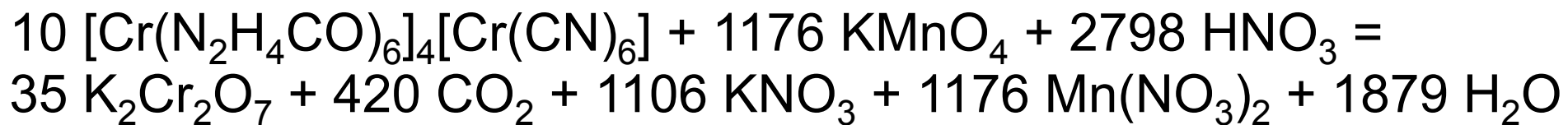


# **О**кислительно – **В**осстановительные **Р**еакции (**ОВР**)

- Терминология и идеология ОВР
- Способ уравнивания (химических реакций)
- Способ жить (живые организмы)
- Способ хорошо жить (химические источники тока и пр.)

**ОВР – уравнивание химических реакций или что – то еще?**



-Закон сохранения массы / энергии

-Закон сохранения заряда

Способы уравнивания химических реакций:

-**Эвристический** или метод внимательного всматривания  
(не рекомендуется 😊 )

-**Алгебраический**

(просто, но долго и не дает понимания сути)

-Метод **ОВР – полуреакций** (метод электронного баланса,  
метод электронно – ионного баланса и пр.)

(рекомендуется)

## **Окислительно – восстановительные реакции** –

это такие химические реакции, в которых происходит передача ЭЛЕКТРОНОВ от одних частиц (атомов, молекул, ионов) к другим, в результате чего изменяется степень окисления атомов, входящих в состав этих частиц.

**Степень окисления** – формальный заряд, который можно приписать атому, входящему в состав какой – либо частицы, исходя из (гипотетического) предположения о чисто ионном характере связи в данной частице.

# Правила расчета степени окисления (СО):

1. Сумма СО всех атомов в частице равна заряду этой частицы
2. Более электроотрицательным атомам соответствует более низкая СО.
3. Для ряда атомов следует использовать, как правило, фиксированные степени окисления (щелочные металлы, фтор, бор, алюминий, лантаниды и пр.)
4. Максимальная СО равна номеру группы (для короткопериодного вариант ПСЭ), за исключением (целого) ряда элементов.

СО – ФОРМАЛЬНАЯ величина!

**Окислитель (Ox)** – частица, которая в ходе ОВР приобретает электроны

**Восстановитель (Red)** – частица, которая в ходе ОВР отдает электроны.

**Восстановление** – процесс, в ходе которого окислитель *приобретает* электроны и переходит в сопряженную восстановленную форму.

**Окисление** – процесс, в ходе которого восстановитель *отдает* электроны и переходит в сопряженную окисленную форму.

В любой ОВР всегда принимают участие **две пары** конкурирующих за электроны сопряженных окислителей и восстановителей (редокс - пары).

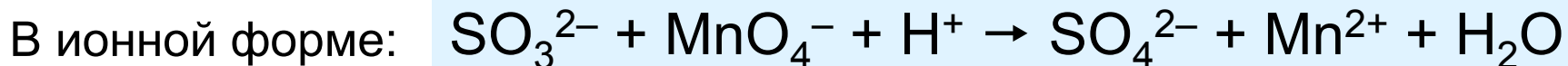
# Окисление и восстановление

В окислительно-восстановительных реакциях электроны переходят от одной частице к другой

**Восстановление** – приобретение электрона, понижение степени окисления

**Окисление** – потеря электрона, повышение степени окисления

В каждой окислительно-восстановительной реакции есть две полуреакции: **окисления и восстановления**



## Метод электронно – ионного баланса:

при составлении полуреакций используют ионы и (или) молекулы, присутствующие в растворе. Алгоритм:

1. Найти частицы, атомы которых **меняют СО** и составить полуреакции с их участием (необходимо учитывать электролитическую диссоциацию и рН среды).

2. Уравнять **полуреакции**, добиваясь

-материального баланса (можно использовать молекулы воды, в кислой среде – протоны, в щелочной – гидроксид-анионы, в расплавах –  $O^{2-}$ , орг. вещ-ва – [O])

-баланса по зарядам, то есть равенства суммарных зарядов всех ионов и переданных электронов в левой и правой частях уравнения

3. **Умножить** полуреакции на коэффициенты, обеспечивающие равенство принятых и отданных электронов.

4. **Сложить** полуреакции, добавить нужные противоионы, если нужно, записать в «молекулярной» форме.

# Полуреакции окисления и восстановления

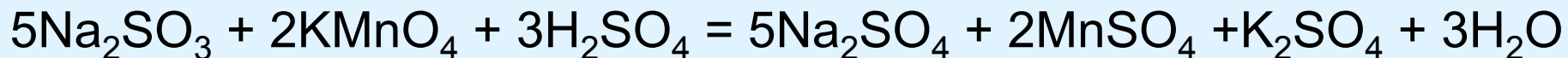


Полуреакции с учетом  
материального и  
электронного баланса

Составление уравнения реакции в ионной форме:

2x	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
5x	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2e = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
$5\text{SO}_3^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	

Составление уравнения реакции в молекулярной форме:





# Сопряженные пары

Общий вид полуреакции:

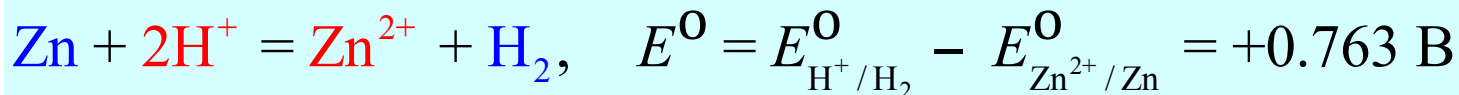
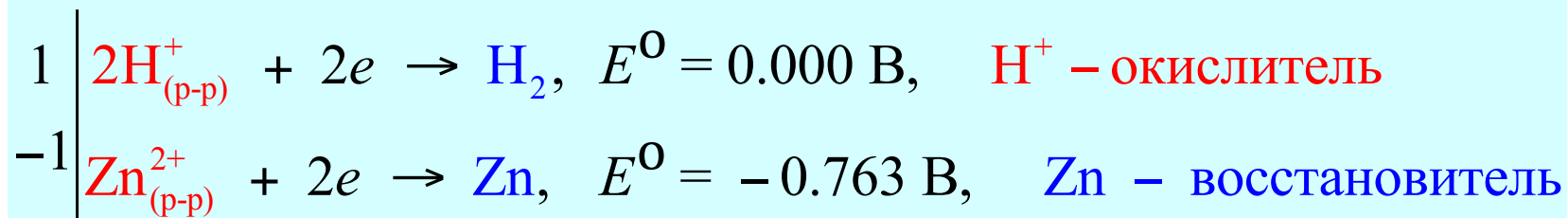


**Ox** – окислитель, **Red** – восстановитель, вместе – сопряженная пара

Количественная характеристика –

стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $E^{\circ}$  (В)

Чем больше  $E^{\circ}$ , тем сильнее **Ox** как окислитель и слабее **R** как восстановитель



# Стандартный окислительно-восстановительный потенциал

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал определяется как электродный потенциал относительно стандартного водородного потенциала

По определению:

$$E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.000 \text{ В}$$

*Стандартные условия:*  
активности всех ионов равны 1,  
давления всех газов – 1 бар.

Примеры:

$$E^{\circ}(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.760 \text{ В}$$

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0.337 \text{ В}$$

# Стандартный водородный электрод

- Значения электродных потенциалов определяются относительно некоторого электрода, потенциал которого условно принят за нулевой. Таким эталонным электродом выбран водородный в стандартных условиях. Его устройство таково: платиновый электрод, покрытый мелкодисперсной платиной (платиновой чернью), погруженный в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , обдувается струей газообразного водорода под давлением  $100 \text{ кПа}$  ( $1 \text{ атм}$ ).



$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2},$$
$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -2,303 \frac{RT}{F} \text{pH}.$$

- $\text{H}_2 = 2\text{H}_{\text{адс}} (\text{Pt}) = 2\text{H}^+ + 2\text{e}$
- Потенциал = 0, если  $a(\text{H}^+) = 1!$

# Уравнение Нернста

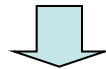
$$\Delta G = -nFE,$$

где  $n$  – количество электронов,  $F$  – число Фарадея

$$F = 96485 \text{ Кл/моль}$$

**Уравнение Нернста** связывает стандартный электродный потенциал с реальным, т.е. зависящим от активности компонентов

Для реакции



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{R}}} = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{R}}}$$

Следствие:

потенциал полуреакции зависит от pH среды

# Особенности

- В достаточно разбавленных водных растворах концентрацию воды можно считать величиной постоянной, поэтому она не фигурирует в знаменателе дроби, но в неявном виде входит в состав константы  $E^0$ .
- Если окислительно-восстановительная система включает в себя малорастворимое вещество, то его концентрация, будучи также величиной постоянной, не включается в логарифмический член уравнения Нернста.
- Для металлических электродов, то есть для окислительно-восстановительных систем, представляющих собой металл, контактирующий с раствором, содержащим катионы этого же металла, уравнение Нернста включает только концентрацию катионов металла в растворе.
- Если окислительно-восстановительная система включает в себя малорастворимый в воде газ ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  и т.д.), то в уравнение Нернста входит не концентрация этого газа, а его парциальное давление.

# Полуреакция восстановления

$E^\circ, \text{В}$

Сила окислителя



$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	2.87
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.78
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.51
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^-$	$\longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.33
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$	$\longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.23
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	1.09
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0.80
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.77
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	0.70
$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	0.54
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^-$	$\longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	0.40
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.34
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0.15
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.26
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.45
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04

Сила восстановителя



## Полезные уравнения:

$A_{э/х} = nFE$ ,  $F$  – заряд одного моля электронов, 96500 Кл / моль  
 $\Delta G = - nFE$ , то есть если

$E > 0$ , то  $\Delta G < 0$  и процесс самопроизвольно протекает

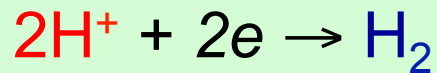
$E < 0$ , то  $\Delta G > 0$  и для проведения процесса необходима эдс

$$\Delta G^0 = - nFE^0 = - RT \ln K, nFE^0 / RT = \ln K, E = (RT / nF) \ln K$$

**Вольт – эквивалент реакции (полуреакции)** - величина, равная произведению электродного потенциала на число электронов, принимающих участие в данной реакции.

# Применение уравнение Нернста

Для полуреакции:



При pH=7 (в чистой воде)

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}} = 0.00 + 0.059 \lg C_{\text{H}^+} = -0.059 \text{pH} = -0.41 \text{ V}$$

Зависимость от pH среды

Для полуреакции:



$$E = E^0 + (0.059/5) \lg [\text{H}^+]^8 = 1.51 - 0.094 \text{pH}$$

$$\text{pH}=1 \quad E=1.416$$

$$\text{pH}=2 \quad E=1.322$$

$$\text{pH}=3 \quad E=1.228$$

$$\text{pH}=4 \quad E=1.134$$

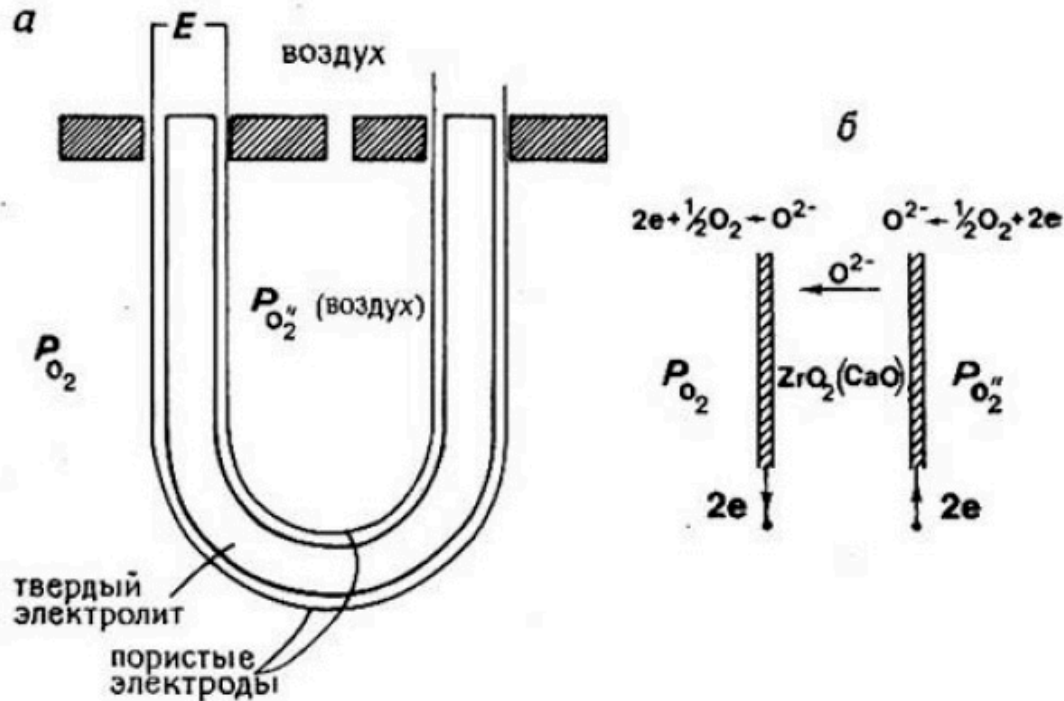
$$\text{pH}=5 \quad E=1.040$$

$$\text{pH}=6 \quad E=0.946$$

$$\text{pH}=7 \quad E=0.852$$



# Применение для т/ф процессов



Кислородная концентрационная ячейка с твердым электролитом из стабилизированного диоксида циркония.

$$V = (RT/4F) \ln \left[ \frac{P_{O_2}(\text{эталон})}{P_{O_2}(\text{образец})} \right]$$

$P_{O_2}$  в анализируемой газовой атмосфере может быть определено из измеряемой э.д.с. по уравнению Нернста. Из-за низкой величины ионной проводимости диапазон рабочих температур может быть выше  $650^\circ C$ .

# Диаграммы Латимера

**Диаграммы Латимера** – система обобщения количественных red/ox данных для конкретного элемента.

Слева направо записываются соединения элемента в порядке **Понижения** СО. Над стрелками записывают величины потенциалов.

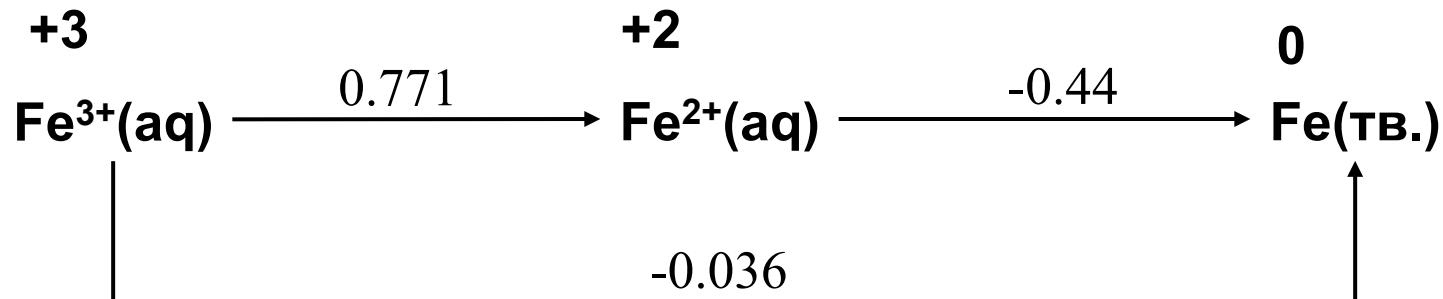
## Пример построения

Даны потенциалы электродных полуреакций:

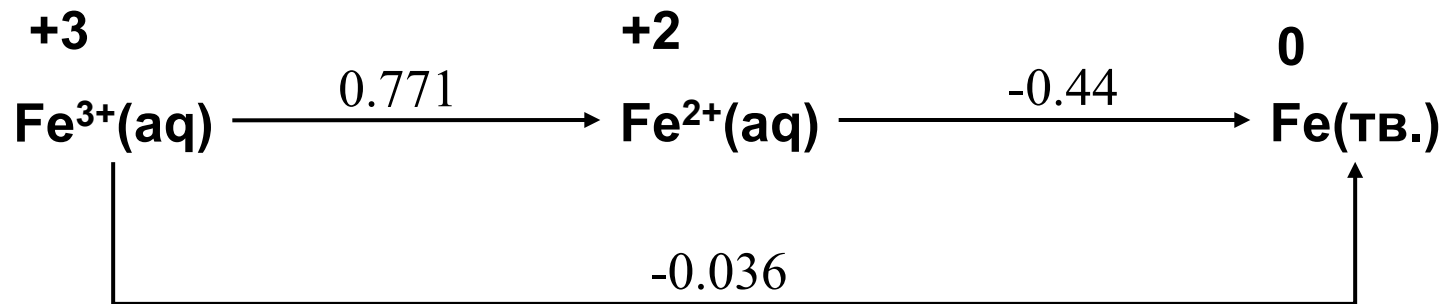


Найдем  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ :

$$\begin{aligned} E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) &= 3E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0) - 2E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = \\ &= 3 \times (-0.036) - 2 \times (-0.44) = +0.771 \end{aligned}$$



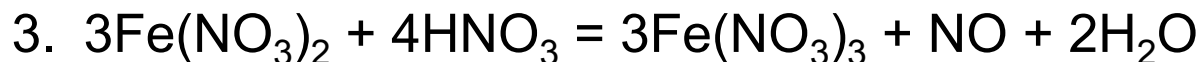
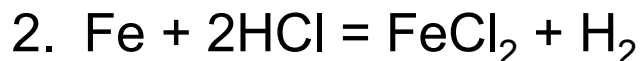
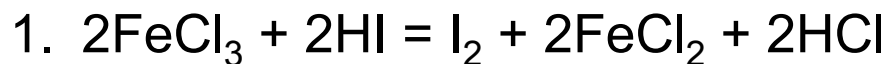
# Анализ диаграммы Латимера



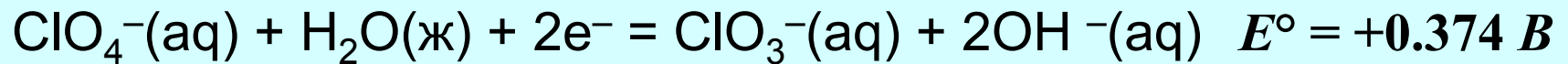
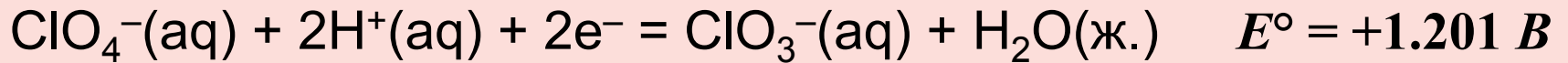
Справедливо только для pH=0

1.  $\text{Fe}^{3+}$  окислитель, восстанавливается только до  $\text{Fe}^{2+}$
2.  $\text{Fe}^0$  восстановитель, в отсутствие сильного окислителя окислится только до  $\text{Fe}^{2+}$
3.  $\text{Fe}^{2+}$  окисляется под действием сильного окислителя

## Примеры реакций



# Диаграммы Латимера для pH=0 и pH=14



Потенциалы электродных полуреакций различны для кислой и щелочной среды

В кислой среде стандартное условие pH=0, pOH=14

В щелочной среде стандартное условие pH=14, pOH=0

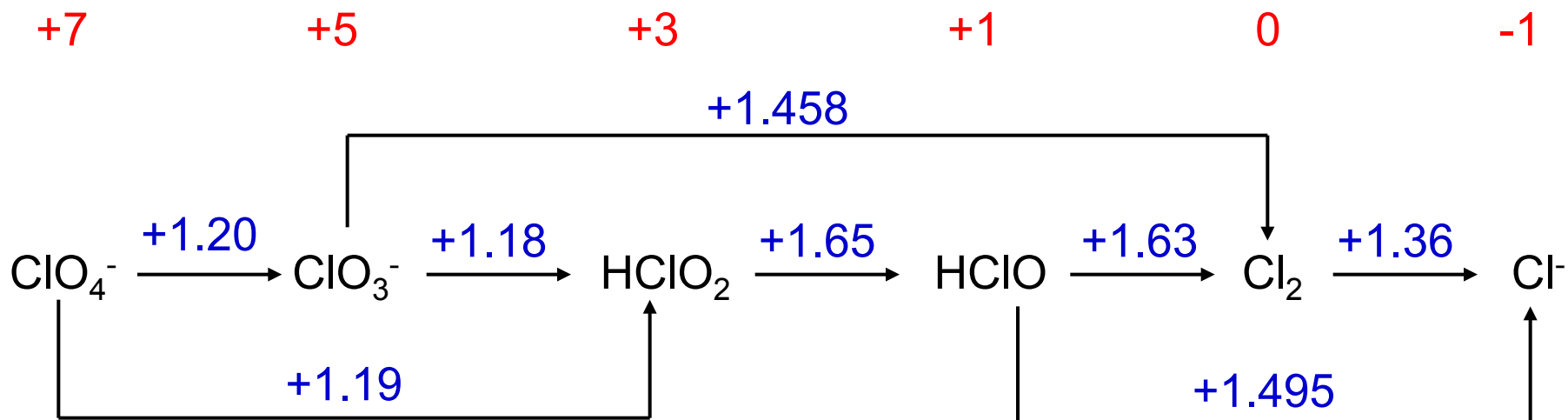
$$E^0(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) = +1.201 \text{ В для pH=0}$$

(стандартное условие кислой среды)

$$E^0(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) = +0.374 \text{ В для pH=14}$$

(стандартное условие щелочной среды)

# Диаграмма Латимера для Cl (pH=0)



$$E^0(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = [E^0(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)]/2 = (1.63+1.36)/2 = 1.495 \text{ B}$$

$$E^0(\text{ClO}_4^-/\text{HClO}_2) = [2E^0(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) + 2E^0(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2)]/4 = 1.19 \text{ B}$$

$$\begin{aligned}
 E^0(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) &= [2E^0(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2) + 2E^0(\text{HClO}_2/\text{HClO}) + E^0(\text{HClO}/\text{Cl}_2)]/5 = \\
 &= [2 \times (1.18) + 2 \times (1.65) + 1.63]/5 = 1.458 \text{ B}
 \end{aligned}$$

# Диаграммы Латимера для Mn

+7

+6

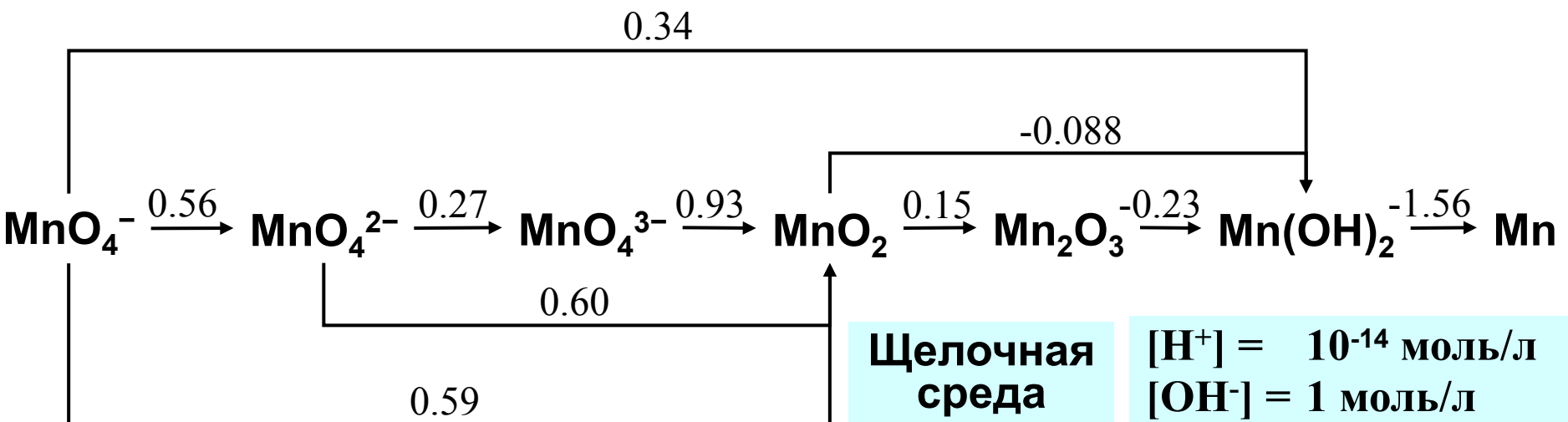
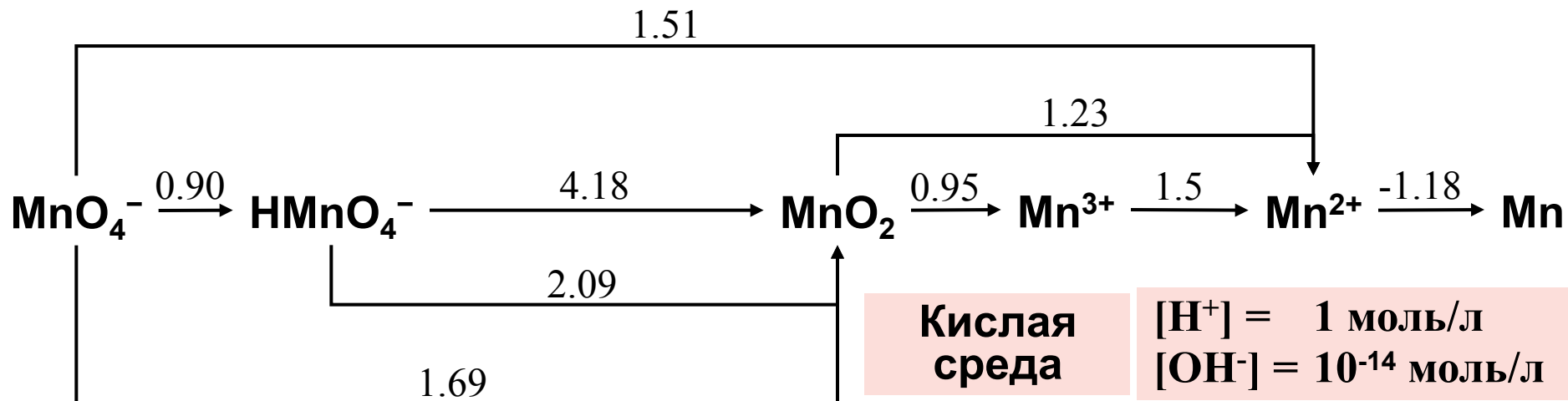
+5

+4

+3

+2

0



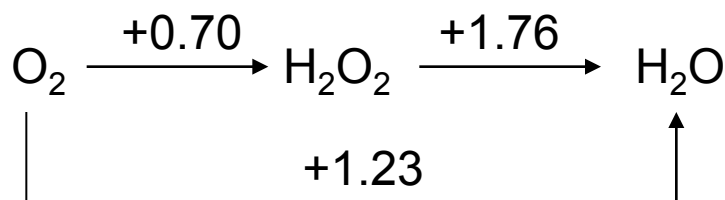
## Диаграмма Фроста: «степень окисления – вольт-эквивалент»

График зависимости  $NE^0$  для пары  $X(N)/X(0)$   
от степени окисления  $N$  элемента  $X$

Чем больше наклон «возрастающей прямой», тем более  
сильные окислительные свойства проявляет RedOx пара.

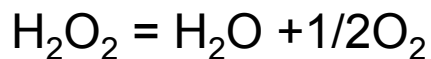


Построение диаграммы



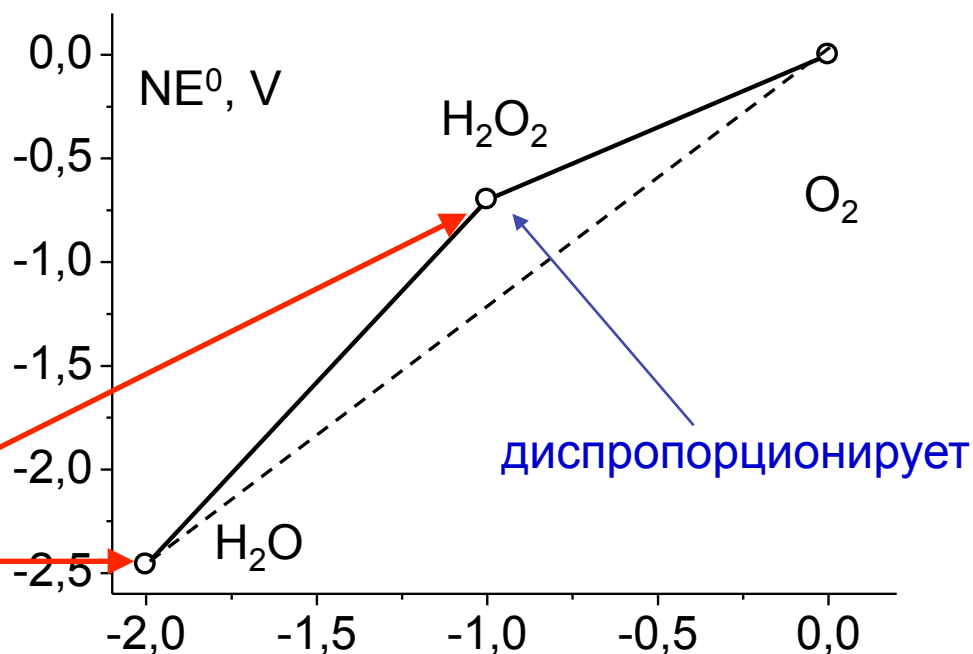
$$NE^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = (-1) \times (+0.70) = -0.7$$

$$NE^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = (-2) \times (+1.23) = -2.46$$



$$E^0 = -0.70 + 1.76 = +1.06$$

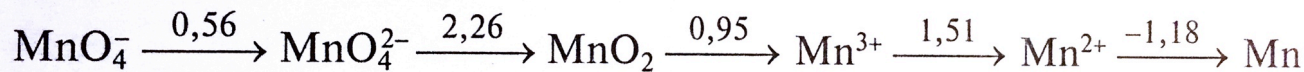
$$\Delta G < 0 !$$



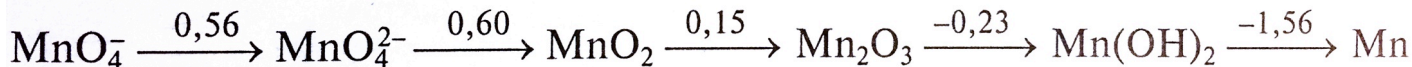
$N$

# Диаграмма Фроста: свойства

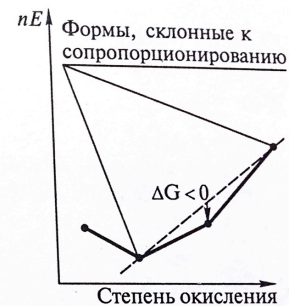
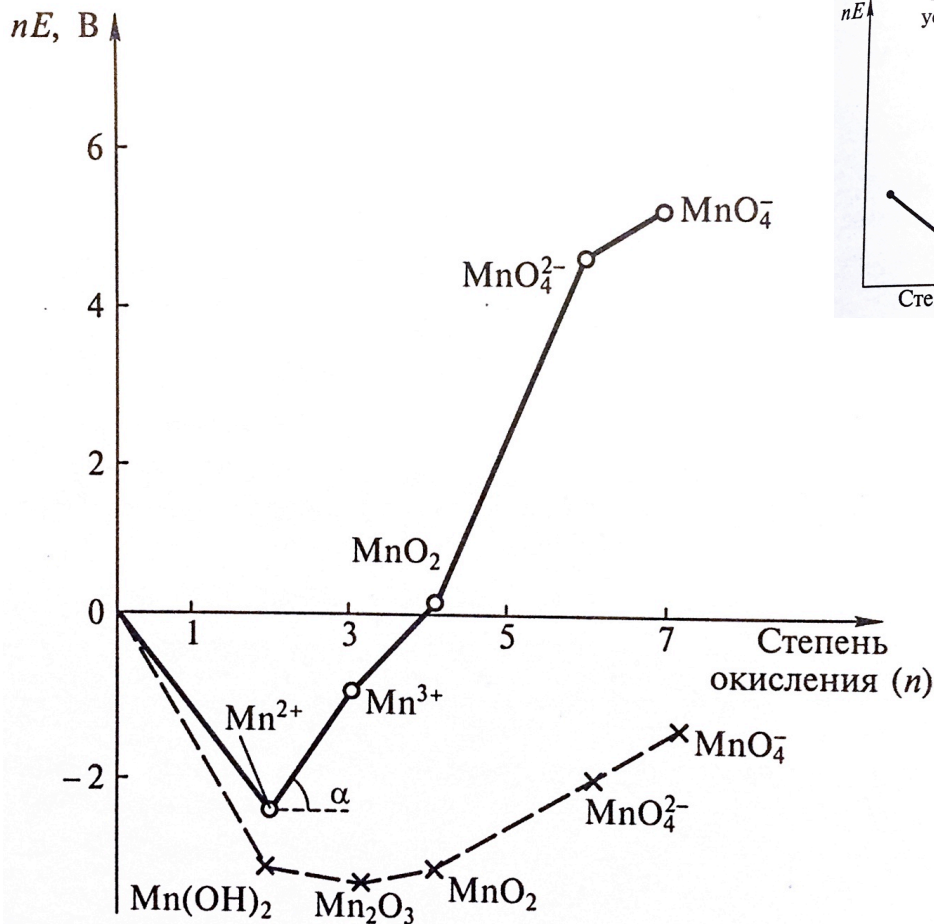
а) pH = 0



б) pH = 14



Латимер

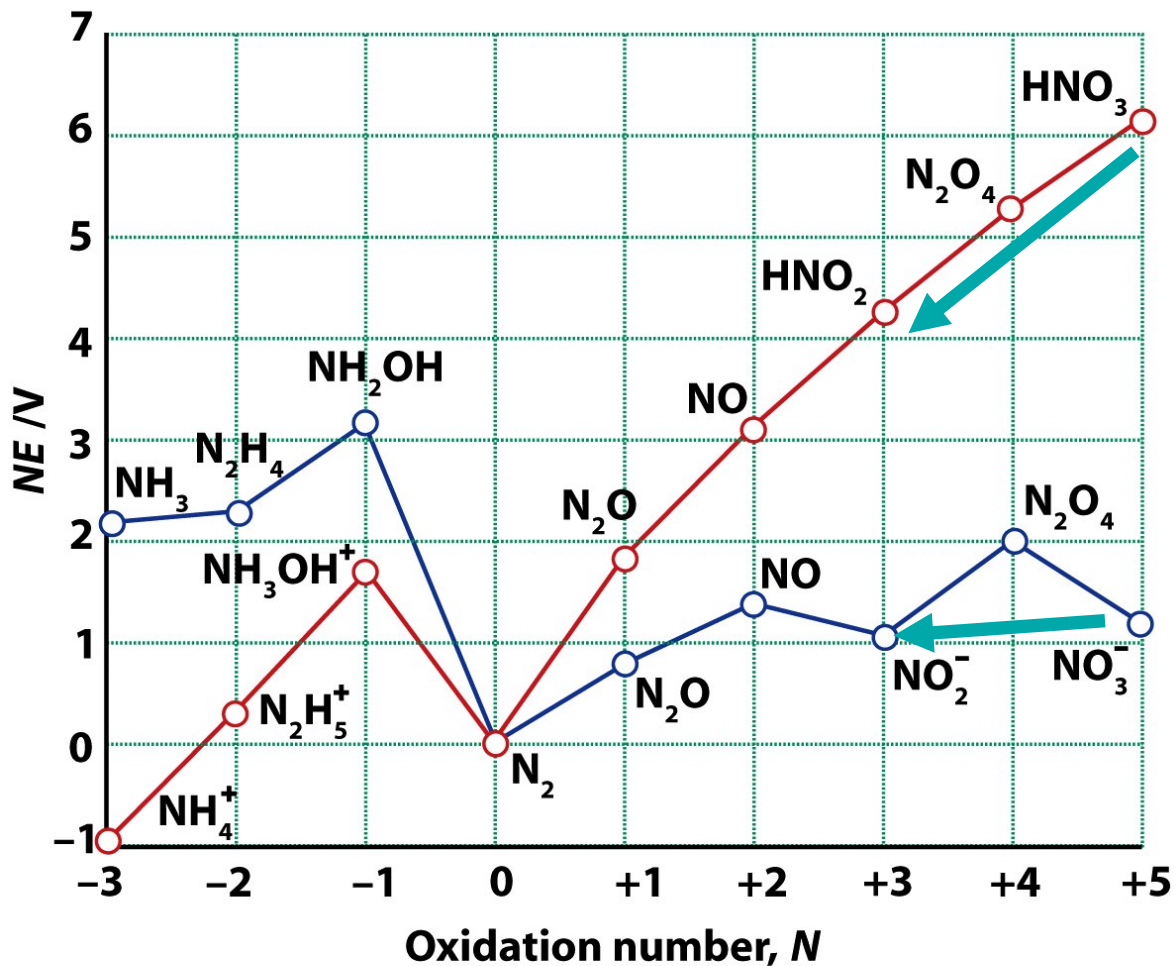


Фрост

Диаграммы окислительных состояний:

- Определение наиболее устойчивой степени окисления
- Диспропорционирование
- Продукты реакций
- RedOx способность

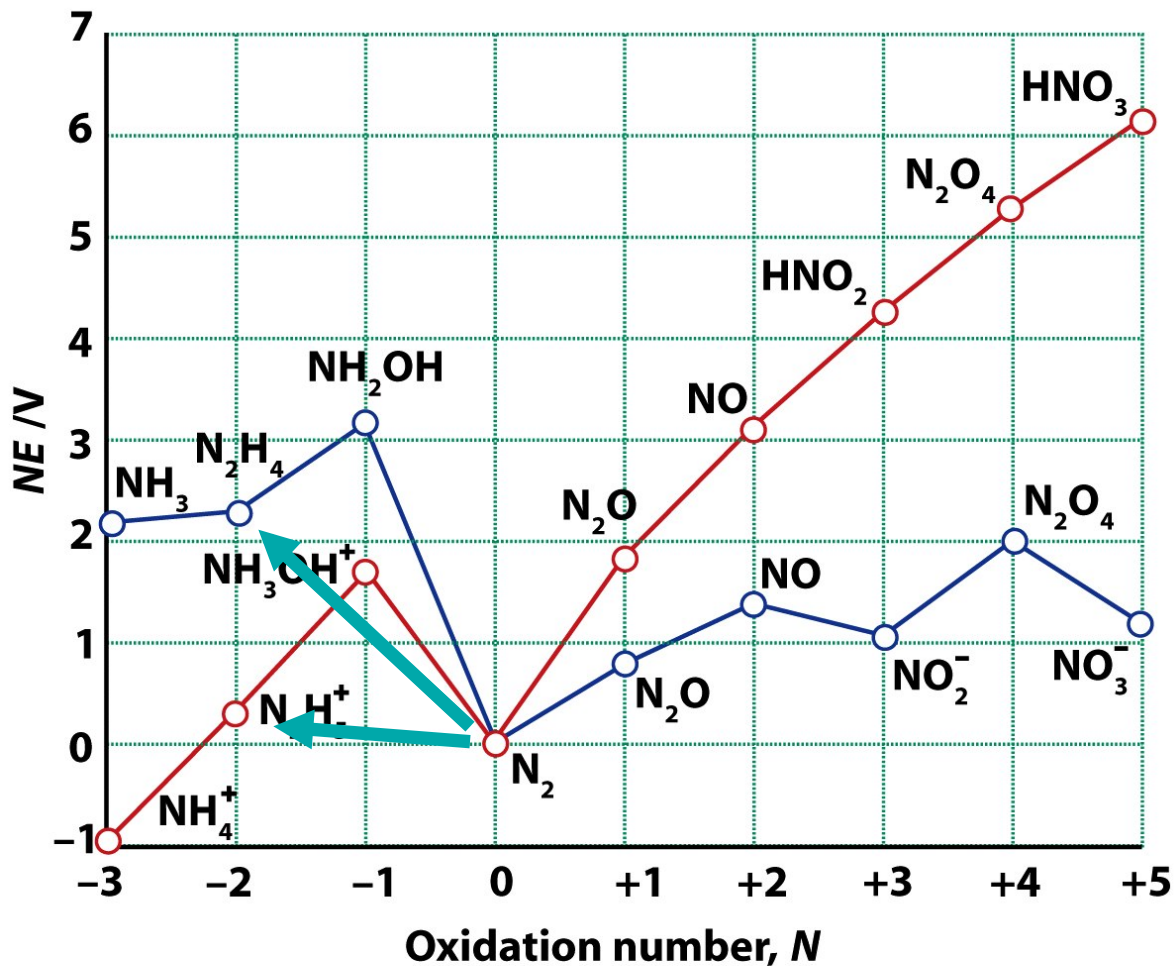




1. В кислой среде окислительные свойства в положительных с.о. выражены сильнее, чем в щелочной

$$E^0(NO_3^-/HNO_2) = +0.93B$$

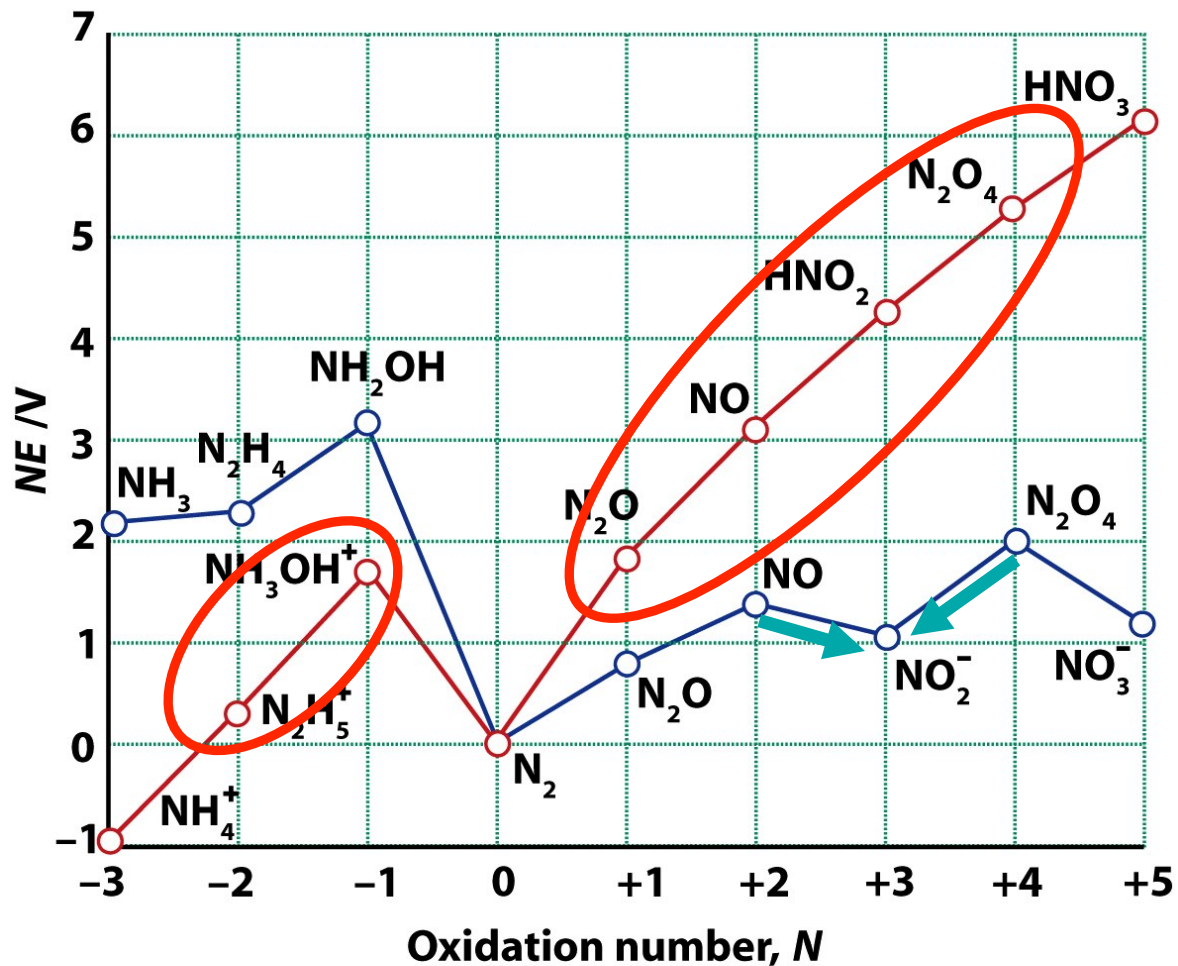
$$E^0(NO_3^-/NO_2^-) = +0.01B$$



2. В кислой среде восстановительные свойства в отрицательных с.о. выражены слабее, чем в щелочной

$$E^0(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+) = -0.23\text{V}$$

$$E^0(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4) = -1.12\text{V}$$



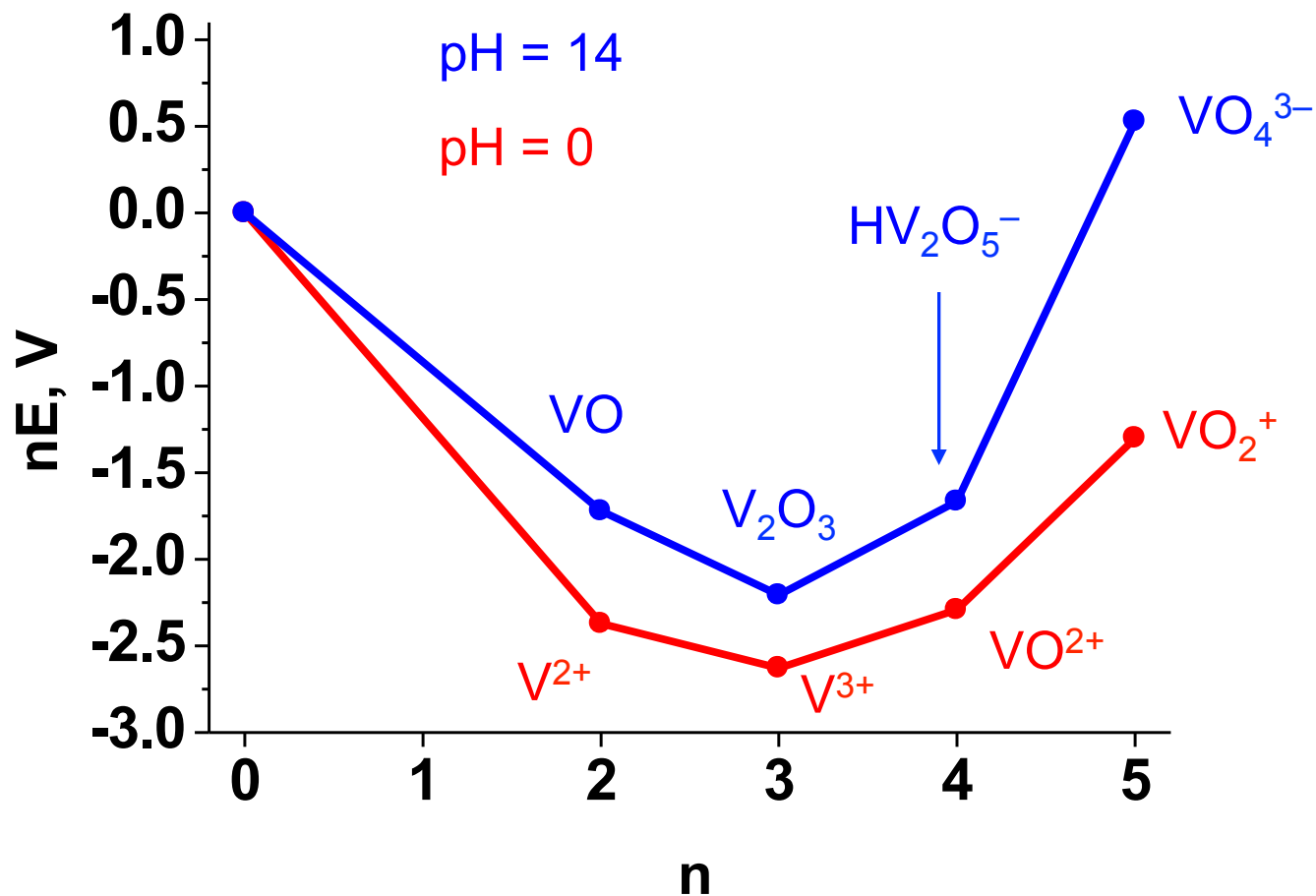
3. В кислой среде диспропорционируют все с.о. с образованием



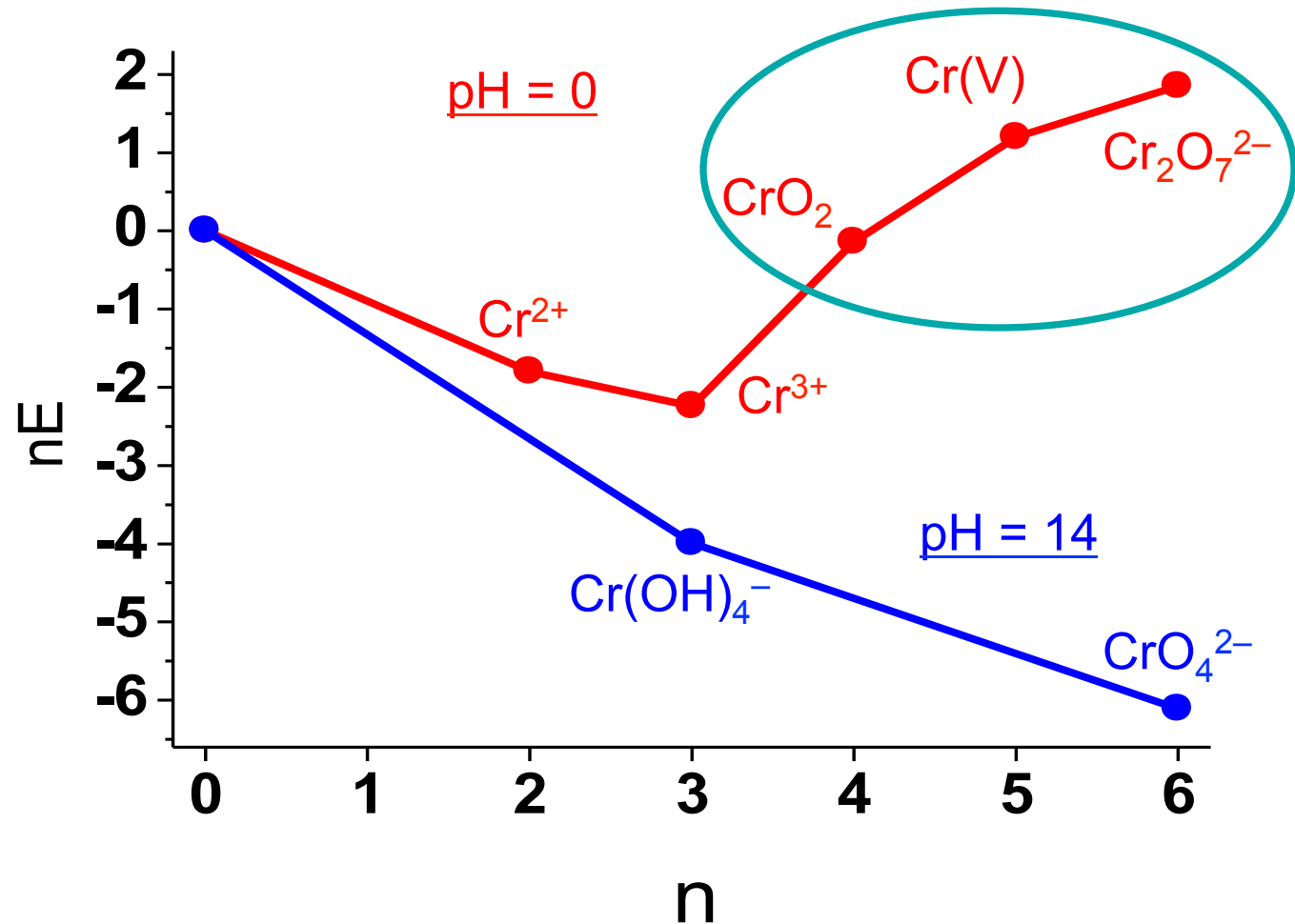
4. В щелочной среде NO и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> сопропорционируют



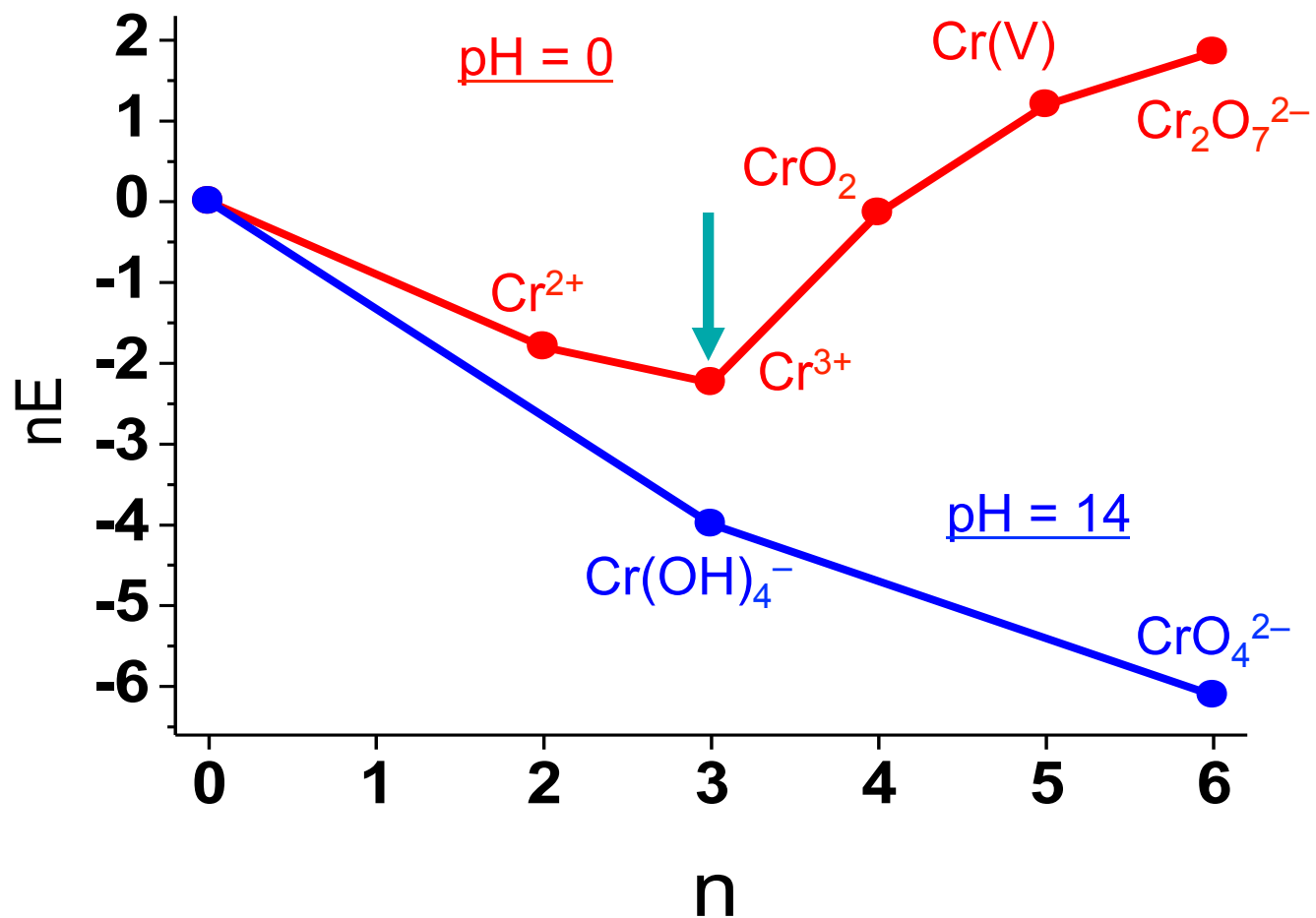
# Диаграмма Фроста для V



# Диаграмма Фроста для Cr

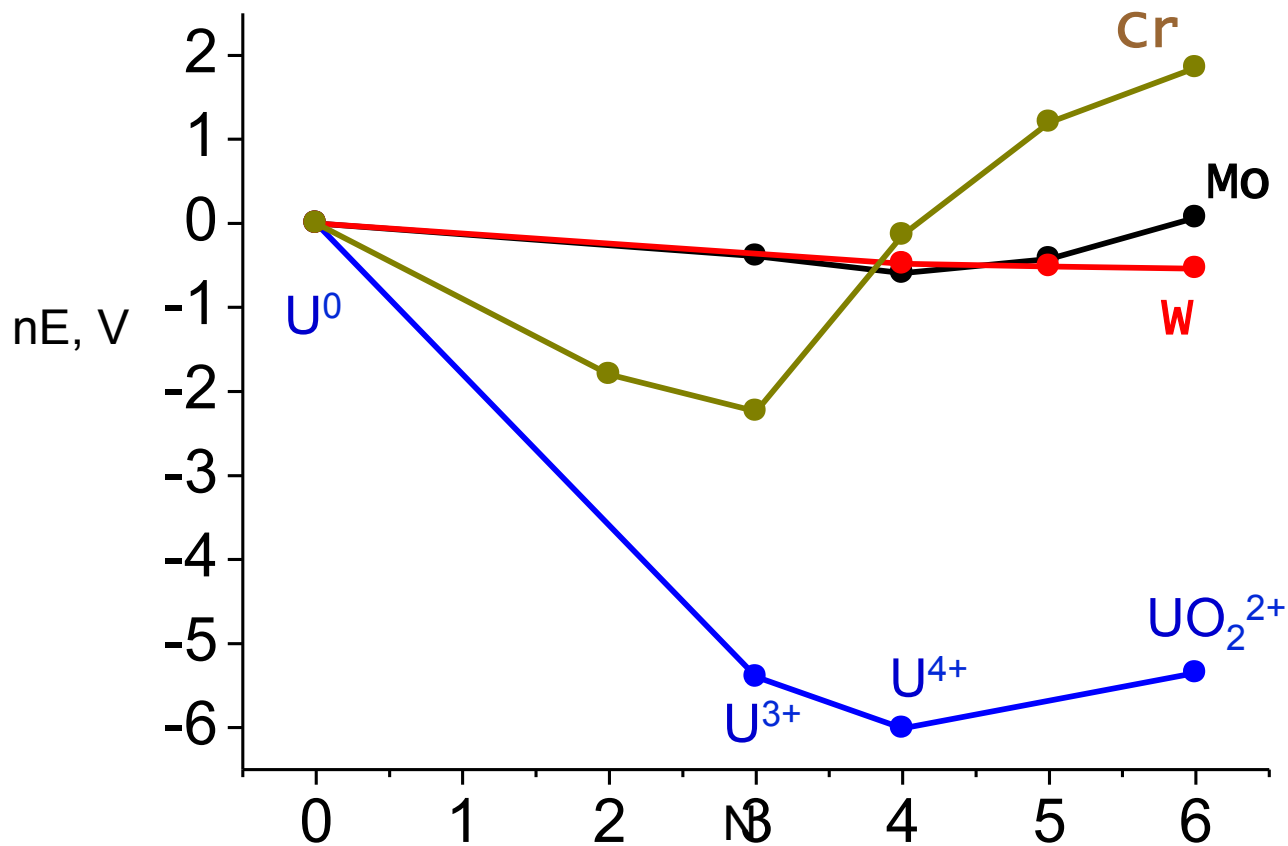
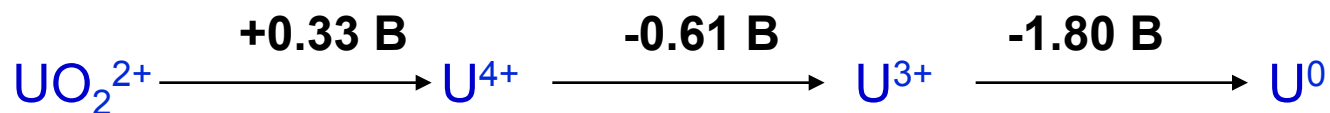


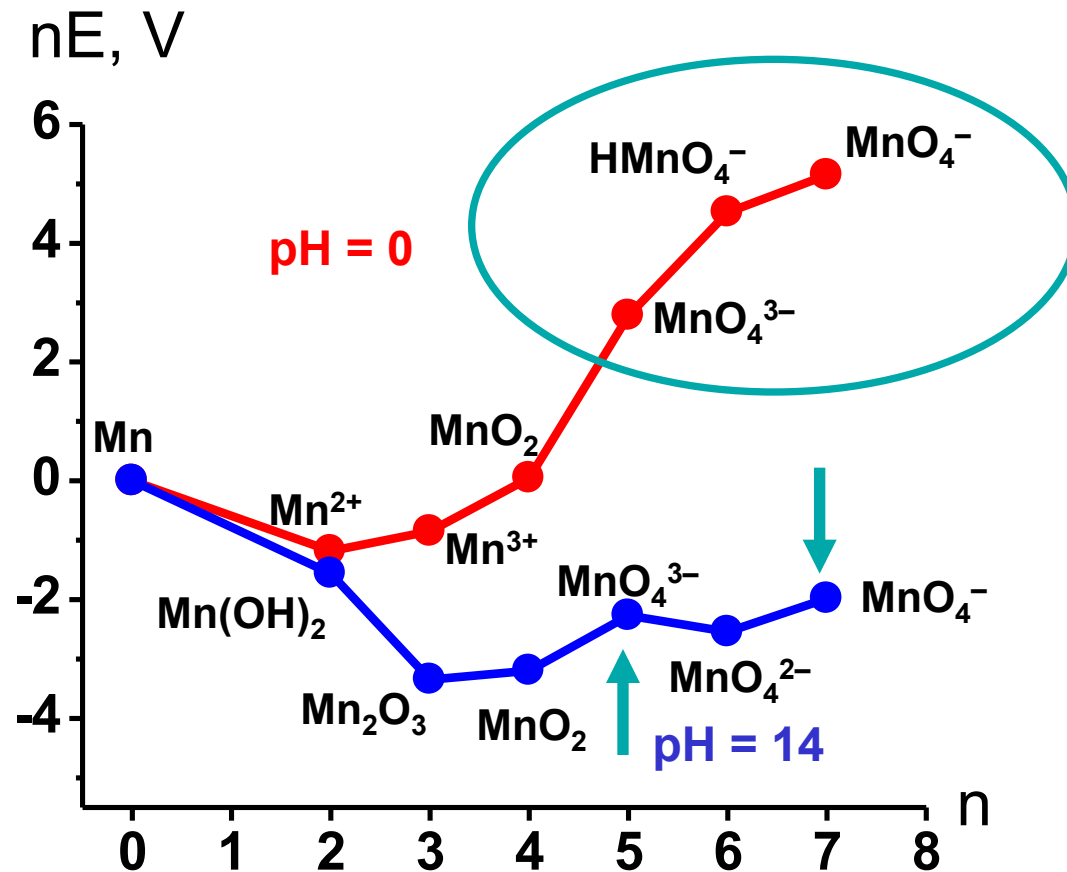
1. В кислой среде окислители  $\text{Cr}^{+4}$ ,  $\text{Cr}^{+5}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$
2. В щелочной среде окислителей нет!



3. В кислой среде наиболее устойчив  $Cr^{3+}$

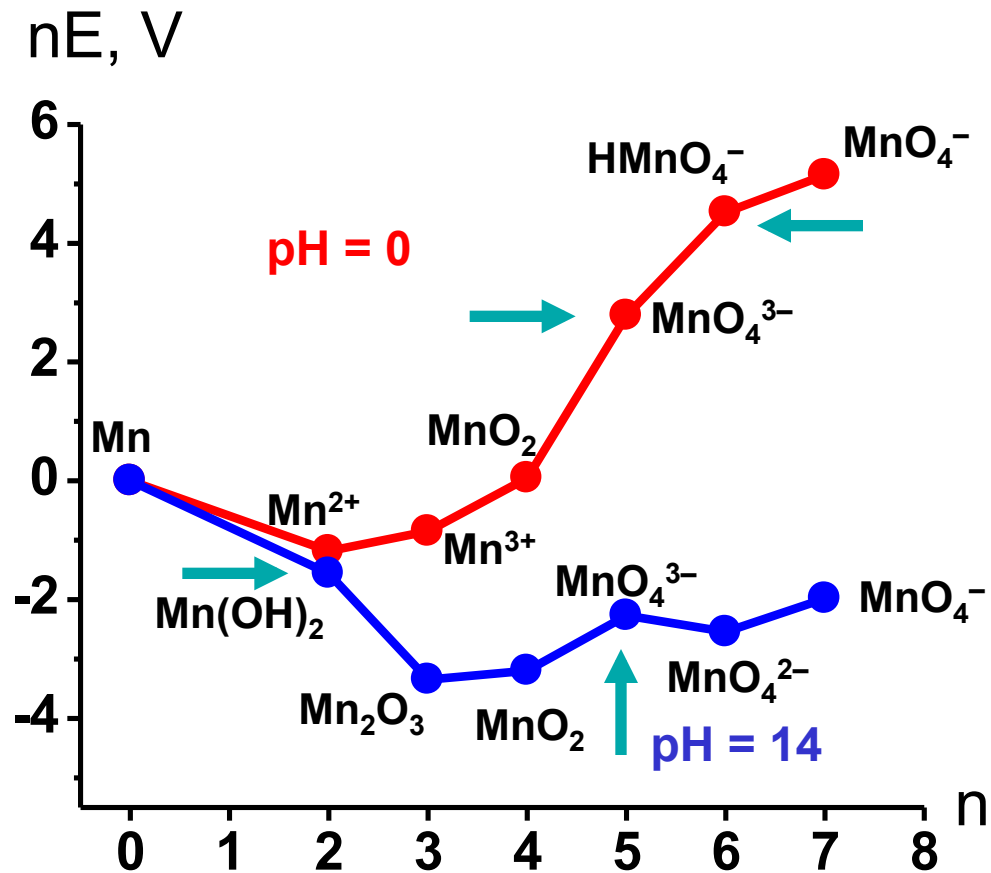
# Сравнение диаграмм Латимера и Фроста для U



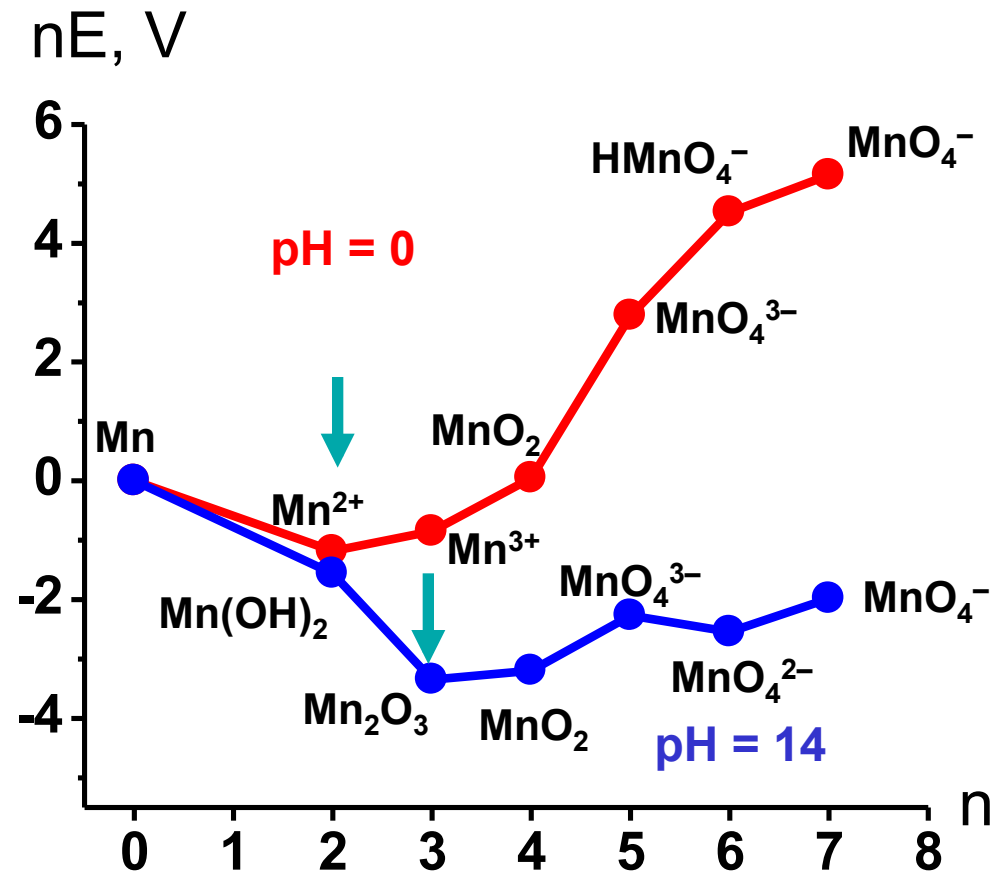


1. В кислой среде  $\text{Mn}^{+7}$ ,  $\text{Mn}^{+6}$  – сильные окислители,  $\text{Mn}^{+5}$  – очень сильный окислитель
2. В щелочной среде окислители  $\text{Mn}^{+5}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$





3. В кислой среде диспропорционируют  $\text{Mn}^{+5}$ ,  $\text{Mn}^{+6}$
4. В щелочной среде диспропорционируют  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+5}$



5. В кислой среде наиболее устойчив  $\text{Mn}^{2+}$

6. В щелочной среде наиболее устойчив  $\text{Mn}^{3+}$

# Диаграммы Фроста

1. Позволяют определить наиболее устойчивое состояние элемента в водном растворе в кислой и щелочной средах
2. Указывают на возможность диспропорционирования и сопропорционирования
3. Позволяют сравнивать red/ox активность различных молекулярных форм в разных степенях окисления
4. Определяют наиболее вероятные продукты red/ox реакций

# Диаграммы Пурбе

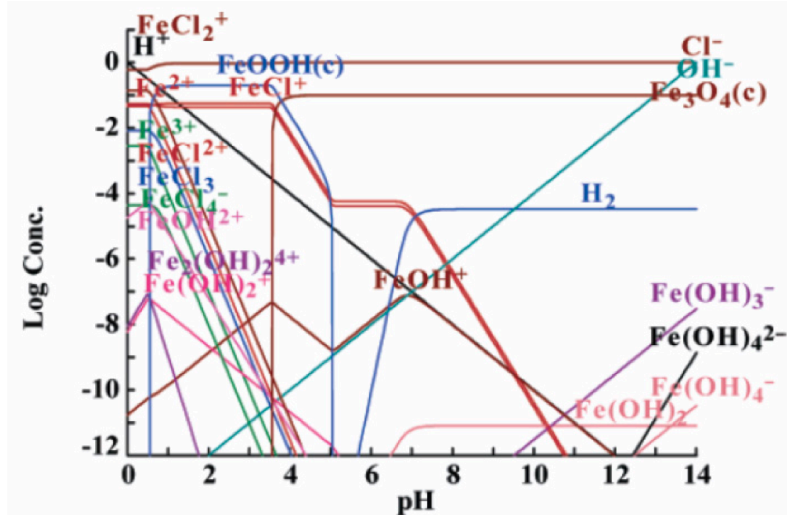
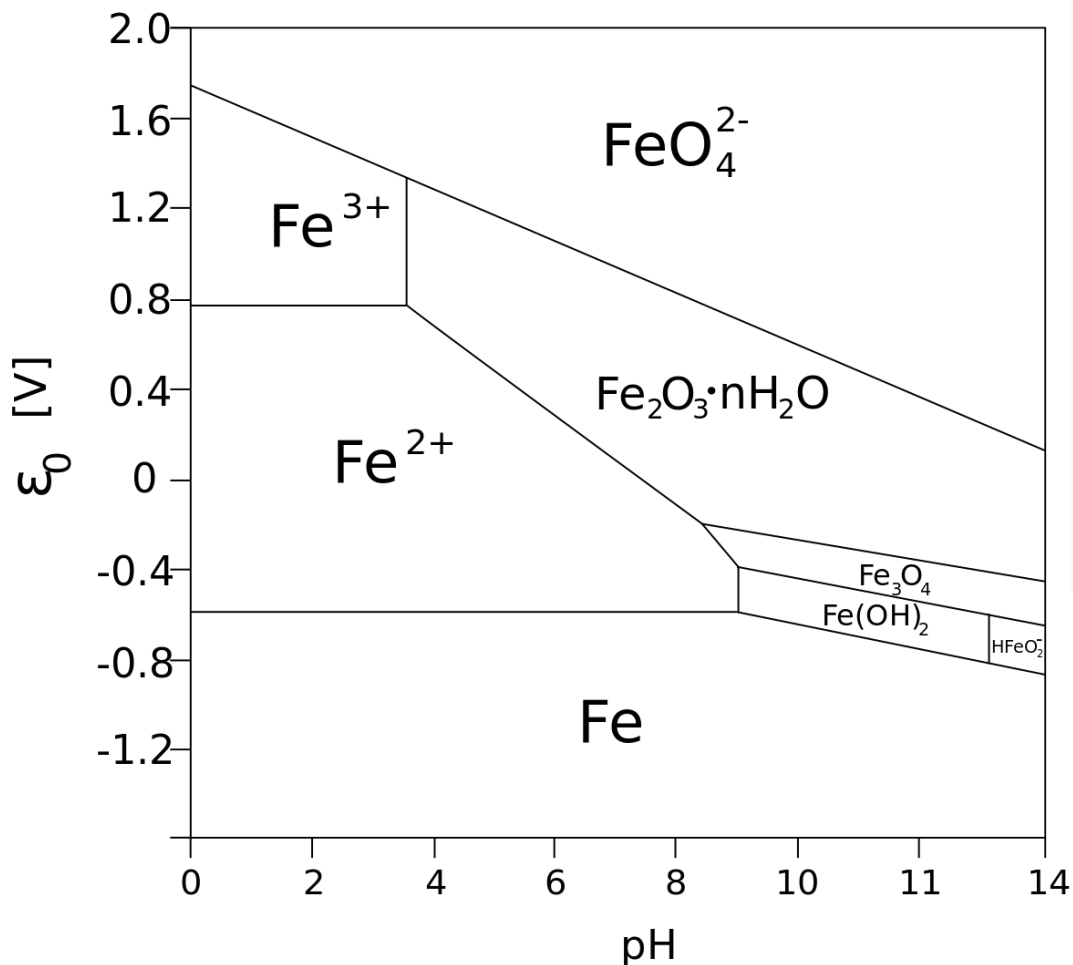
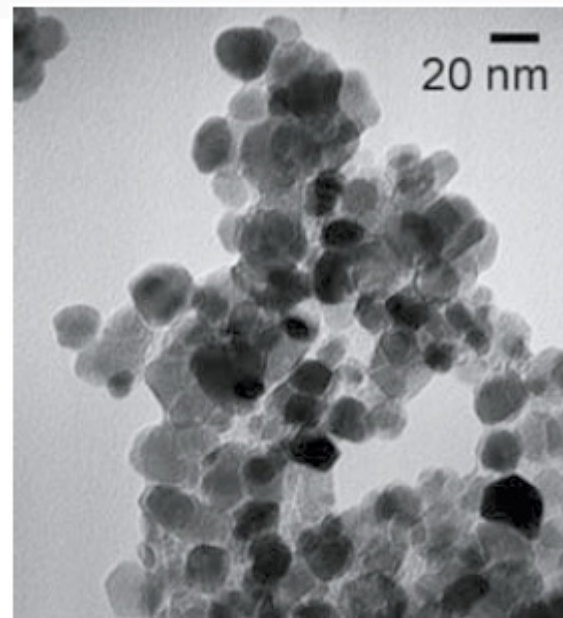


Figure 2. Thermodynamic calculations of the concentrations of all  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  species formed at different solution pHs. Initial conditions are  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.2 \text{ M}$ , and  $[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ M}$ .

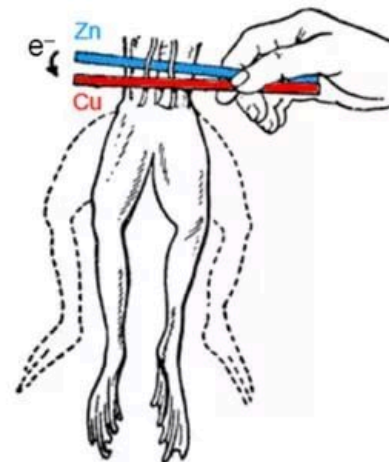


Диаграммы E – pH с учетом всех форм существования ионов в растворе.

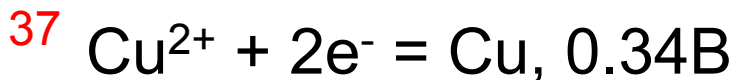
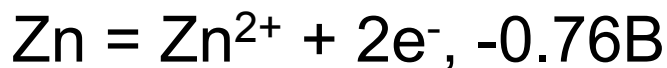
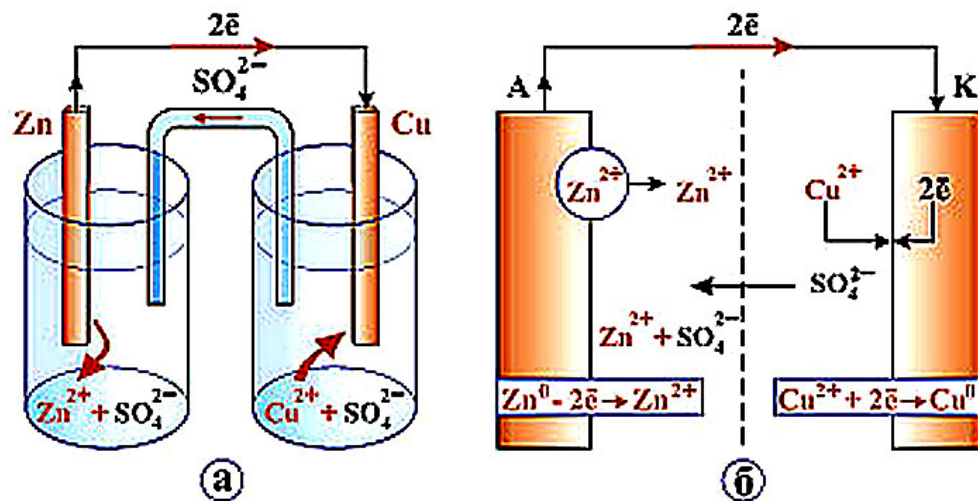
# Гальванический элемент (Даниэля-Якоби)



1791 год – Луиджи Гальвани, изучая свойства препарированных лапок лягушки, случайно построил электрохимическую цепь:



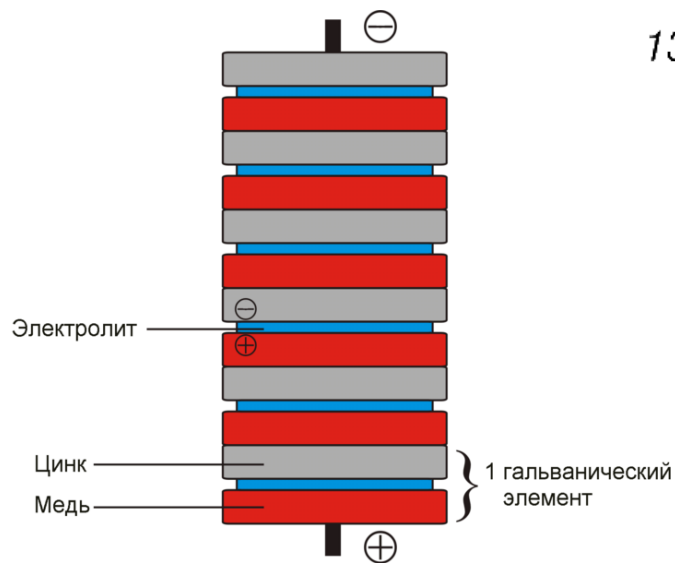
Пинцет Гальвани: лапка сокращается («животное электричество»)



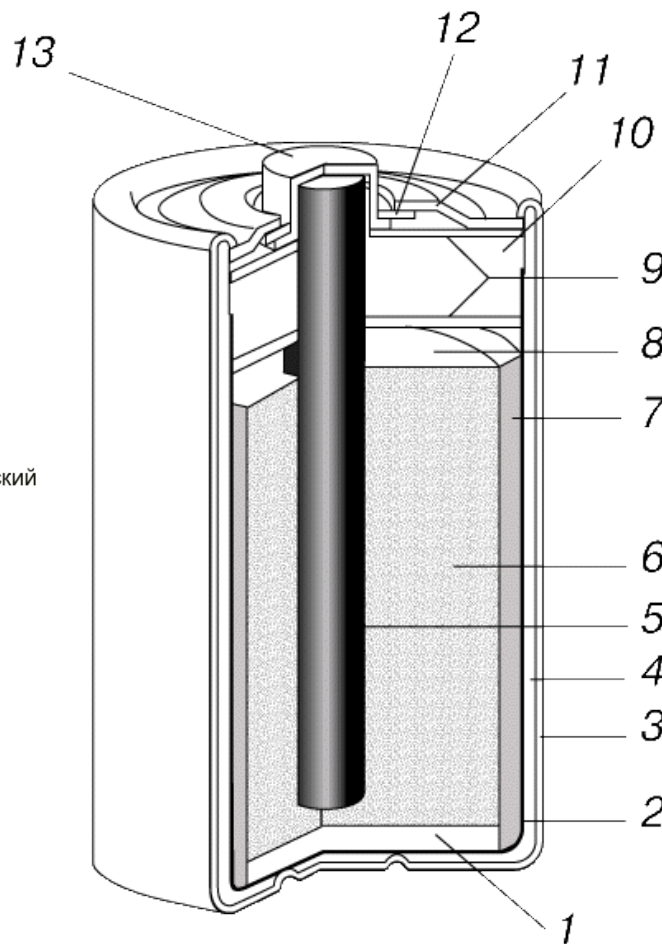
# Определения

- Электрод, на котором при работе гальванического элемента протекает процесс окисления, называется *анодом*, электрод, на котором идет процесс восстановления – *катодом*. При схематическом изображении гальванических элементов слева записывают анод, справа – катод (стандартный водородный электрод всегда записывают слева).

# Гальванические элементы



Столб Вольта,  
Даниэль-Якоби  
 $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$   
 $Cu - 2e^- = Cu^{2+}$



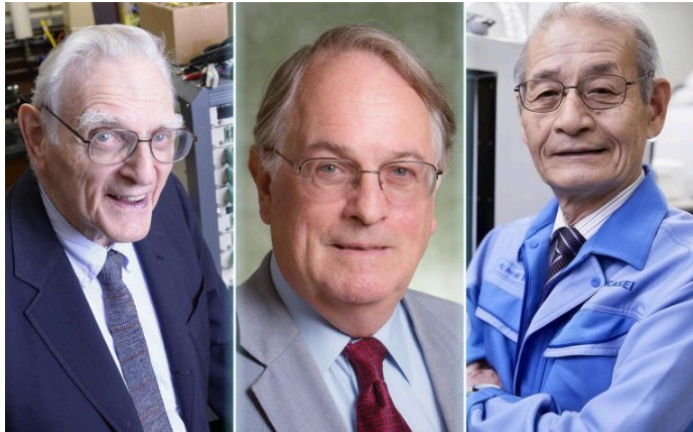
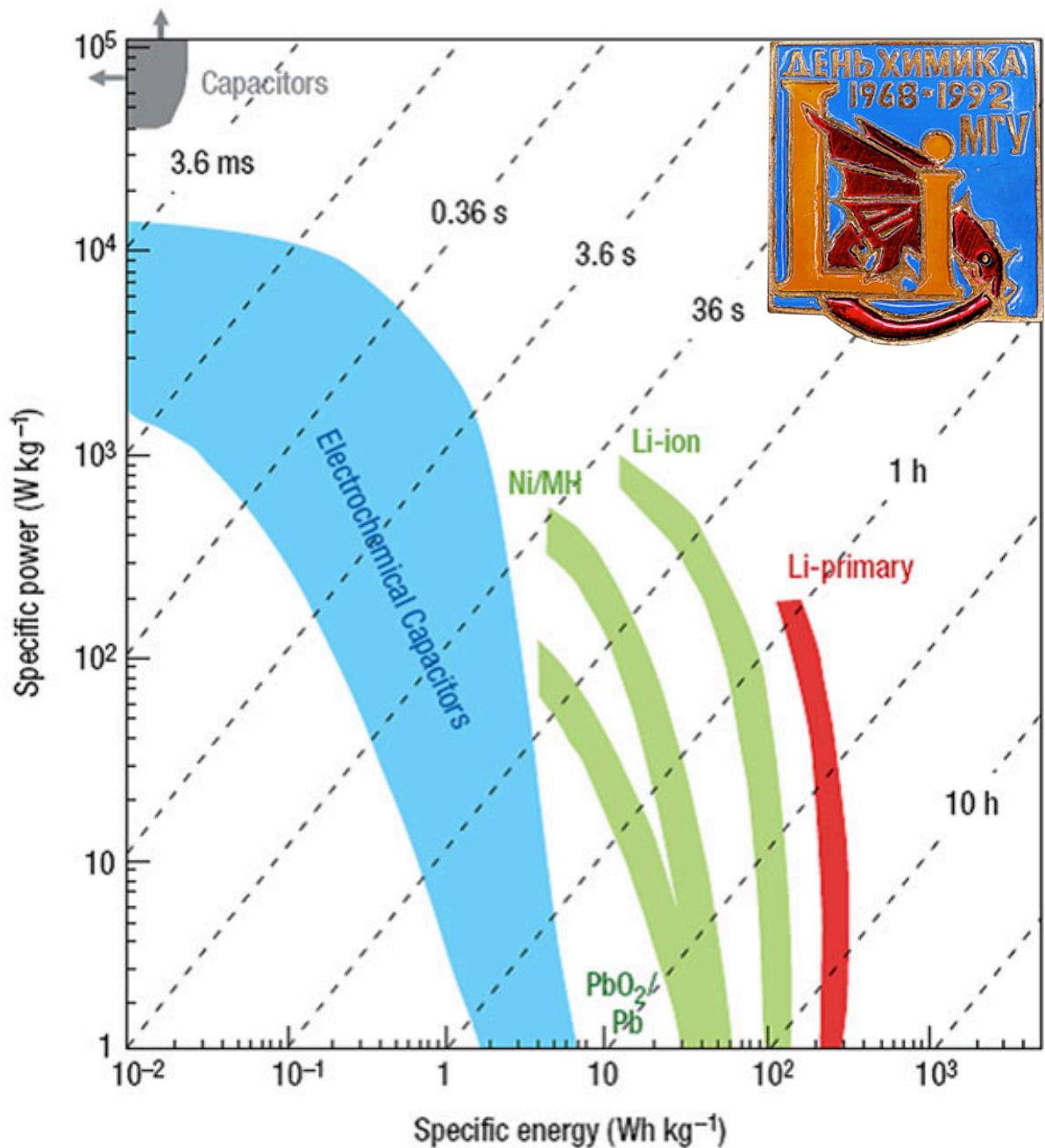
ГРАФИТОВО-ЦИНКОВЫЙ  
ЭЛЕМЕНТ (самый дешевый), 1,5  
В

1 – изолирующая прокладка; 2 – бесшовный цинковый стаканчик (отрицательный электрод); 3 – изолированная металлическая оболочка; 4 – пористый разделительный стаканчик; 5 – графитовый стержень (положительный электрод); 6 – деполяризирующая смесь; 7 – пастообразный электролит; 8 – пространство для расширения; 9 – запрессованные прокладки; 10 – полимерный герметик; 11 – металлическая крышка; 12 – изолирующая прокладка; 13 – металлический колпачок.  
(Жорж Лекланше, 1867)

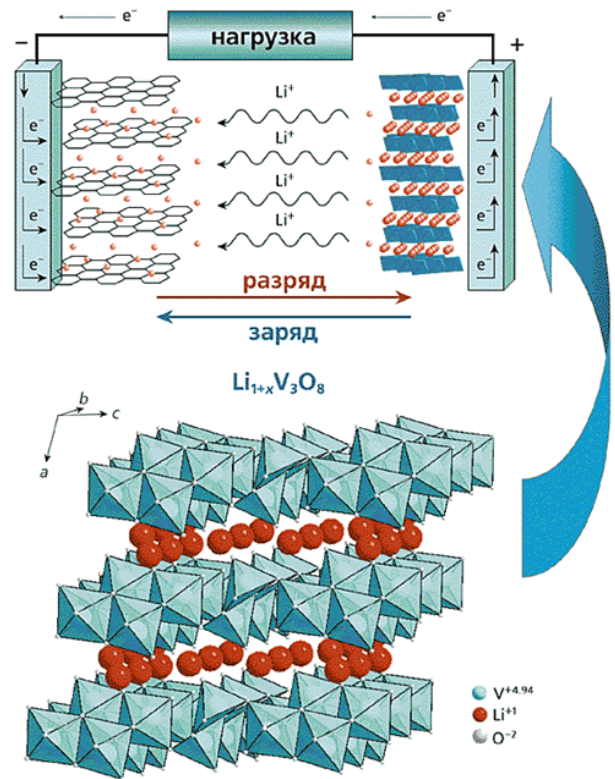


Электрический звонок, хранящийся в музее физических приборов Кларендонской физической лаборатории в Оксфорде, работает от батареи гальванических элементов уже свыше полутора веков!

# Электрохимическая энергетика

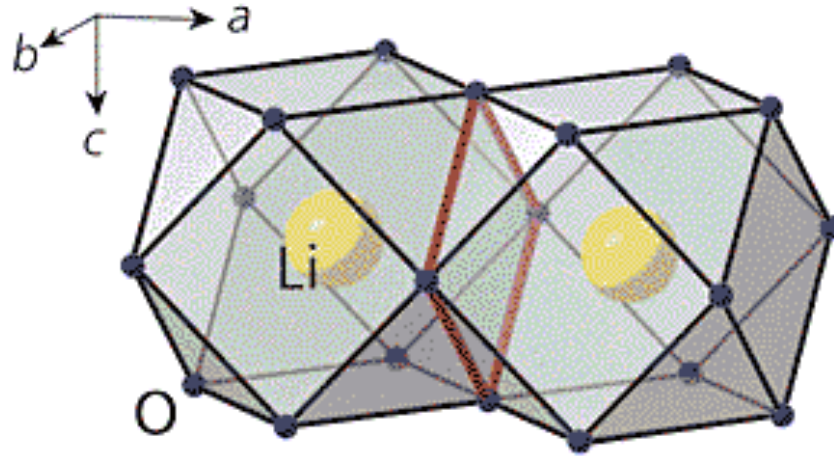


В среду, 9 октября, представители Королевской шведской академии наук огласили в Стокгольме решение о присуждении Нобелевской премии по химии за 2019 год. Лауреатами стали трое ученых – Джон Гуденаф, Стэнли Уиттингем и Акира Есино – «за развитие литий-ионных батарей».





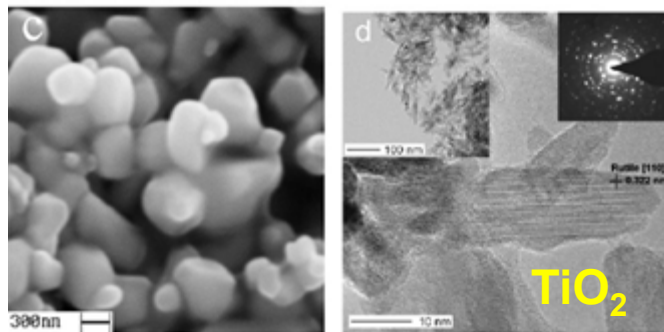
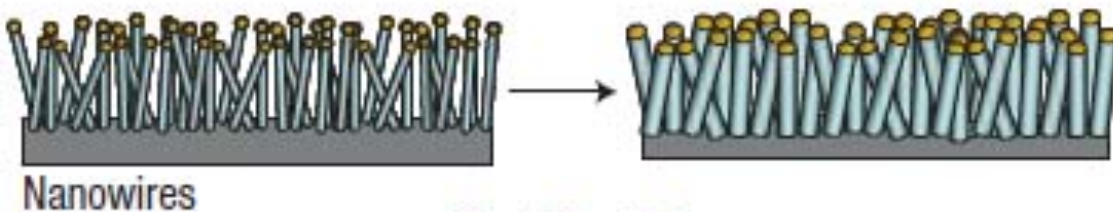
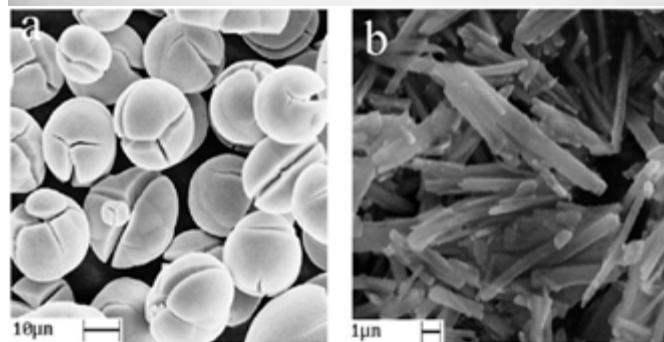
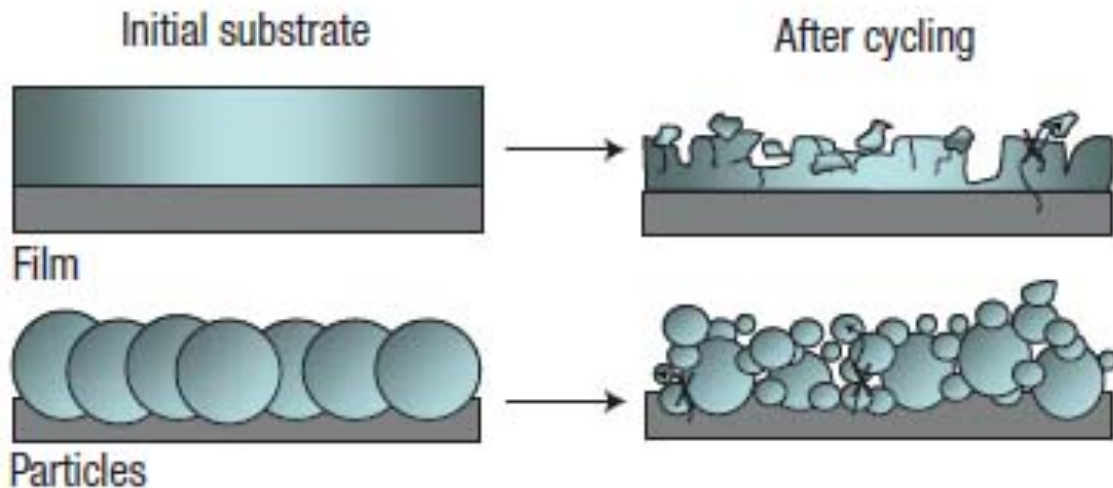
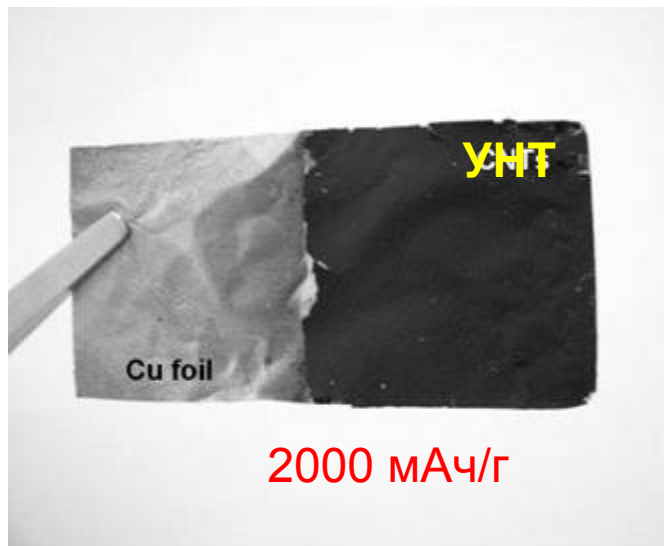
# Литий – ионный Аккумулятор



- Системы с высоким потенциалом полуреакции
- Высокая емкость
- Высокая площадь поверхности для быстрой перезарядки
- Сохранение свойств при циклировании
- Малая токсичность и невысокая стоимость
- Удобная морфология, позволяющая изготавливать электроды различной формы

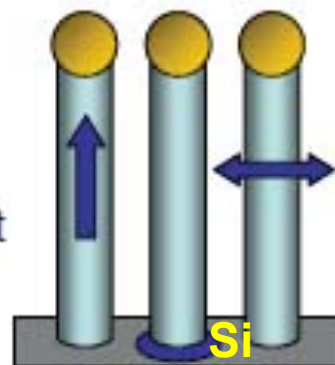
- \* **3d – элемент, смешанная ст.ок.**
- \* **Структурные плоскости, каналы**
- \* **Подвижные ионы Li<sup>+</sup>, «H<sup>+</sup>» (O<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>)**
- \* **Нестехиометрия**

# Анодные материалы Li ХИТ



Efficient 1D  
electron transport

Facile strain  
relaxation



4277 мАч/г

Good contact with current collector

# Электромобиль Tesla Model S



85 кВт аккумуляторы (550 кг)  
400 километров без подзарядки  
до 100 км/ч за 5,6 секунды,  
максимальная скорость 200 км/ч  
Зарядка от 240 В - 4–5 часов

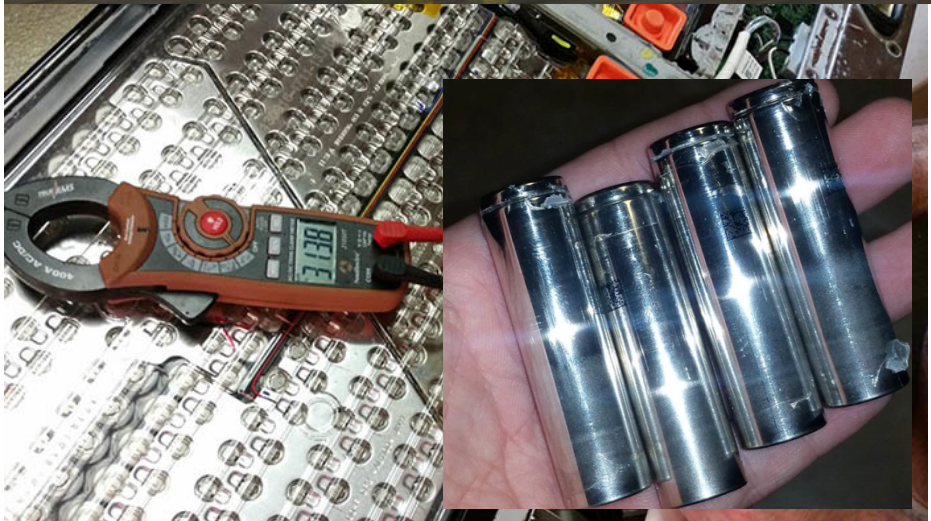
$\text{Li} = \text{Li}^+ + \text{e}^- (3.04 \text{ В}),$   
 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} (1.95 \text{ В}),$   
 $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{2+} (>2 \text{ В})$

$\text{LiCoO}_2 + 6\text{xC} \rightarrow \text{Li}_{1-\text{x}}\text{CoO}_2 + \text{xLi}^+\text{C}_6$   
 $\text{LiFePO}_4 + 6\text{xC} \rightarrow \text{Li}_{1-\text{x}}\text{FePO}_4 + \text{xLi}^+\text{C}_6$

$\text{ЭДС} = E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{восст}}$

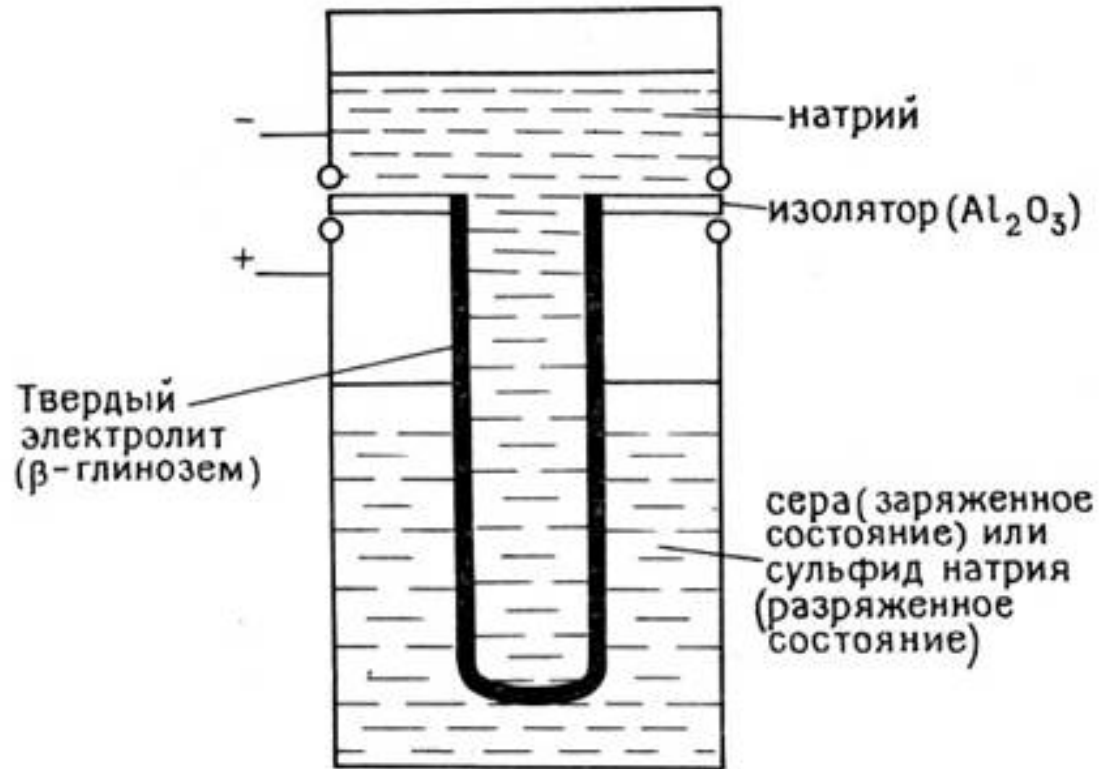
*Центр Электрохимической Энергетики  
(химфак МГУ, ФНМ МГУ, физфак МГУ,  
Массачусетский Технологический Институт)*

[antipov@ICR.CHEM.MSU.RU](mailto:antipov@ICR.CHEM.MSU.RU) (проф. Е.В.Антипов)



# Натрий – серные ХИТ

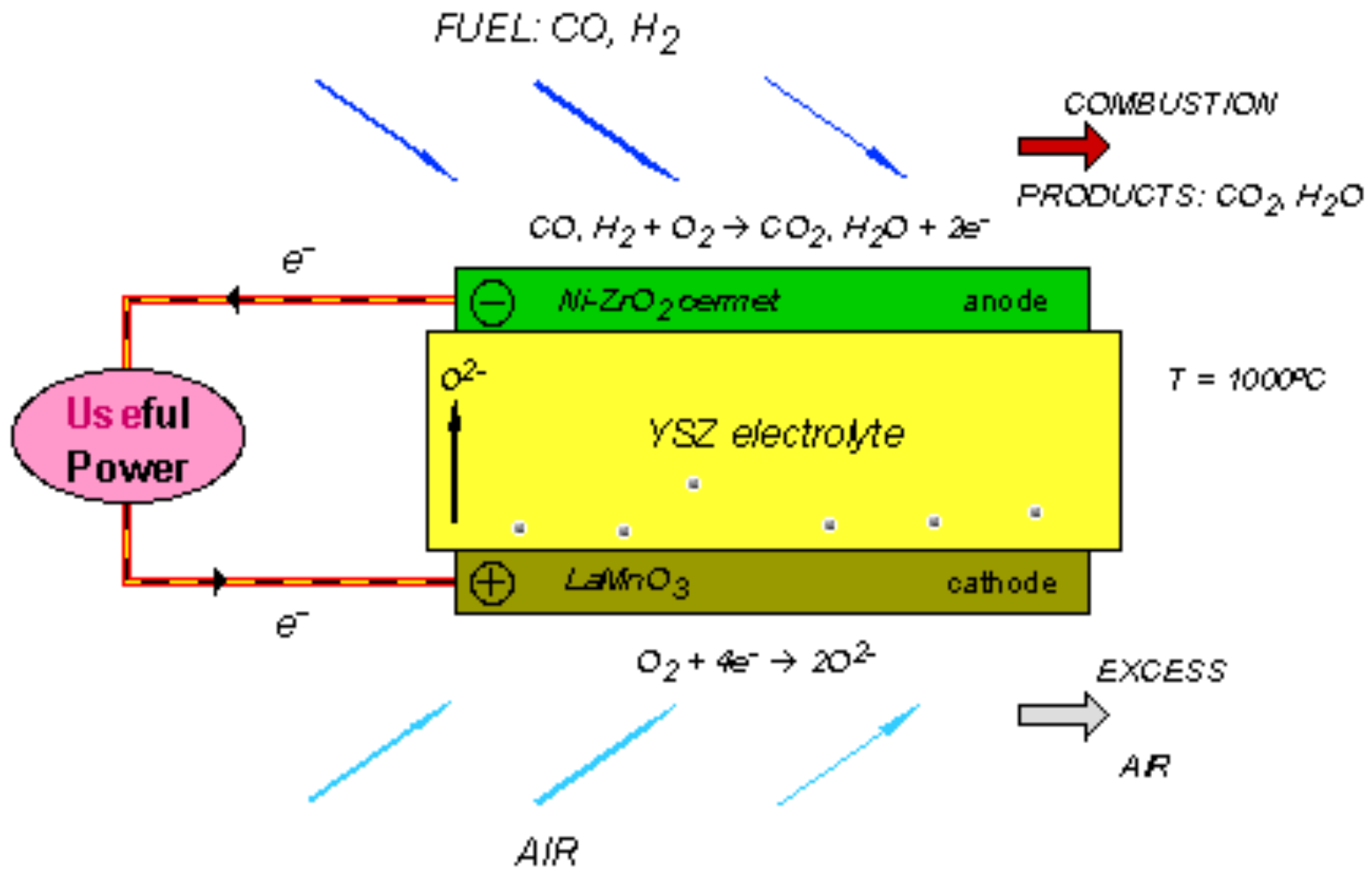
Натрий – дешевле  
 $S = O_2$  по массе



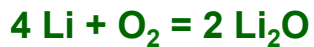
Суммарная реакция ячейки:  $2Na + 5S \rightleftharpoons Na_2S_5$  2,08В

Рис. 13.30. Серно-натриевая ячейка с твердым электролитом.

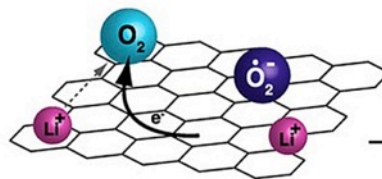
# Схема топливной ячейки



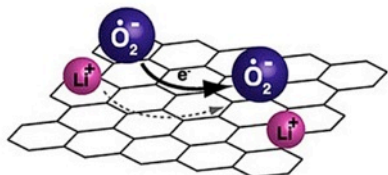
# Литий – воздушные ХИТ



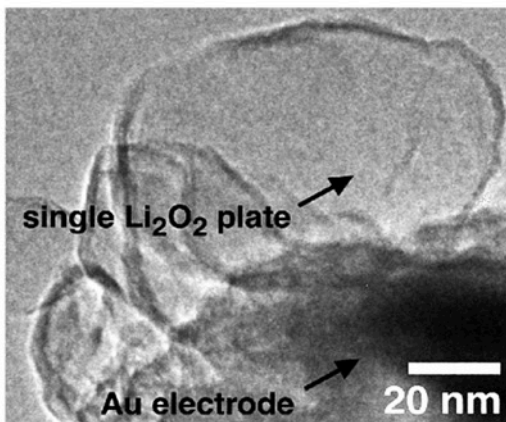
a. electrochemical process  
 $\text{O}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}^+ \overset{\cdot-}{\text{O}}_2$



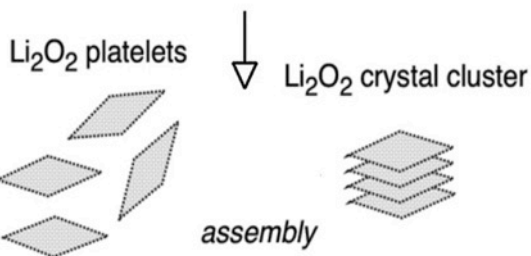
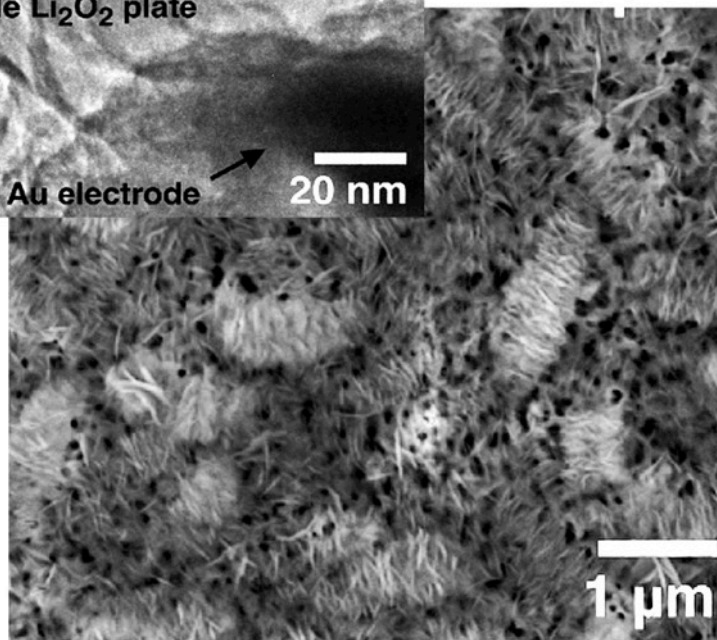
"disproportionation"  
 $2 \text{Li}^+ \overset{\cdot-}{\text{O}}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$



chemical reaction with carbon  
 $\text{Li}^+ \overset{\cdot-}{\text{O}}_2 + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{-C-C-} + \dots$



c.



b.

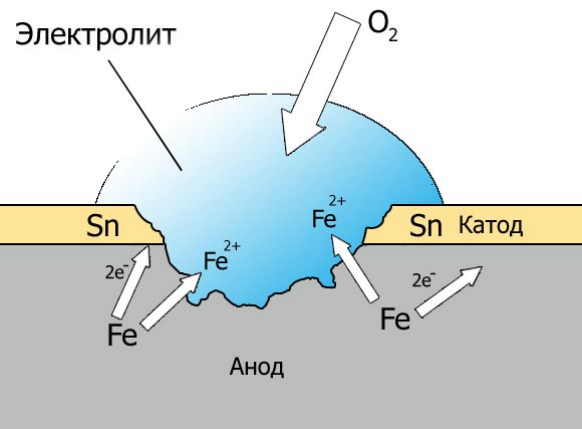
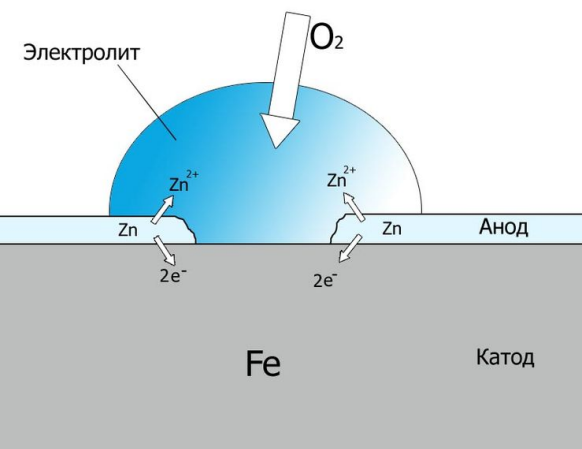
Фуллерены: Нобелевская премия по химии, 1996 г.  
 (Харольд Крото, Ричард Смолли и Роберт)  
 Графен: Нобелевская премия по физике, 2010 г.  
 (Андрей Гейм, Константин Новоселов)

# Водородный транспорт



Водородный топливный элемент обеспечивает транспорт электроэнергией с высоким КПД.

# Коррозия металла





# Эритроциты и митохондрии

Восстановитель Окислитель  $E^{\circ}$ , В

$H_2$   $2H^+$  -0,42

НАД • Н +  $H^+$  НАД<sup>+</sup> -0,32

НАДФ • Н +  $H^+$  НАДФ<sup>+</sup> -0,32

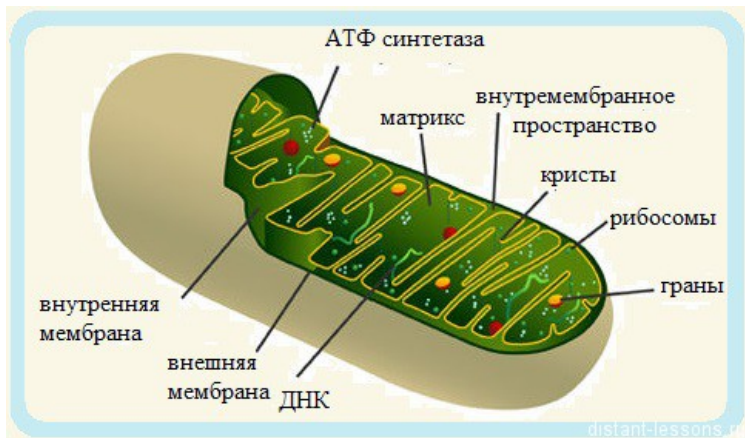
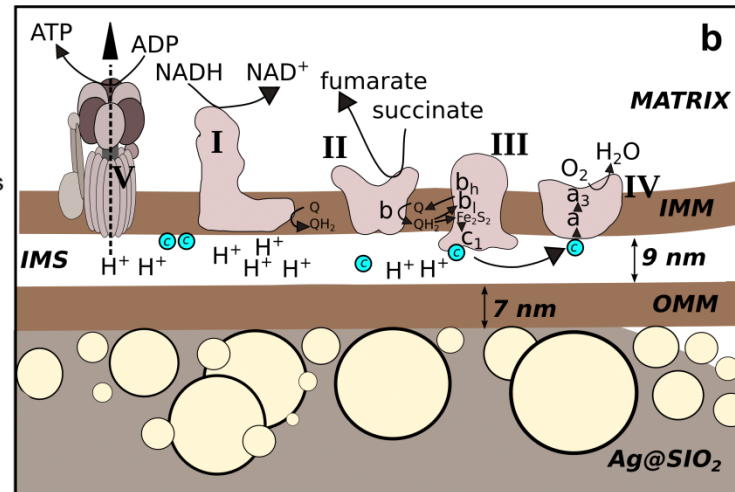
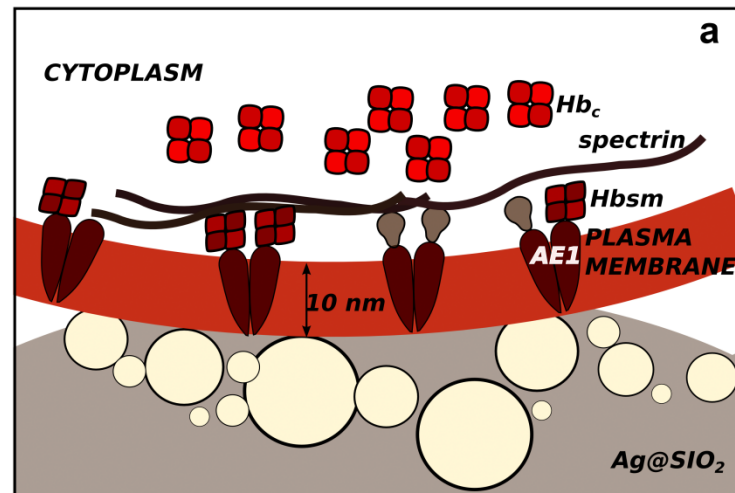
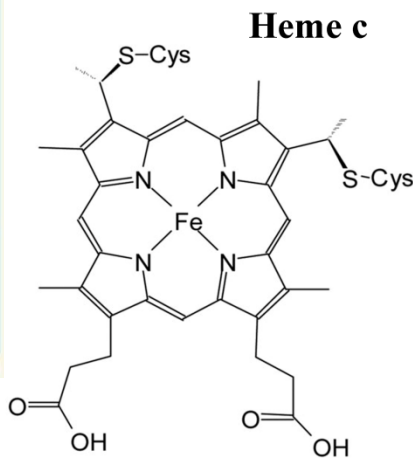
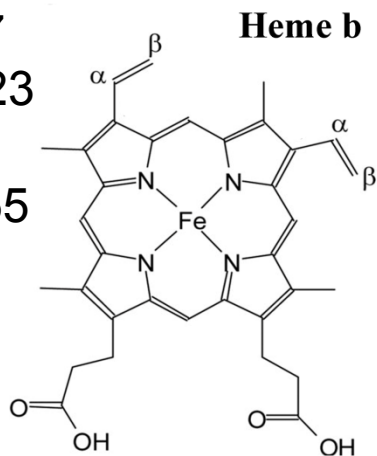
Цитохром В ( $Fe^{2+}$ ) / ( $Fe^{3+}$ ) = +0,07

Цитохром С1 ( $Fe^{2+}$ ) / ( $Fe^{3+}$ ) = +0,23

Цитохром А ( $Fe^{2+}$ ) / ( $Fe^{3+}$ ) = +0,29

Цитохром А3 ( $Fe^{2+}$ ) / ( $Fe^{3+}$ ) = +0,55

$H_2O$   $\frac{1}{2} O_2$  +0,82



# Резюме

1. Многие химические свойства неорганических веществ характеризуются окислительно-восстановительными равновесиями
2. Окислительно-восстановительные равновесия характеризуются окислительно-восстановительными потенциалами
3. Диаграммы Латимера суммируют окислительно-восстановительные потенциалы для отдельного элемента, записанные в форме полуреакции восстановления
4. Диаграммы Фроста есть графическое выражение окислительно-восстановительных свойств элемента при заданном значении рН

# Литература

- **А.Б.Ярославцев, Основы физической химии, М.: Научный мир, 1998**
- **В.А.Киреев, Курс физической химии, М.:Химия, 1975**
- **К.Неницеску, Общая химия, М.:Мир, 1968**
- **[www.chemistry.ru](http://www.chemistry.ru)**
- **<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/thermo/welcome.html>**