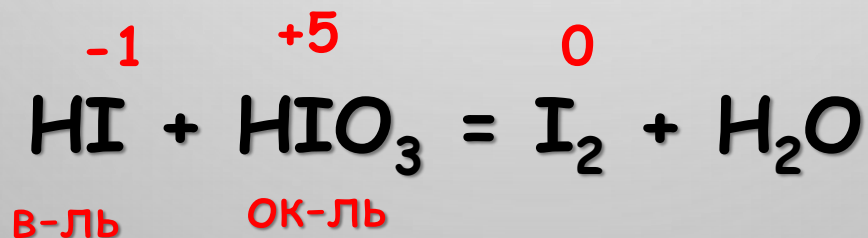
1. ОВР

ТИПЫ ОВР

3. **Диспропорционирование** - реакции в которых происходит увеличение и уменьшение степени окисления одного и того же элемента



4. **Контрдиспропорционирование** - реакции в которых участвуют два вещества с атомами одного и того же элемента в разных степенях окисления.



1. ОВР



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХ

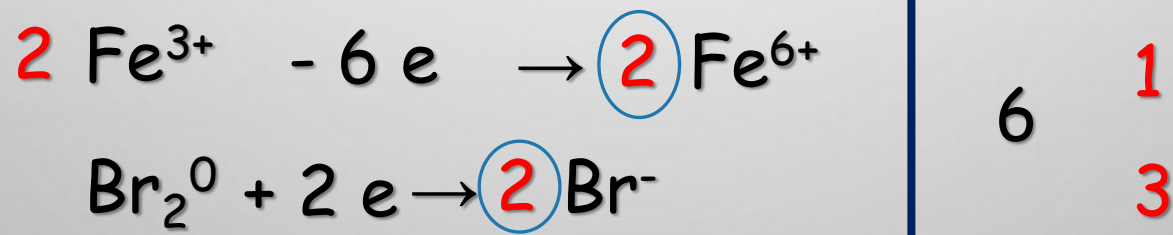
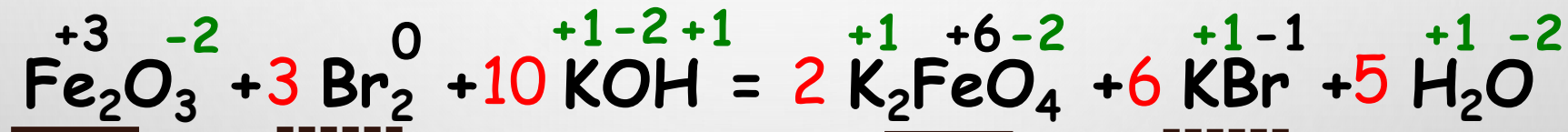
Электронный баланс (для реакций протекающих НЕ в растворе)

Алгоритм:



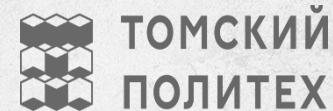
1. ОВР

Электронный баланс



1. ОВР

Метод полуреакций



Алгоритм:

- 1) Записать исходное уравнение в ионном виде;
- 2) Определить окислитель и восстановитель;
- 3) Составить восстановительную и окислительную полуреакцию, руководствуясь правилами:

В кислой среде:

➤ **избыток кислорода** уравнивать **двойным** количеством протонов (H^+), а в другую часть полуреакции добавить в два раза меньшее (чем H^+) количество молей воды.

В нейтральной и щелочной среде:

➤ **недостаток кислорода** уравнивать **двойным** количеством гидроксильных групп (OH^-), а в другую часть полуреакции добавить в два раза меньшее (чем OH^-) количество молей воды.

1. ОВР

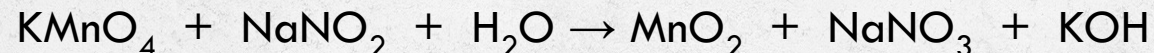


- 4) Уравнять число полученных и отданных электронов;
- 5) Суммировать уравнения двух полуреакций, умножая их на найденные коэффициенты;
- 6) Сократить **подобные** частицы (молекулы, ионы) по правилам алгебры;
- 7) Провести проверку баланса зарядов;
- 8) Перенести найденные коэффициенты в исходное уравнение реакции;
- 9) Проверить выполнение материального баланса.

1. ОВР

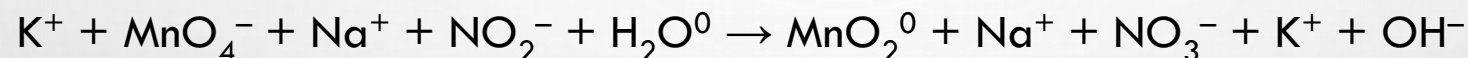
Пример:

Дано:



Решение:

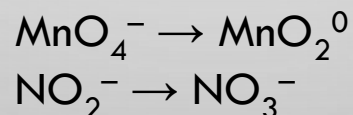
1) Записываем исходное уравнение в ионном виде.



2) Определяем окислитель и восстановитель.

Атом марганца, входящий в состав иона MnO_4^- , имеет максимальную степень окисления +7; следовательно, перманганат-ион – **окислитель**.

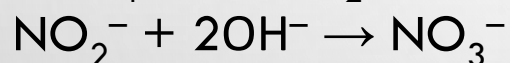
Атом азота, входящий в состав иона NO_2^- , имеет промежуточную степень окисления +3; следовательно, может быть как окислителем так и восстановителем; в данном случае нитрит-ион – **восстановитель**.



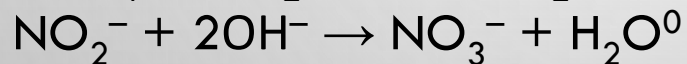
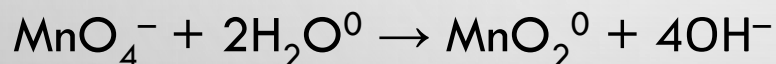
1. ОВР

3) Составляем восстановительную и окислительную полуреакцию.

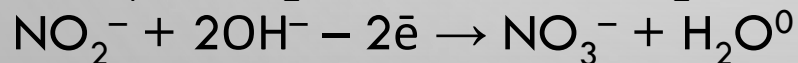
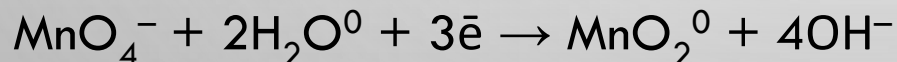
В **нейтральной** и **щелочной среде** недостающий кислород берем из двойного количества OH^- -групп:



Избыточный кислород связываем водой:



Определяем количество электронов, участвующих в полуреакциях:

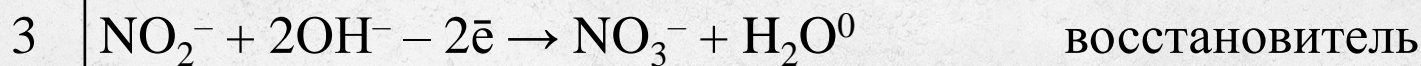


1. ОВР



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХ

4) Уравниваем число полученных и отданных электронов.



5) Суммируем уравнения двух полуреакций, умножая на найденные коэффициенты.



6) Сокращаем подобные частицы (молекулы, ионы) по правилам алгебры.



7) Проводим проверку баланса зарядов.

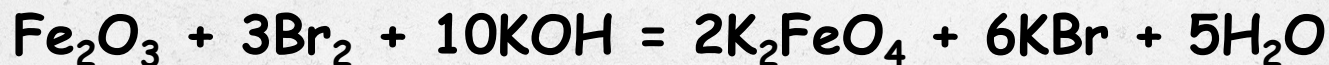
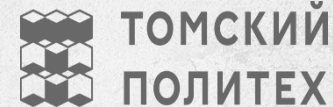
$$2 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) = 2 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1)$$

8) Переносим найденные коэффициенты в исходное уравнение реакции.



1. ОВР

Расчет $M_{\text{экв.}}$ окислителя и восстановителя



в-ль ок-ль



6 1
3 3

$$M_{\text{экв.}} (\text{в ОВР}) = \frac{M_{\text{ок-ля/в-ля}}}{n(e)}$$

$$M_{\text{экв. в-ля}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{n(e)} = \frac{160}{6} = 26,7 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{экв. ок-ля}}(\text{Br}_2) = \frac{M_{\text{Br}_2}}{n(e)} = \frac{160}{2} = 80 \text{ г/моль}$$

! где $n(e)$ – число электронов приходящееся на 1 моль вещества

1. ОВР

О **возможности протекания** ОВР можно судить по величине ЭДС. Электродвижущая сила реакции (ЭДС) рассчитывается на основании справочных значений стандартных электродных потенциалов для отдельных полуреакций.

$$\text{ЭДС} = \varphi^0_{\text{ок-ля}} - \varphi^0_{\text{вос-ля}}$$

1. ОВР

Пример:

Определите возможность протекания реакции в стандартных условиях:



Решение:

Из справочника выписываем значения стандартных потенциалов для полуреакций, соответствующих данной реакции:



$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок-ля}}^0 - \varphi_{\text{вос-ля}}^0 = 1,23 - 0,01 = 1,22 \text{ В}$$

$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta \varphi$, n – общее кратное число электронов (да этого примера = 6)

Т.к. $\text{ЭДС} > 0$, реакция протекает **в прямом направлении** в стандартных условиях

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Электрохимические процессы - это процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии.


1 группа

процессы превращения
химической энергии в
электрическую

$$\Delta G < 0$$



2 группа

- процессы превращения
электрической
энергии в химическую

$$\Delta G > 0$$



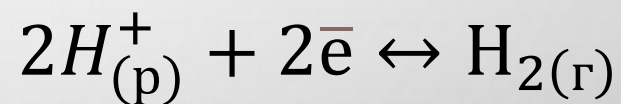
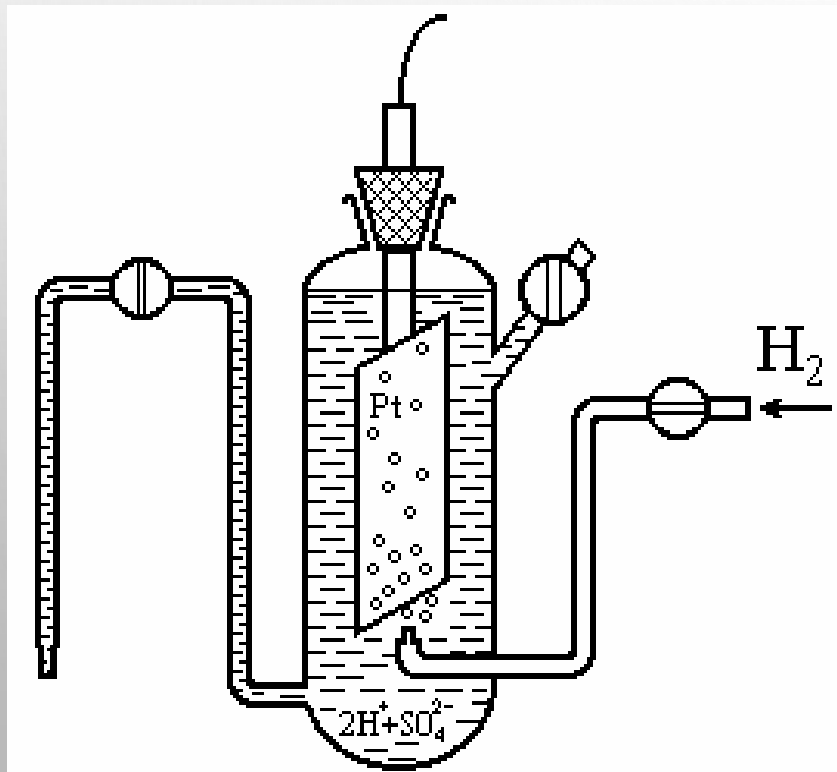
2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Электродный потенциал – это разность потенциалов, которая возникает на границе раздела металл-раствор, если металлическую пластинку опустить в воду или раствор, содержащий ионы этого металла.



2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Стандартный водородный электрод



$$\varphi_{2H^{+}/H_2}^0 = 0 \text{ В}$$

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Стандартный электродный потенциал — это электродный потенциал, измеренный при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$; $[Me^{n+}] = 1 \text{ моль/л}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$) относительно стандартного водородного электрода.

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Электрод	φ^0 , В	Электрод	φ^0 , В	Электрод	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Mn ²⁺ /Mn	-1,18	2H ⁺ /H ₂	0,000
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Sb ³⁺ /Sb	+0,20
K ⁺ /K	-2,924	Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Cd ²⁺ /Cd	-0,403	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,79
Na ⁺ /Na	-2,714	Co ²⁺ /Co	-0,27	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Ni ²⁺ /Ni	-0,25	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Al ³⁺ /Al	-1,70	Sn ²⁺ /Sn	-0,136	Pt ²⁺ /Pt	+1,19
Ti ²⁺ /Ti	-1,603	Pb ²⁺ /Pb	-0,127	Au ³⁺ /Au	+1,50
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,58	Fe ³⁺ /Fe	-0,037	Au ⁺ /Au	+1,70

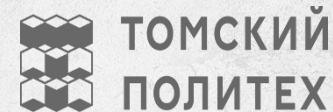
Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H₂) Cu Hg Ag Pt Au

активные

средней
активности

малоактивные

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ



Основные свойства ряда напряжений

- Восстановительная способность металлов уменьшается, а окислительная способность катионов увеличивается
- Каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые имеют большее значение электродного потенциала
- Металлы, имеющие отрицательные потенциалы, могут вытеснять водород из растворов кислот

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

— формула **Нернста**

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln[Me^{n+}],$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал металла,
 n – число электронов, принимающих участие в процессе,
 F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль).

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

— формула **Нернста** при $T=298\text{ K}$

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

формула **Нернста** при стандартных условиях

$$\varphi_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}} = \varphi^0$$

3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

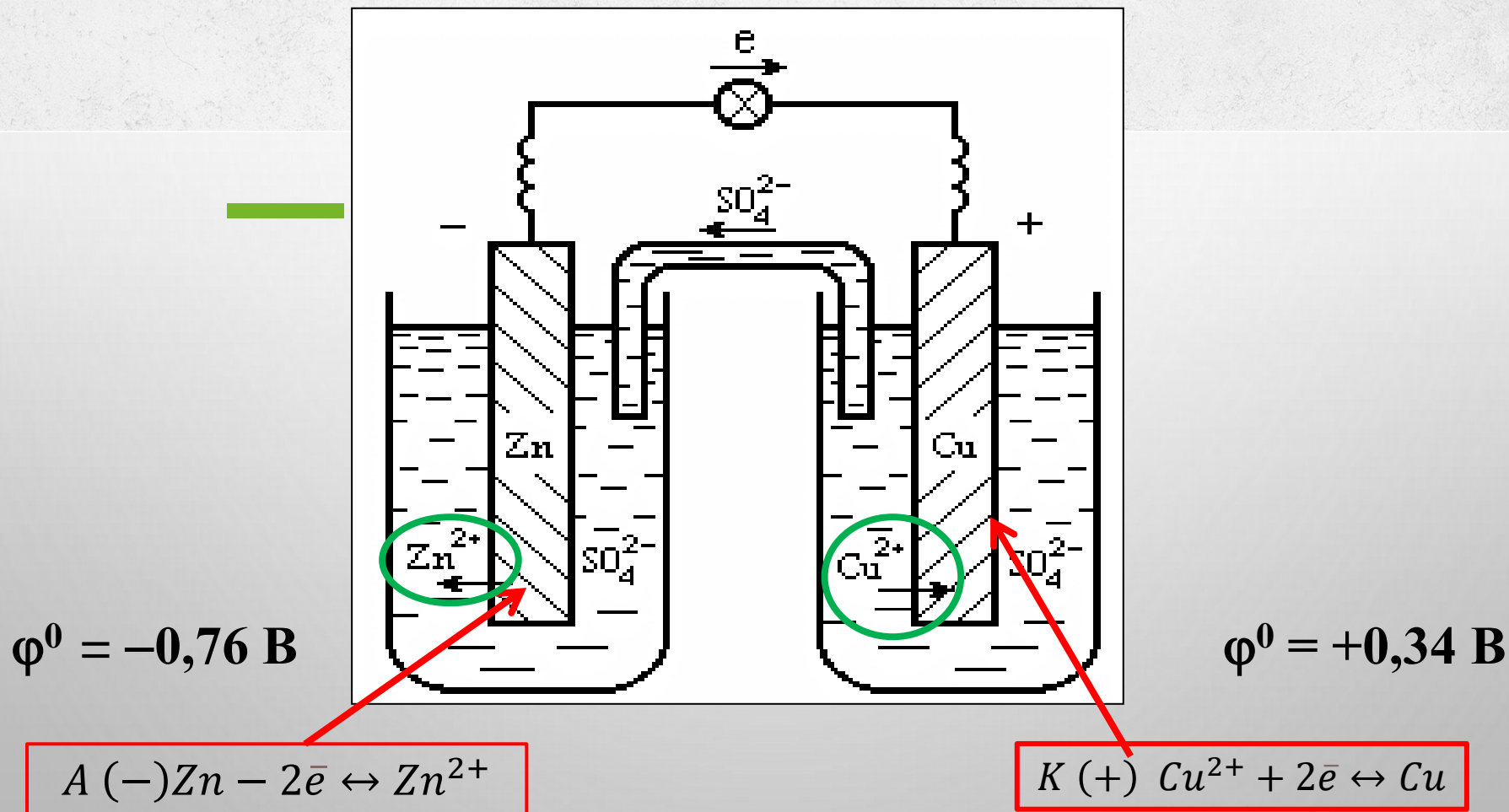
Гальванический элемент - это устройство, которое преобразует энергию химической реакции в электрическую за счет самопроизвольного протекания ОВР на электродах.

Анод – электрод, изготовленный из более активного Me, с меньшим φ° .

Катод – электрод, изготовленный из менее активного Me, с большим φ° .

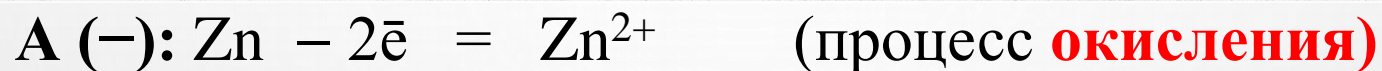
3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Гальванический элемент Даниэля – Якоби



3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Электрохимическая схема ГЭ:



+



 **Токообразующая реакция** – это суммарная реакция, протекающая в гальваническом элементе.

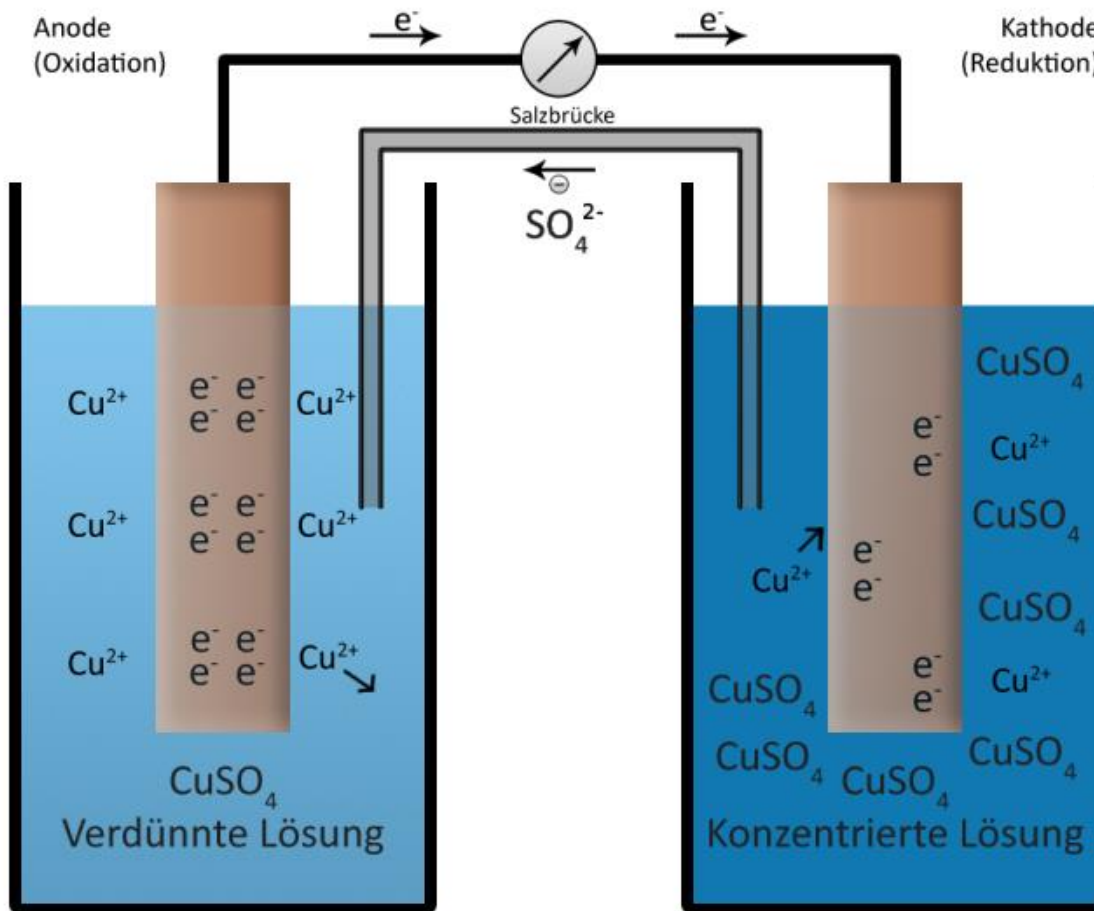
3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Концентрационный элемент — это ГЭ, состоящий из двух одинаковых металлических электродов, опущенных в растворы соли этого металла с различными концентрациями $C_1 > C_2$.

Катод - электрод, погруженный в раствор с большей концентрацией.

Анодом — электрод, погруженный в раствор с меньшей концентрацией.

3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ



3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Концентрационный гальванический элемент



Анод

Катод

Так как $0,01 \text{ M} > 0,001 \text{ M} \rightarrow$ **катод**

A (-): $\text{Ag} - \bar{e} = \text{Ag}^+$ (процесс **окисления**)

К (+): $\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}^0$ (процесс **восстановления**)

3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

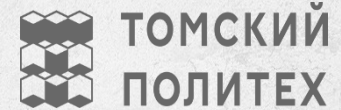
Электродвижущая сила ГЭ (ЭДС) – это максимальная разность потенциалов электродов данного ГЭ, которая определяется в условиях равновесия.

$$\text{ЭДС} = \Delta\varphi = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$$

3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Задача 1. Вычислить ЭДС гальванического элемента, составленного из магниевового и свинцового электродов, в котором $[Mg^{2+}] = 0,1 \text{ M}$; $[Pb^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ при стандартной температуре.

3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ



Решение

$$\varphi^0 (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ В}; \quad \varphi^0 (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ В};$$

φ^0 магниевого электрода меньше, т.е. Mg - более активным металлом, поэтому в ГЭ магний будет анодом, а свинец – катодом.

На электродах будут протекать следующие процессы:

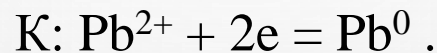
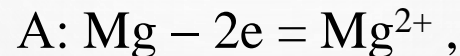


Схема ГЭ записывается так: (А) **Mg** | **Mg²⁺** || **Pb²⁺** | **Pb** (К)

Для расчета ЭДС необходимо найти электродные потенциалы:

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Mg}^{2+}] = -2,37 + 0,0295 \cdot \lg 0,1 = -2,4 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Pb}^{2+}] = -0,13 + 0,0295 \cdot \lg 0,001 = -0,22 \text{ В}$$

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} = -0,25 - (-2,4) = 2,15 \text{ В}$$

3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХ

Задача 2. ЭДС концентрационного гальванического элемента $\text{Ni}|\text{Ni}^{2+}(0,01 \text{ M}) || \text{Ni}^{2+}(0,1 \text{ M}) | \text{Ni}$ при температуре 35°C равна _____ В.

($\phi^{\circ}\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0 = -0,25 \text{ В}$)

(Ответ запишите с точностью до сотых)

3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Решение



0,1 М больше 0,01 М, следовательно **0,1 М** – концентрация в катодном пространстве.

Схема КГЭ записывается так:



Для расчета ЭДС необходимо найти электродные потенциалы:

$$\varphi_{\text{анода}} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Ni}^{2+}] = -0,25 + \frac{8,314 \cdot 308}{2 \cdot 96500} \ln[0,01] = -0,31 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{катода}} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Ni}^{2+}] = -0,25 + \frac{8,314 \cdot 308}{2 \cdot 96500} \ln[0,1] = -0,28 \text{ В}$$

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = -0,28 - (-0,31) = 0,03 \text{ В}$$



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХ

«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ»

Лектор: К.Т.Н., Мачехина Ксения Игоревна

<http://portal.tpu.ru/SHARED/m/MACHEKHINAKSU>

Email: machekhinaKsu@tpu.ru

2 корпус ТПУ 212 аудитория

ВОПРОСЫ

