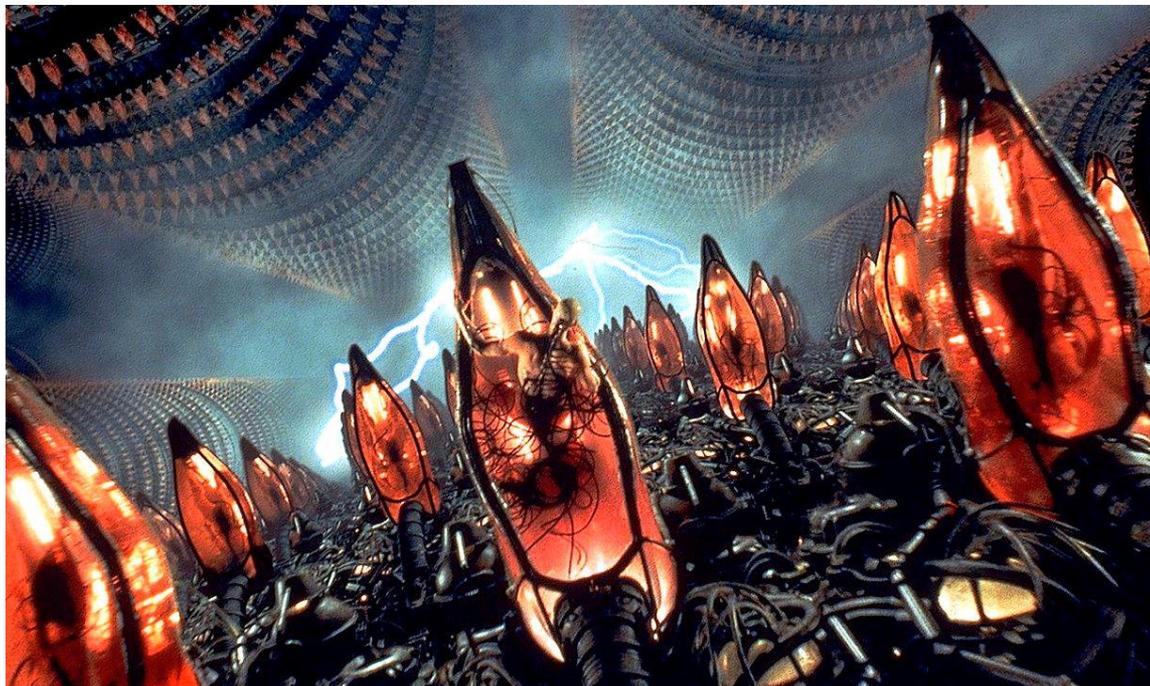
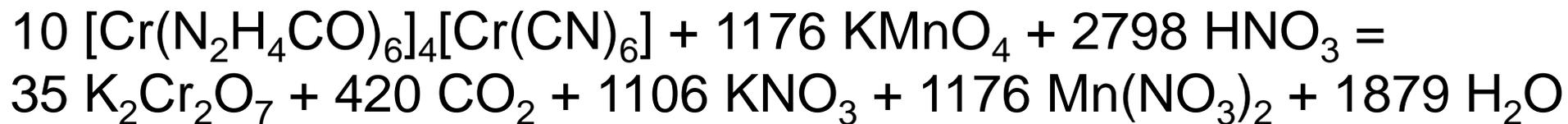


Окислительно – Восстановительные Реакции (ОВР)



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

Подход 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)

Определения

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

1. Алгебраическая 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!

Определения

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

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

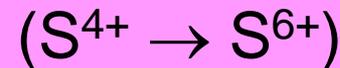
Восстановление – процесс, в ходе которого окислитель *приобретает* электроны и переходит в сопряженную восстановленную форму.

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).

Полуреакции

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



Метод электронно – ионного баланса

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

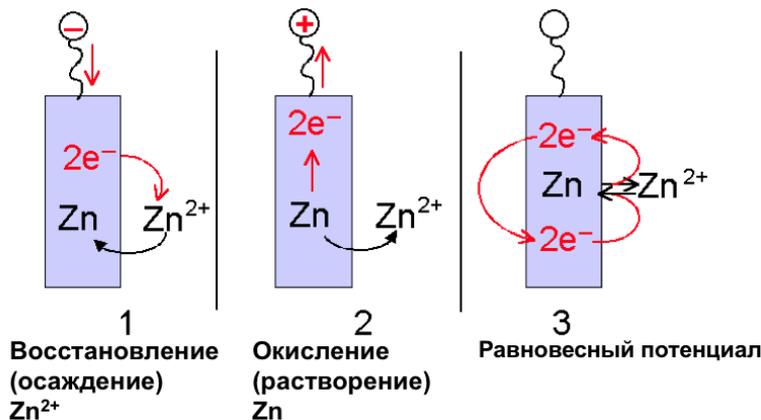
Составление уравнения реакции в ионной форме:

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

Составление уравнения реакции в молекулярной форме:



Электродный потенциал



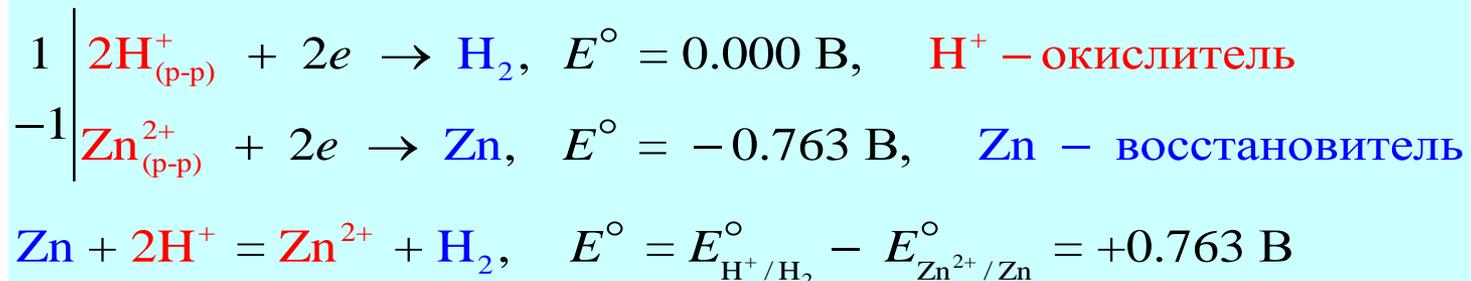
Общий вид полуреакции:



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

Количественная характеристика – стандартный окислительно - восстановительный потенциал E° (В).

Чем больше E° , 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 моль·л⁻¹, обдувается струей газообразного водорода под давлением 100 кПа (1 атм).
- $\text{H}_2 = 2\text{H}_{\text{адс}}(\text{Pt}) = 2\text{H}^+ + 2\text{e}$
- Потенциал = 0, если $a(\text{H}^+) = 1$!



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

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

Уравнение Нернста

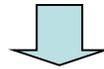
$$\Delta G = -nFE,$$

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

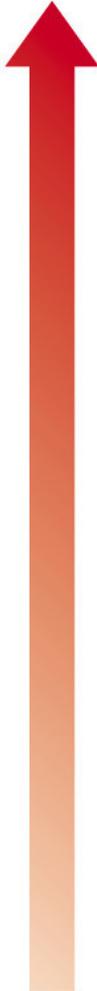
Особенности

- 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



Сила восстановителя



| | | |
|---|--|-------|
| $\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$ | $\longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$ | 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 |

Полезные соотношения

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

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

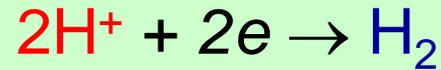
$E < 0$, то $\Delta G > 0$ и для проведения процесса необходима эдс

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

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)

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

Зависимость от pH среды

Для полуреакции:



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

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

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

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

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

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

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

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

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.

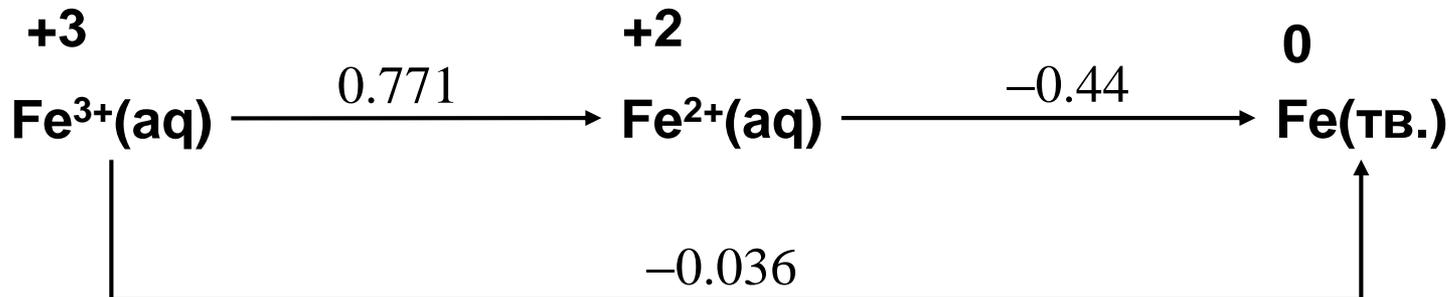
Пример построения

Даны потенциалы электродных полуреакций:

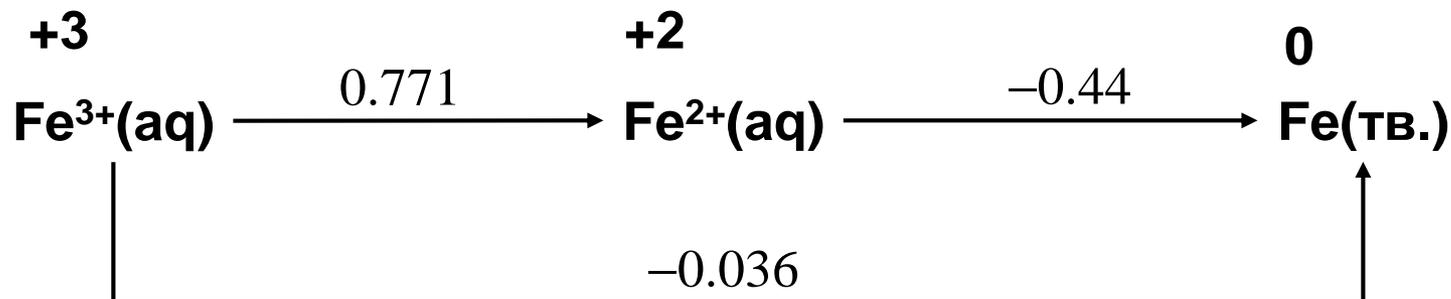


Найдем $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$:

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



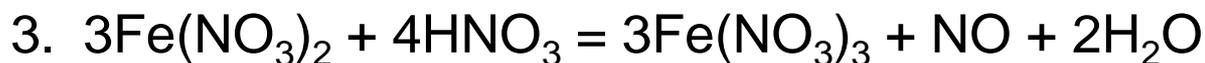
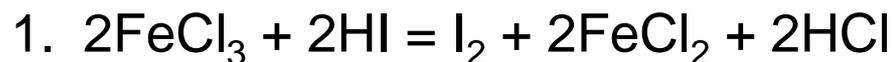
Анализ диаграммы Латимера



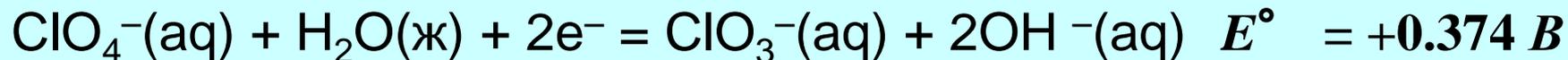
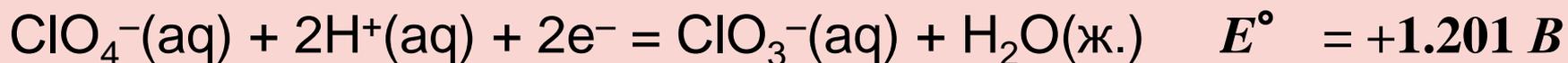
Справедливо только для pH=0

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

Примеры реакций



Диаграммы Латимера для рН=0 и рН=14



Потенциалы электродных полуреакций **различны** для *кислой* и *щелочной* среды

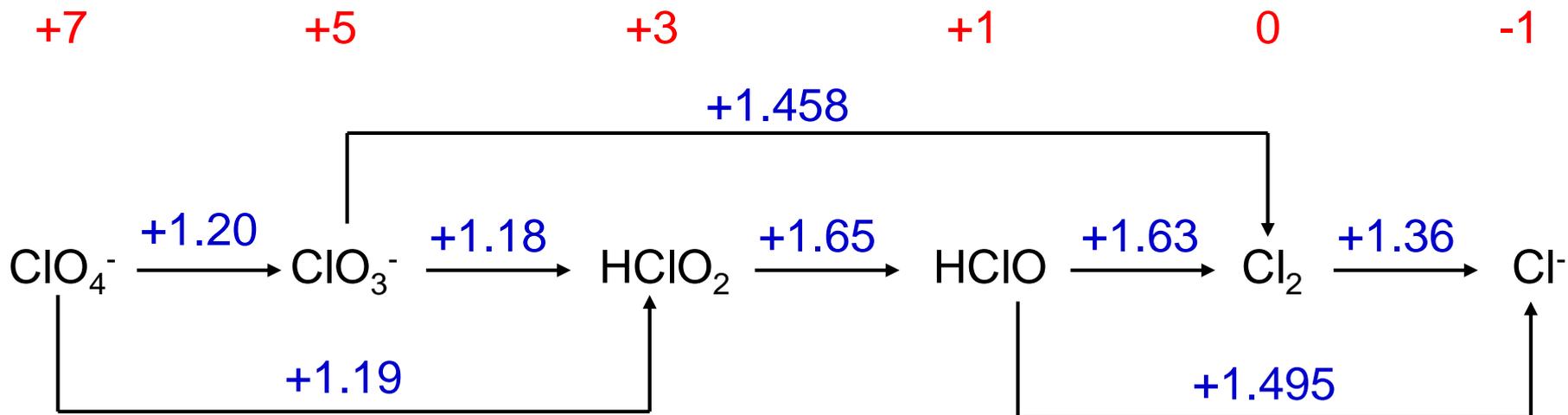
В кислой среде стандартное условие рН=0, рОН=14

В щелочной среде стандартное условие рН=14, рОН=0

$E^0(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) = +1.201 \text{ В}$ для **рН=0**
(стандартное условие кислой среды)

$E^0(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) = +0.374 \text{ В}$ для **рН=14**
(стандартное условие щелочной среды)

Диаграмма Латимера для Cl (pH=0)



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

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

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

Диаграммы Латимера для Mn

+7

+6

+5

+4

+3

+2

0

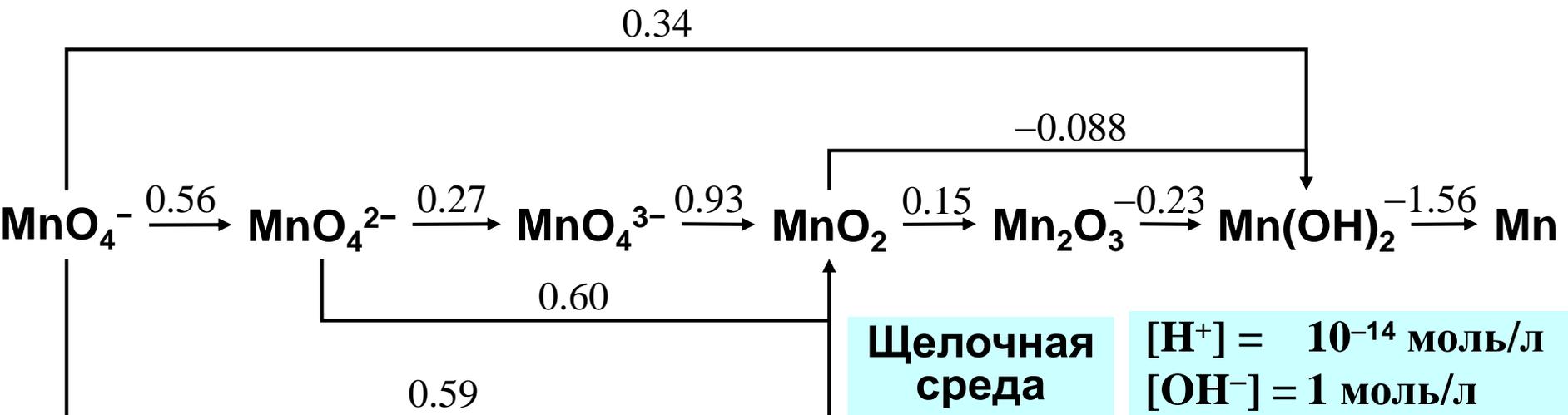
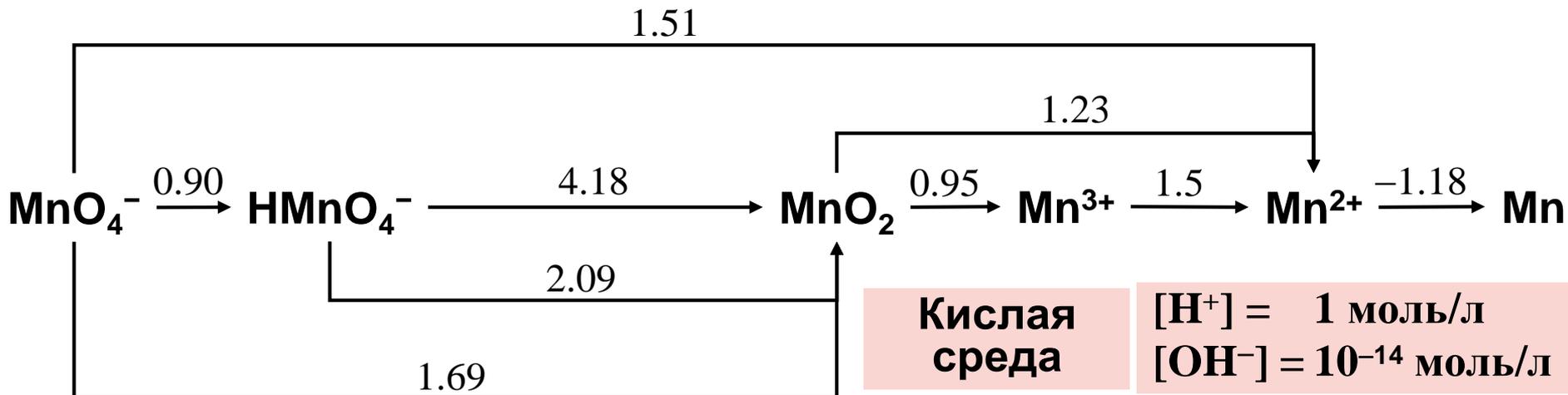
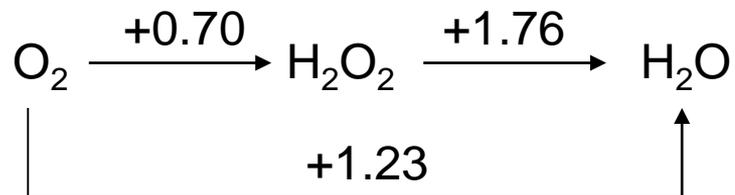


Диаграмма Фроста

График зависимости **вольт-эквивалента** 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.

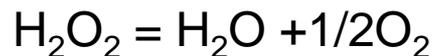


Построение диаграммы



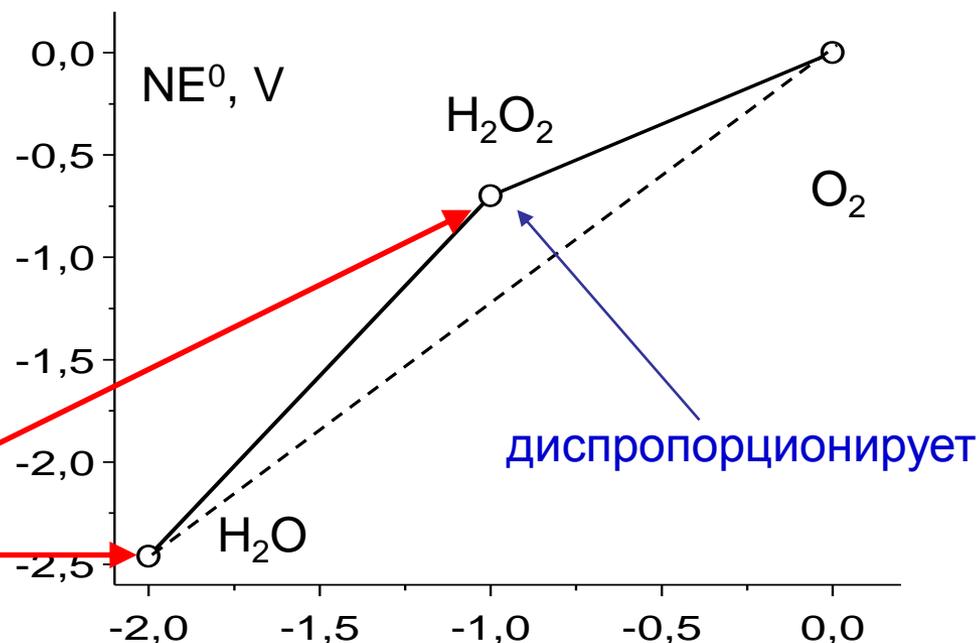
$$NE^0(O_2/H_2O_2) = (-1) \times (+0.70) = -0.7$$

$$NE^0(O_2/H_2O) = (-2) \times (+1.23) = -2.46$$



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

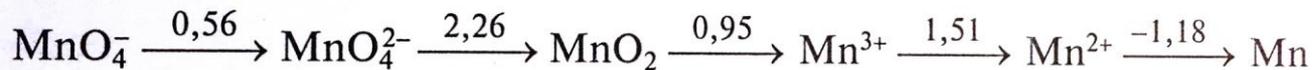
$$\Delta G < 0 !$$



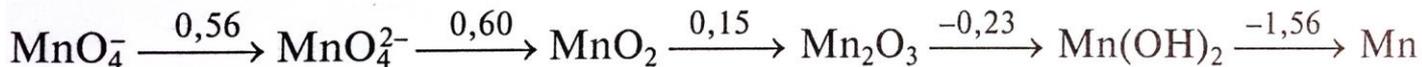
N

Диаграмма Фроста: свойства

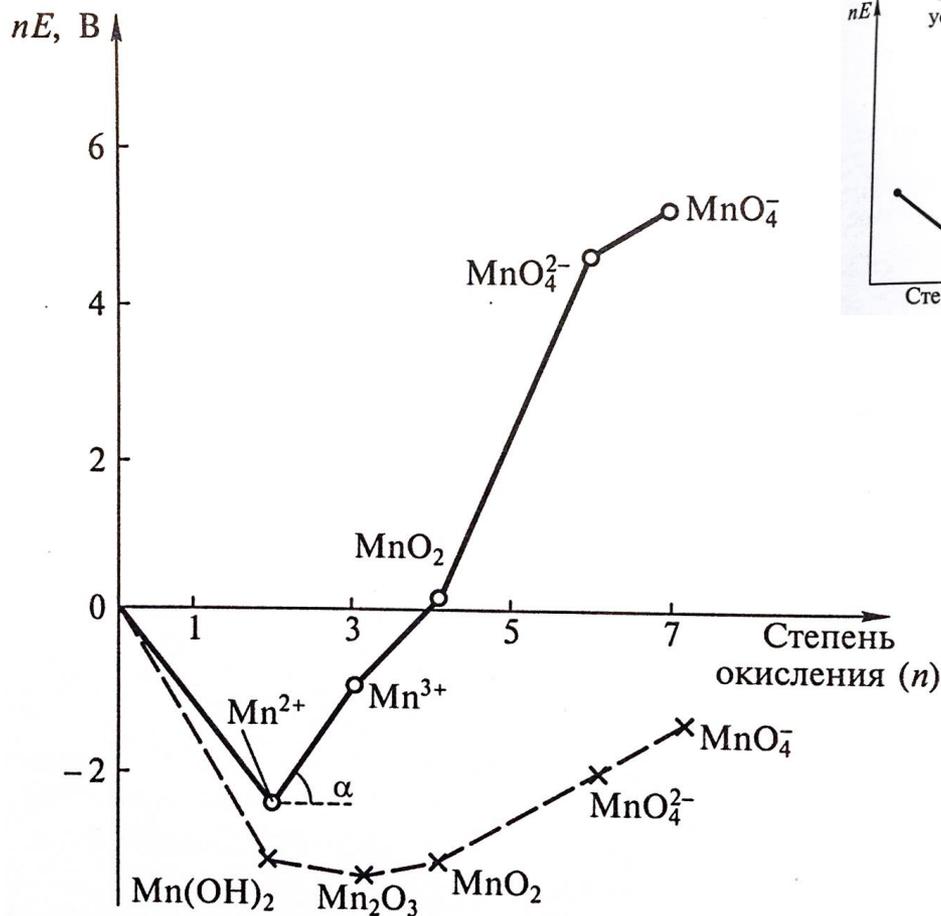
а) pH = 0



б) pH = 14



Латимер

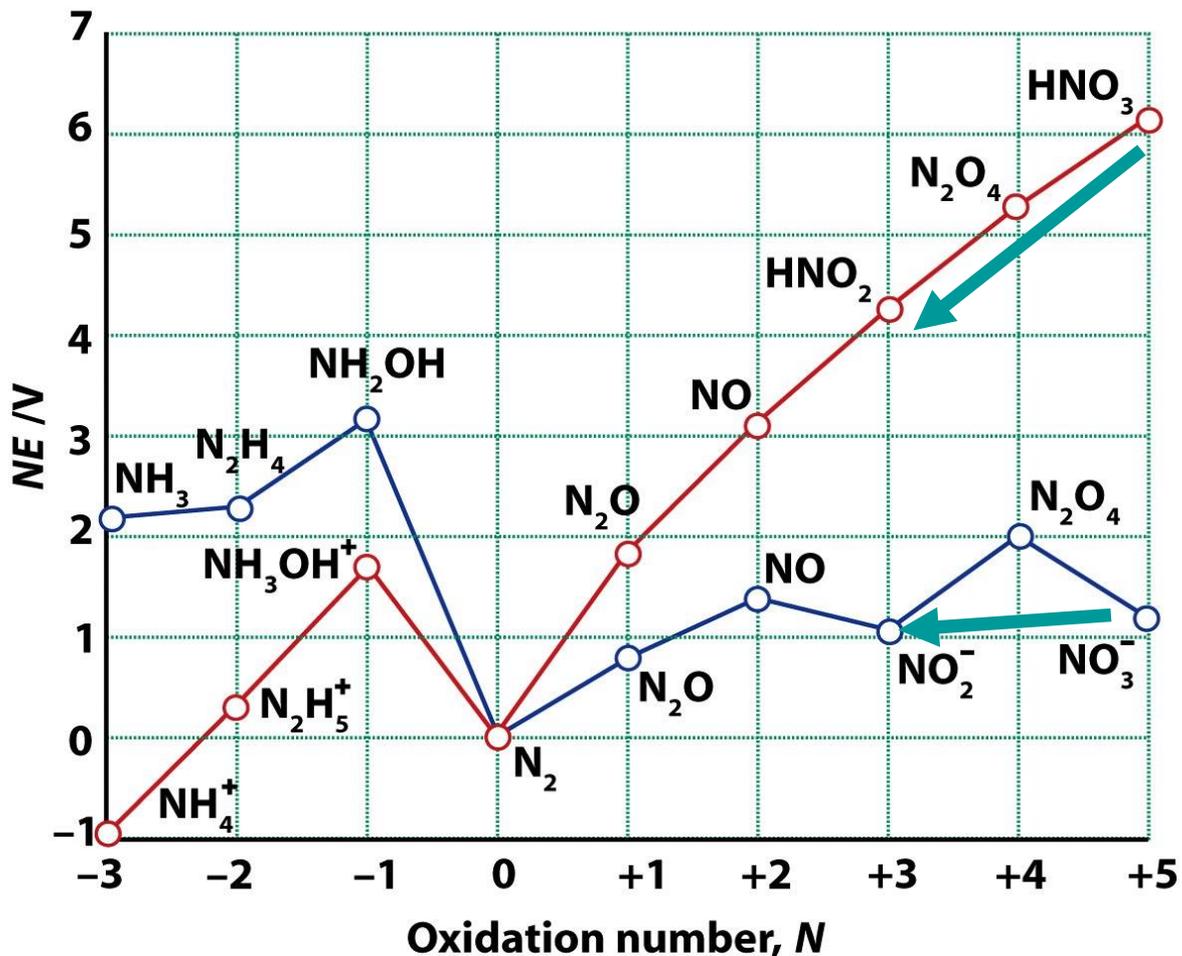


Фрост

Диаграммы

окислительных состояний:

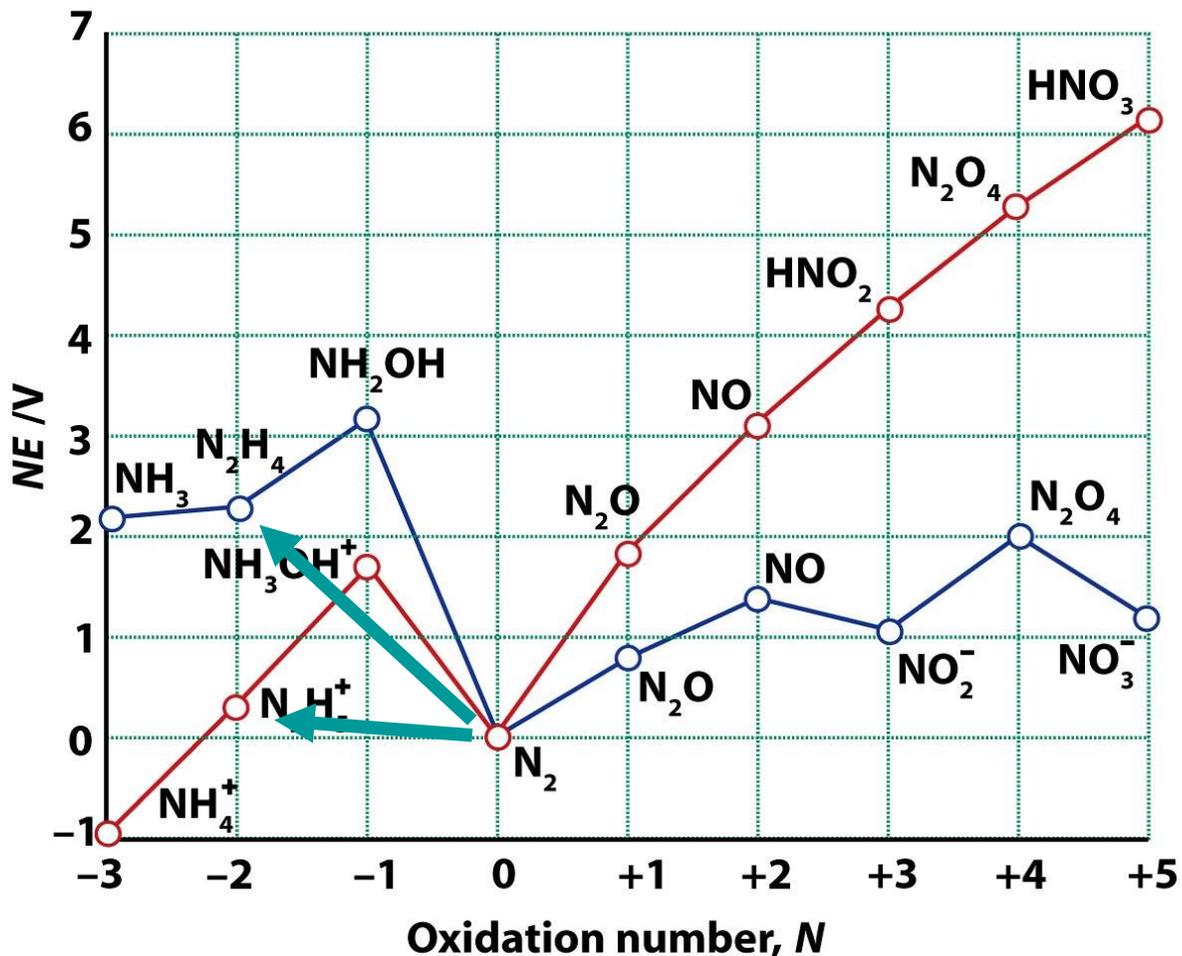
- Определение наиболее устойчивой степени окисления
- Диспропорционирование
- Продукты реакций
- RedOx способность



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

$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = +0.93\text{В}$$

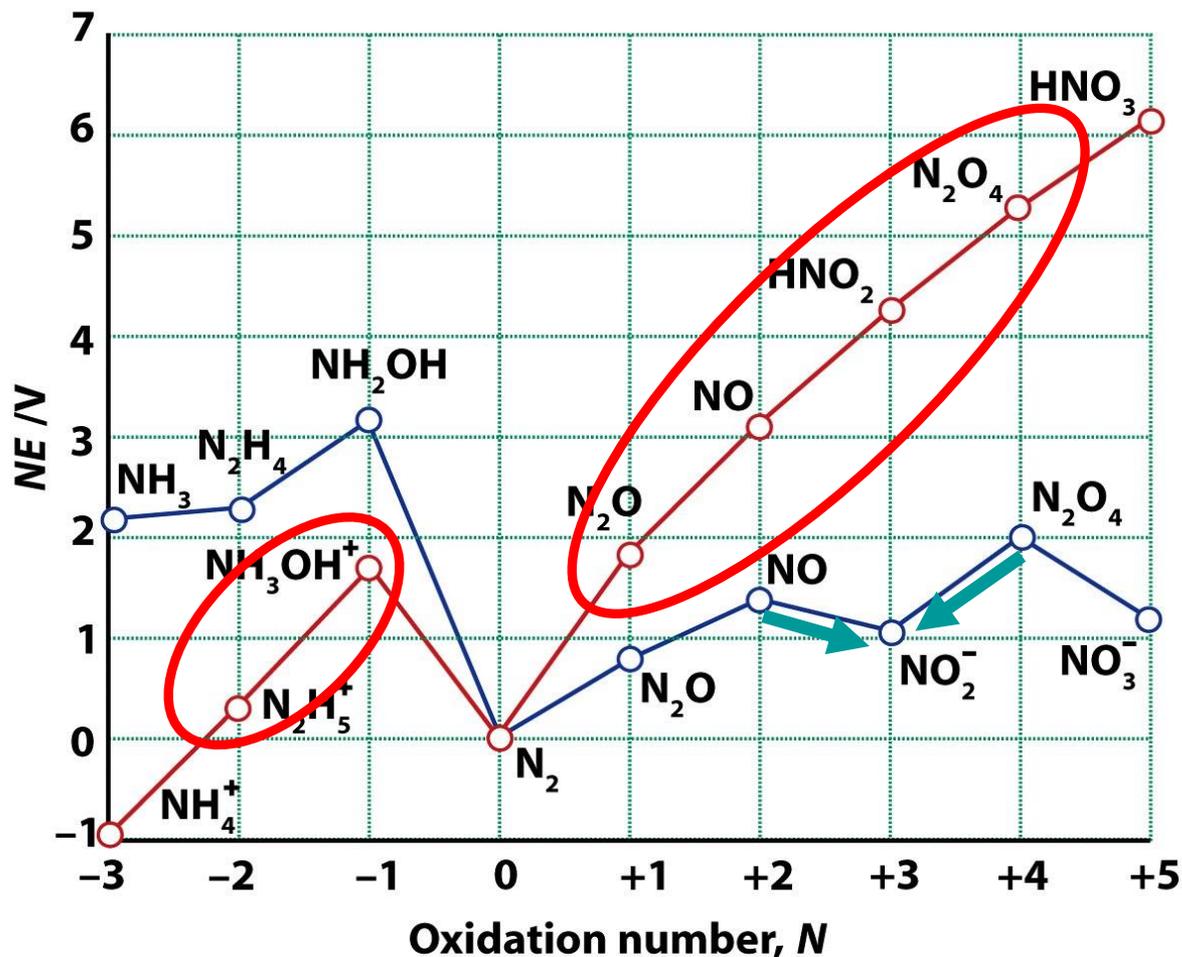
$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = +0.01\text{В}$$



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 N₂O₄ сопропорционируют



Диаграмма Фроста для V

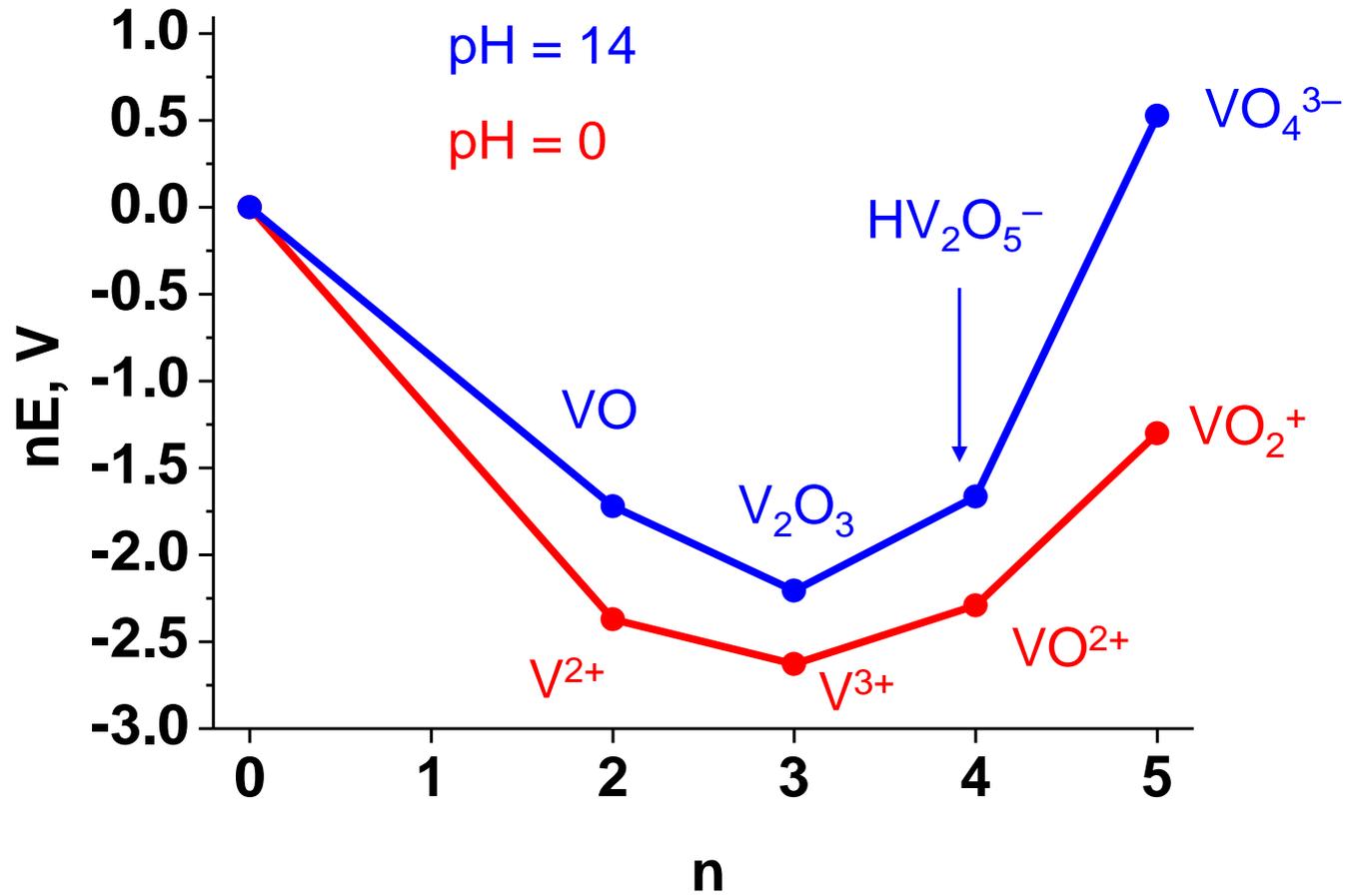
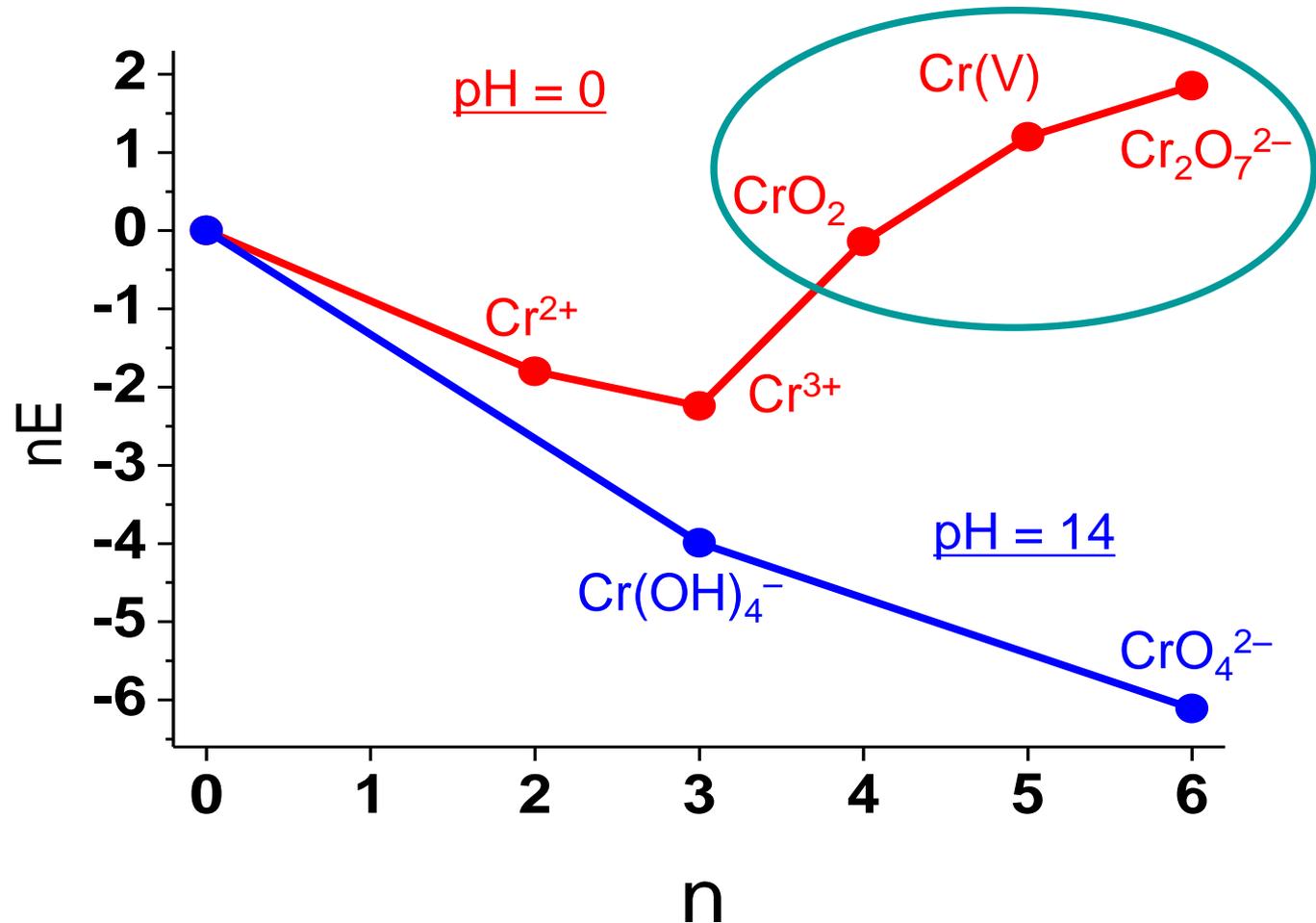
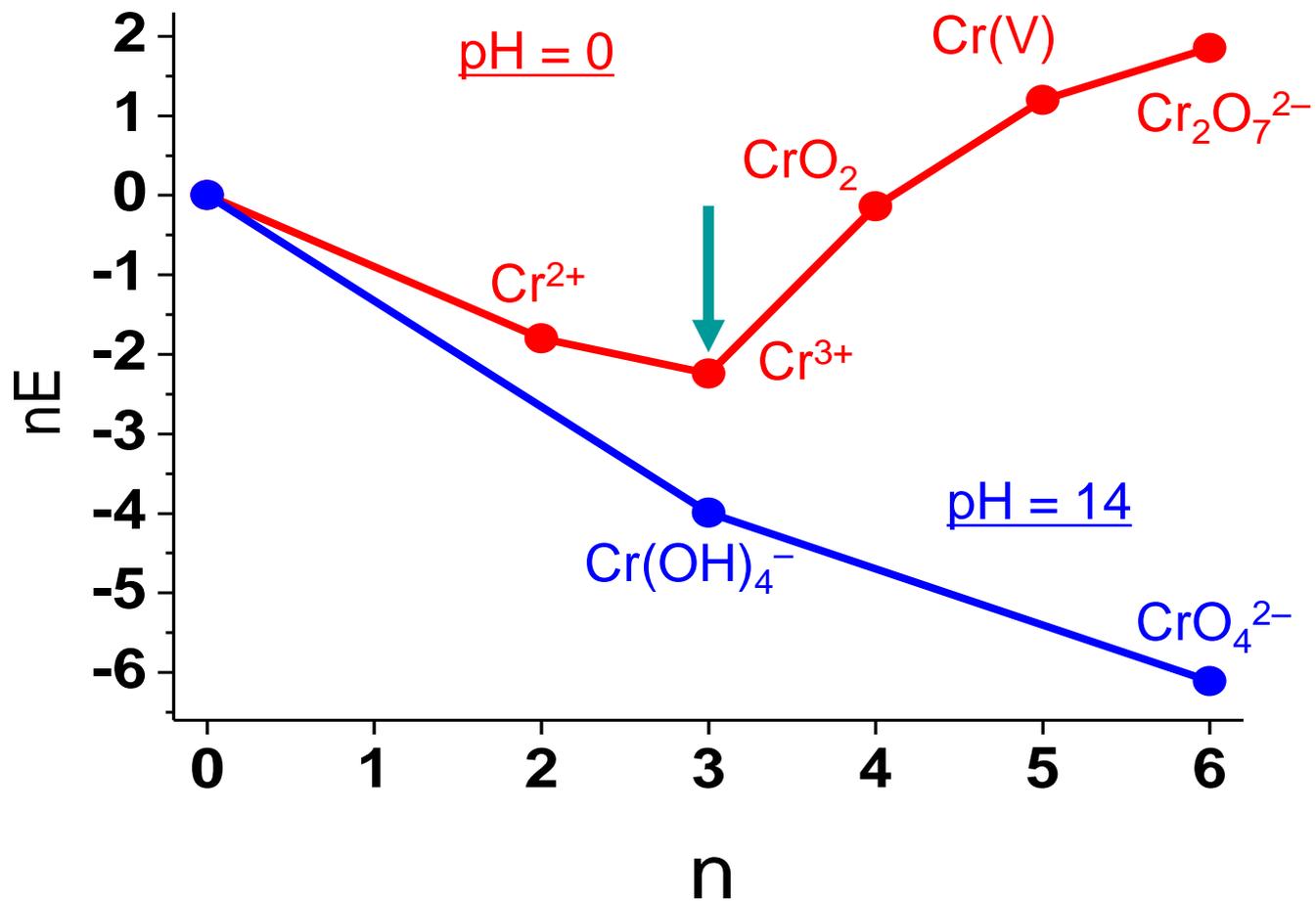


Диаграмма Фроста для Cr

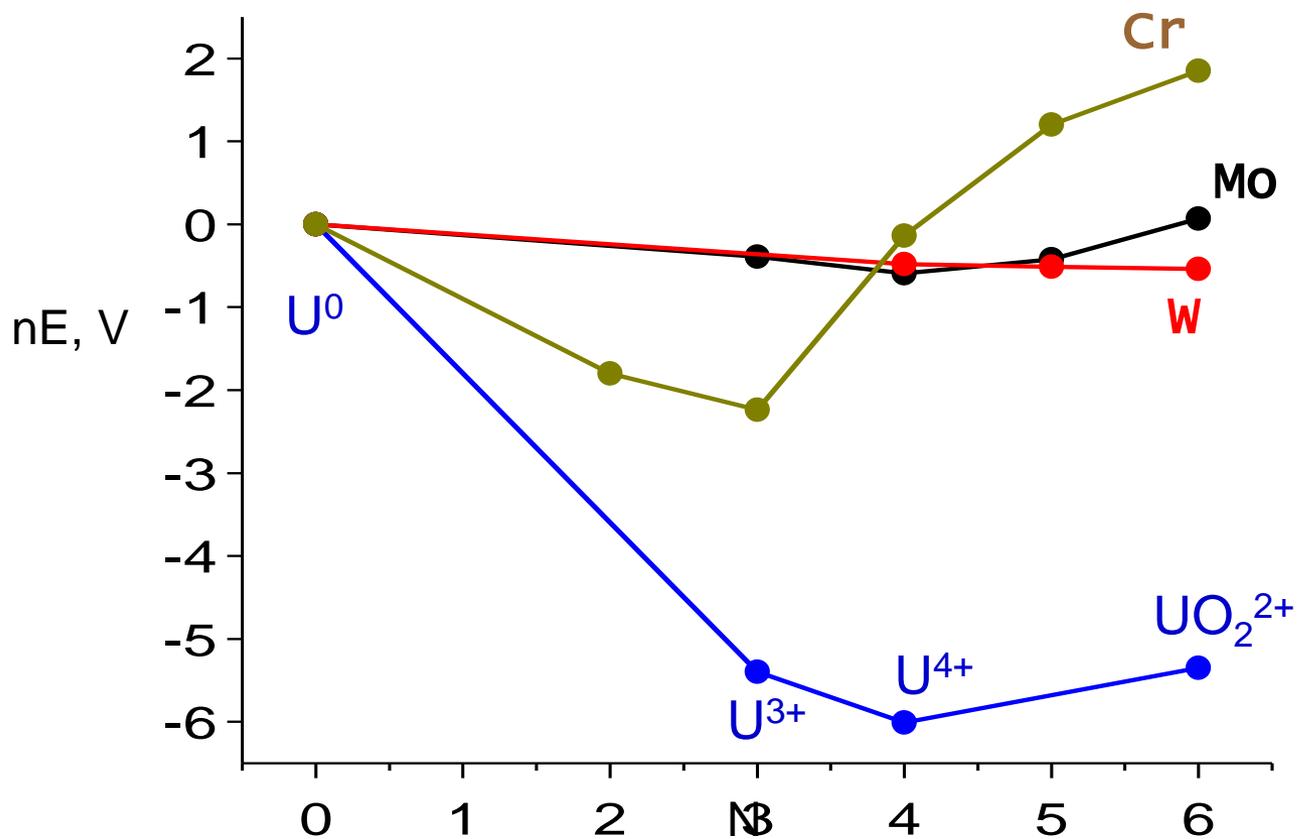
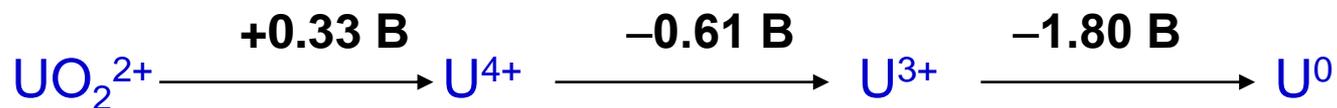


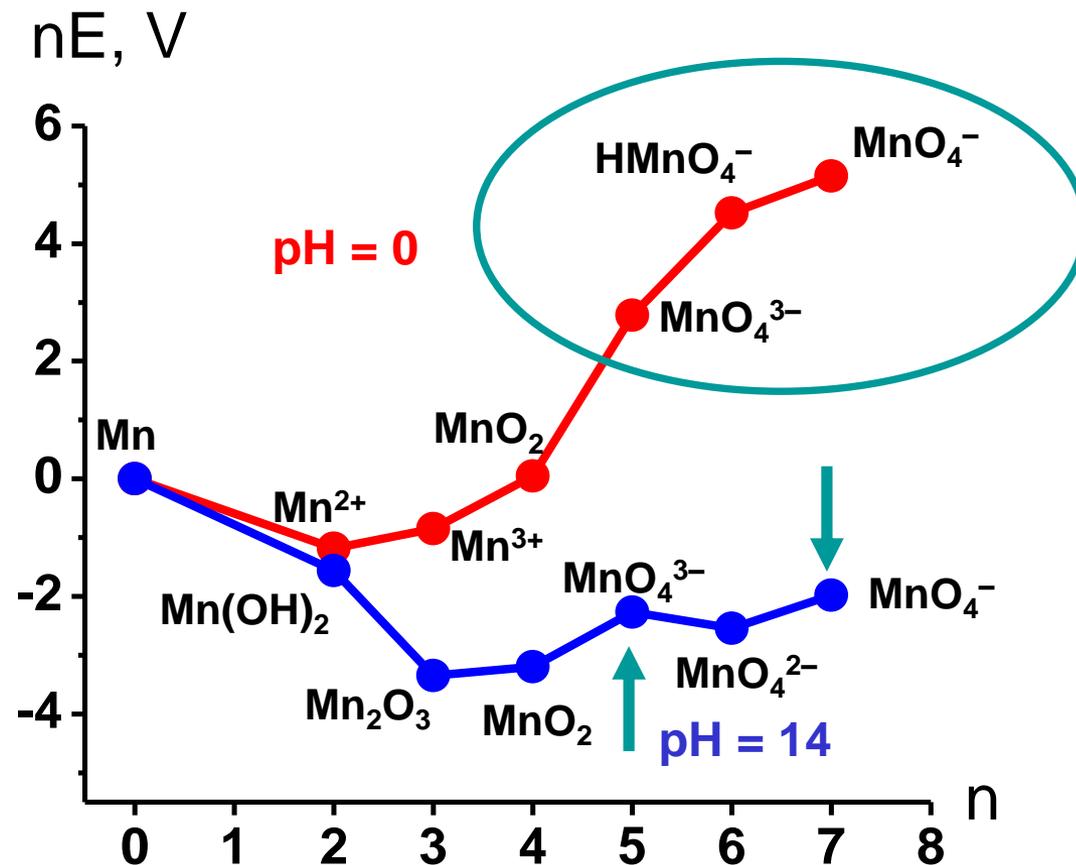
1. В кислой среде окислители Cr^{+4} , Cr^{+5} , Cr^{+6}
2. В щелочной среде окислителей нет!



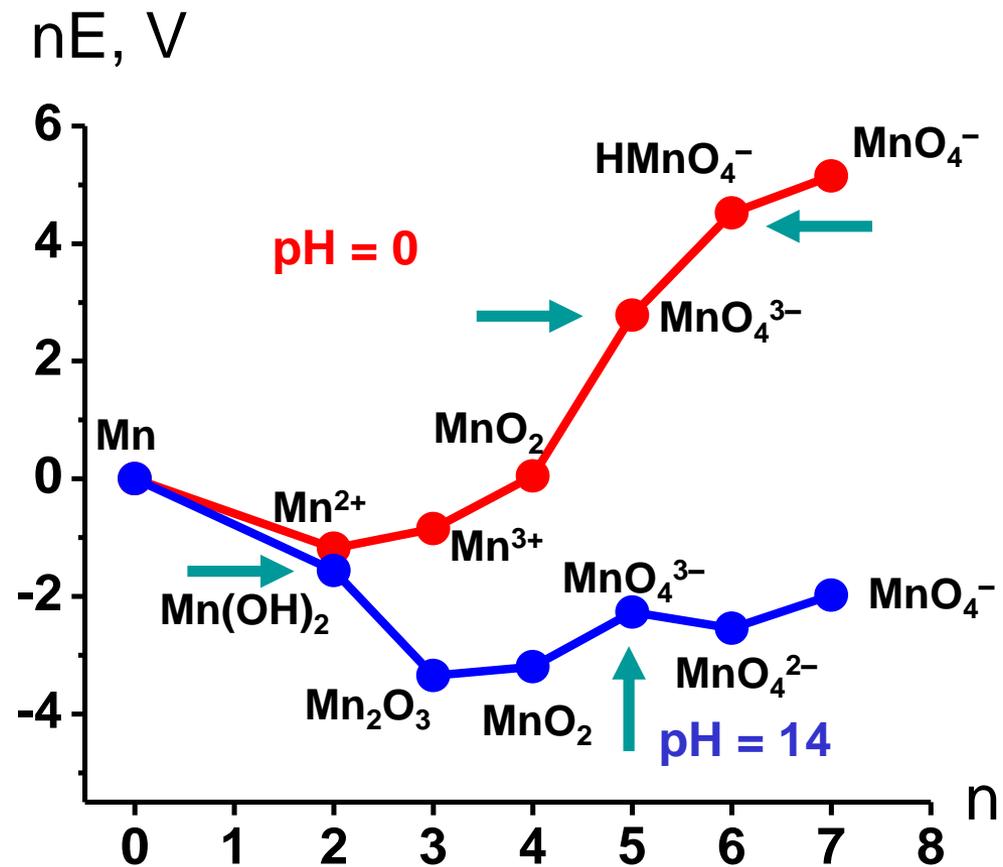
3. В кислой среде наиболее устойчив Cr^{3+}

Сравнение диаграмм Латимера и Фроста для U

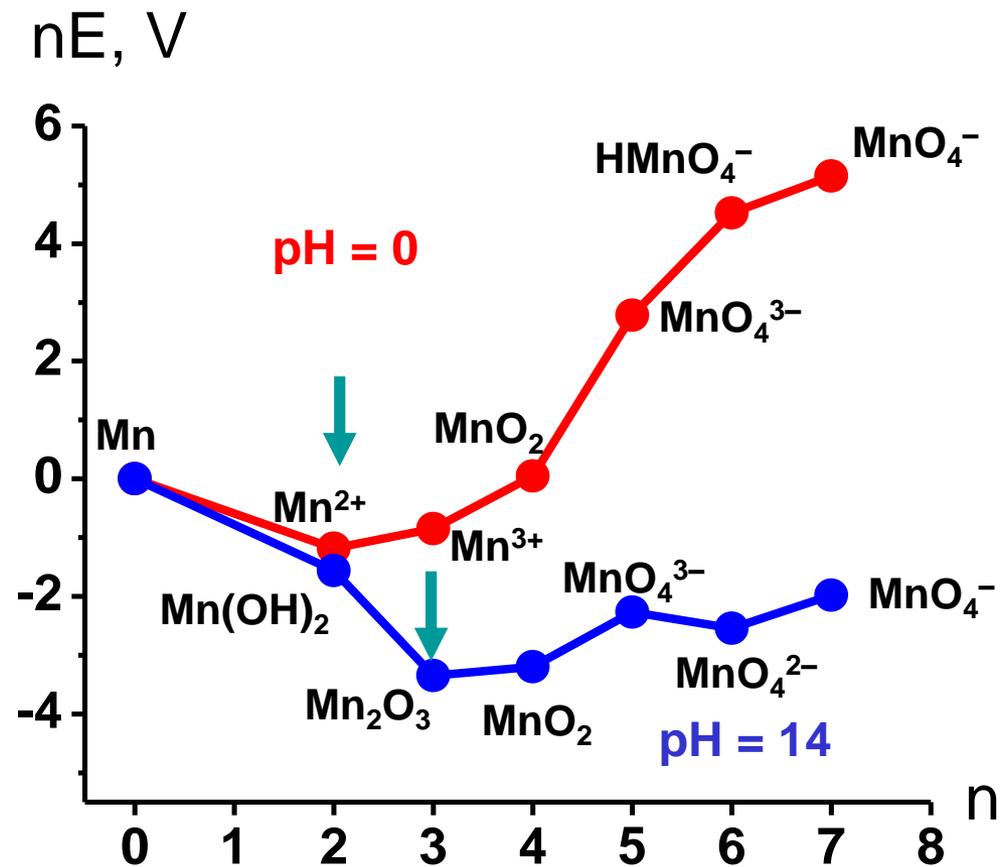




1. В кислой среде Mn^{+7} , Mn^{+6} – сильные окислители, Mn^{+5} – очень сильный окислитель
2. В щелочной среде окислители Mn^{+5} , Mn^{+7}



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



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

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

Диаграммы Фроста: основное

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

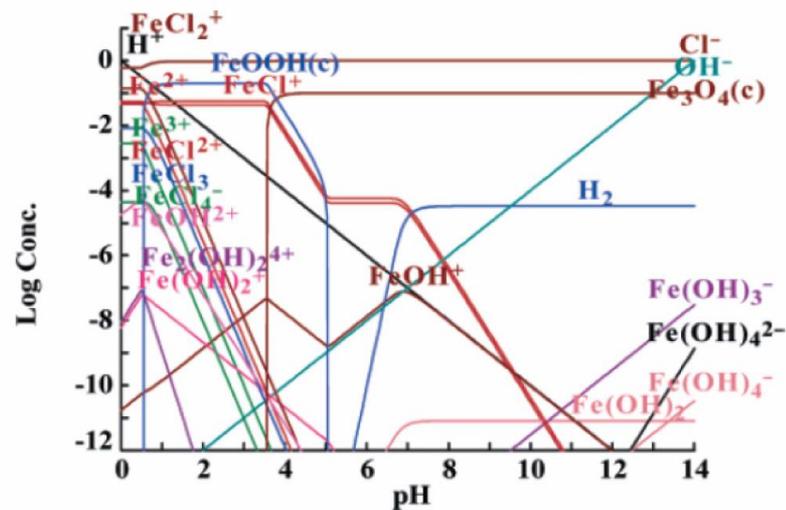
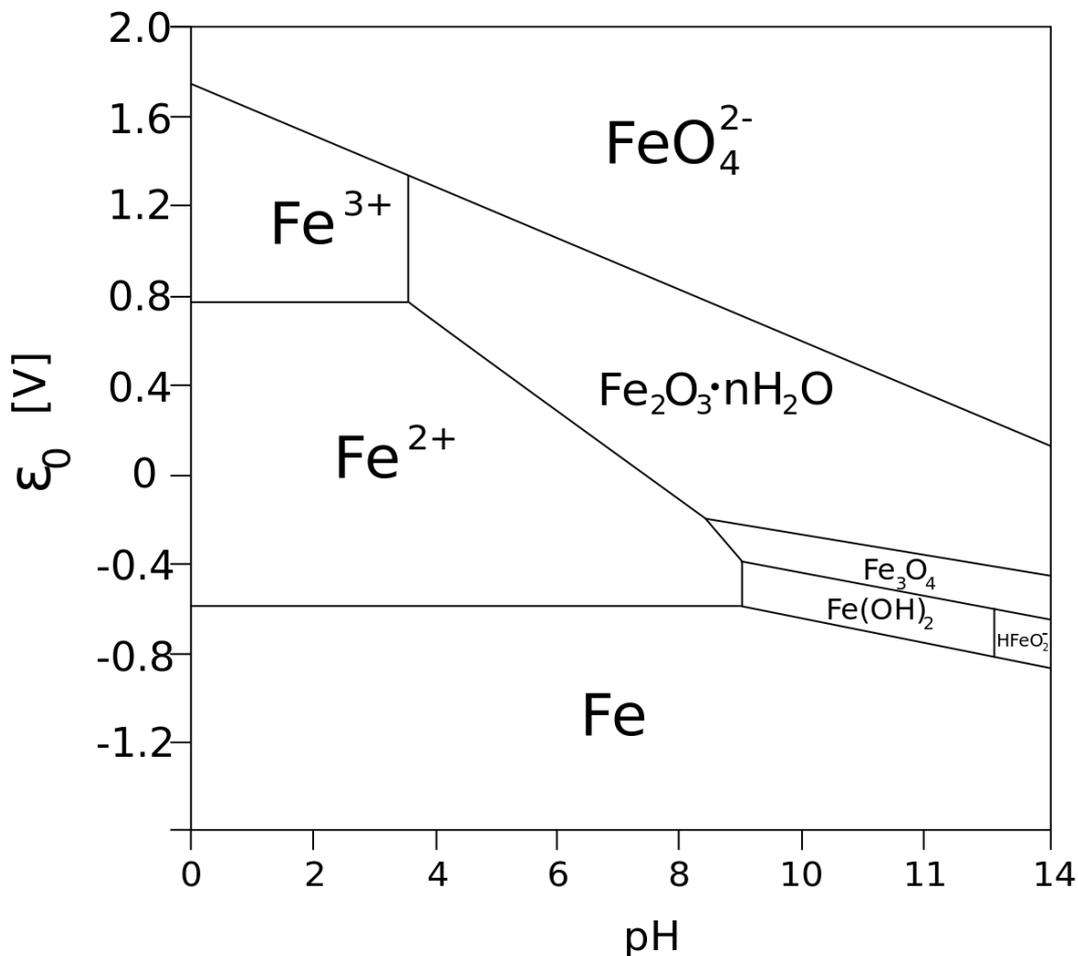
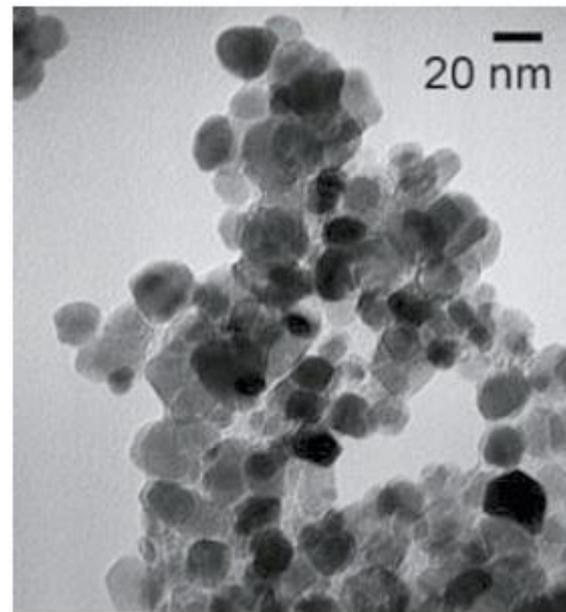


Figure 2. Thermodynamic calculations of the concentrations of all Fe^{2+} and Fe^{3+} species formed at different solution pHs. Initial conditions are $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.2 \text{ M}$, and $[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ M}$.

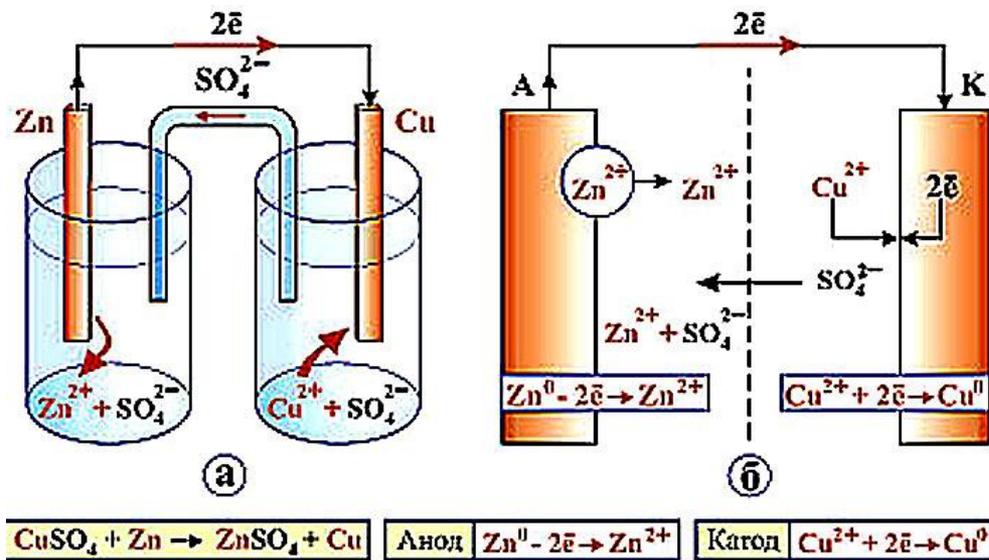


Диаграммы E – pH с учетом всех форм существования ионов в растворе.

Гальванический элемент



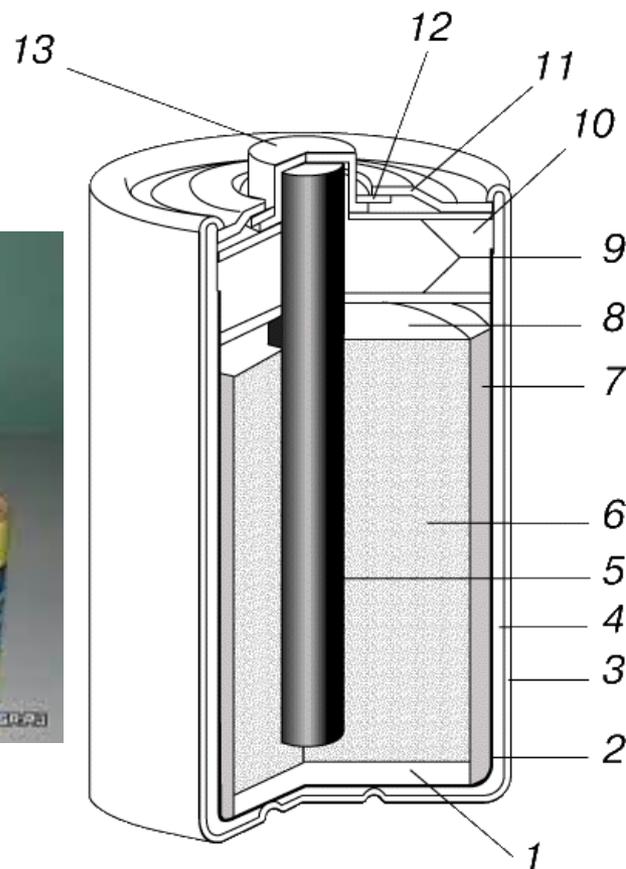
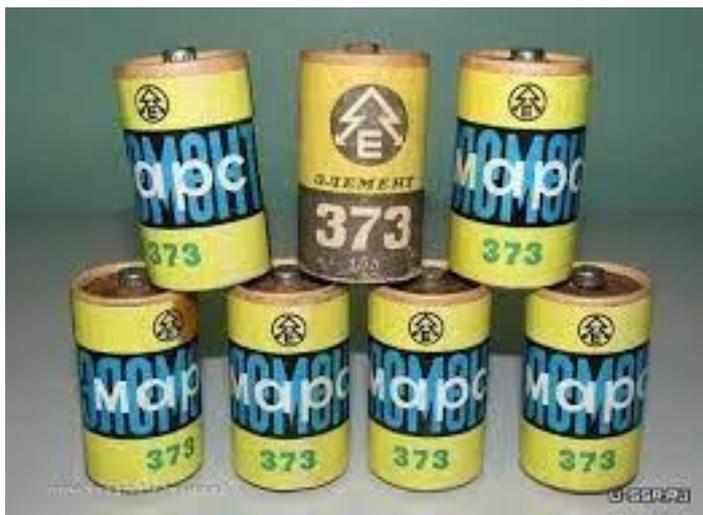
1791 год – Луиджи Гальвани, изучая свойства препарированных лапок лягушки, случайно построил электрохимическую цепь:



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).

”Back to the USSR”



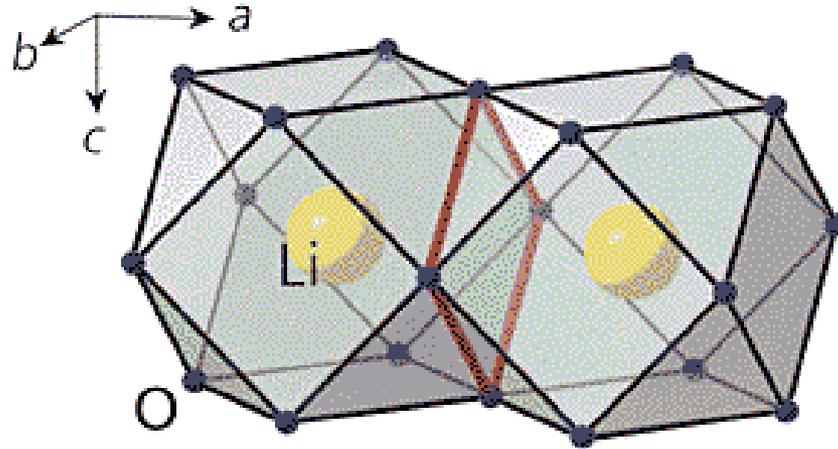
ГРАФИТОВО-ЦИНКОВЫЙ
ЭЛЕМЕНТ (самый дешевый),
1.5 В

1 – изолирующая прокладка; 2 – бесшовный цинковый стаканчик (отрицательный электрод); 3 – изолированная металлическая оболочка; 4 – пористый разделительный стаканчик; 5 – графитовый стержень (положительный электрод); 6 – деполяризующая 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!

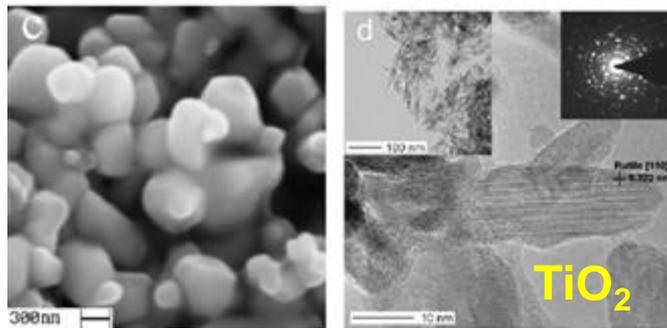
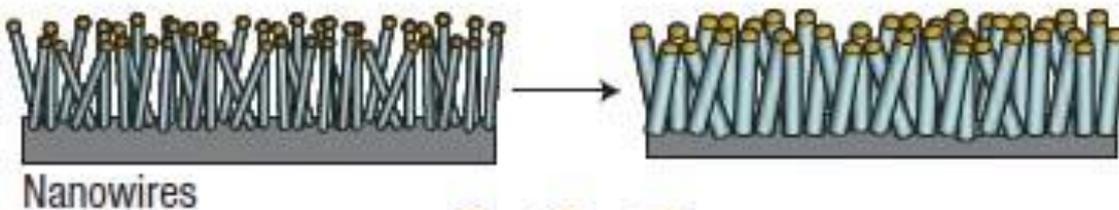
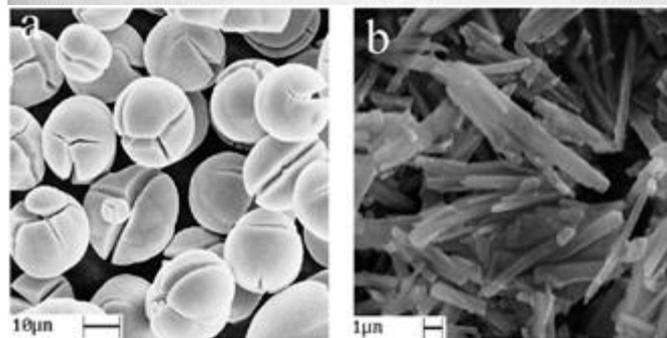
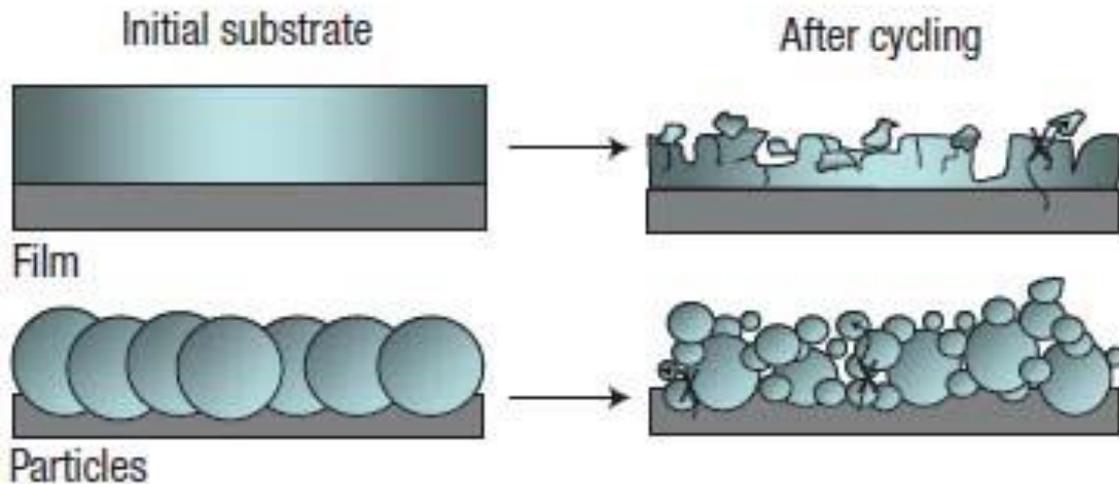
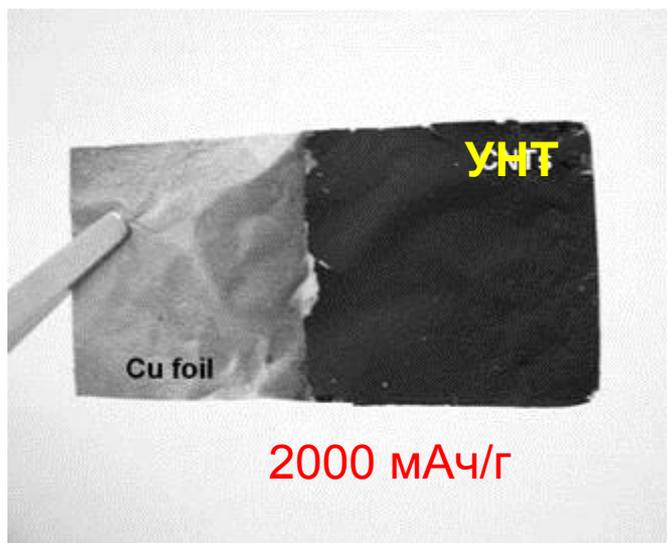
Литий – ионный аккумулятор



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

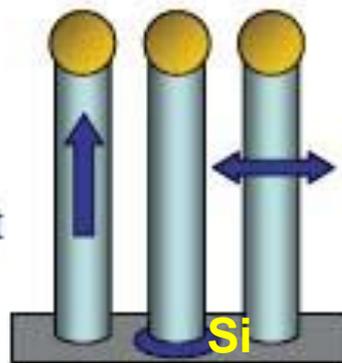
- * **3d – элемент, смешанная степень окисления**
- * **Структурные плоскости, каналы**
- * **Подвижные ионы Li^+ , « H^+ » (O^{2-} , F^-)**
- * **Нестехиометрия**

Анодные материалы Li ХИТ



Efficient 1D
electron transport

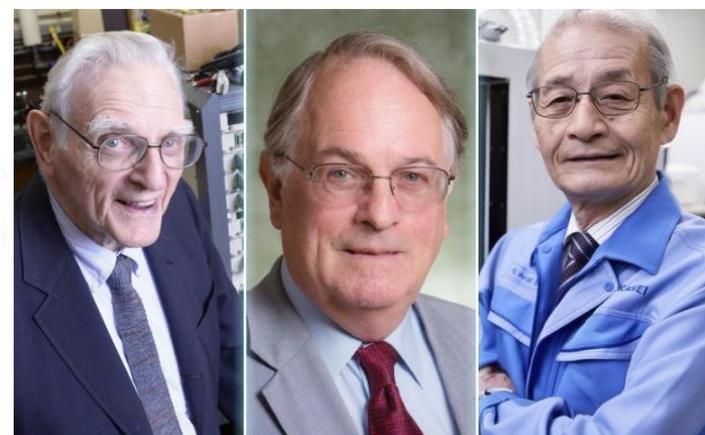
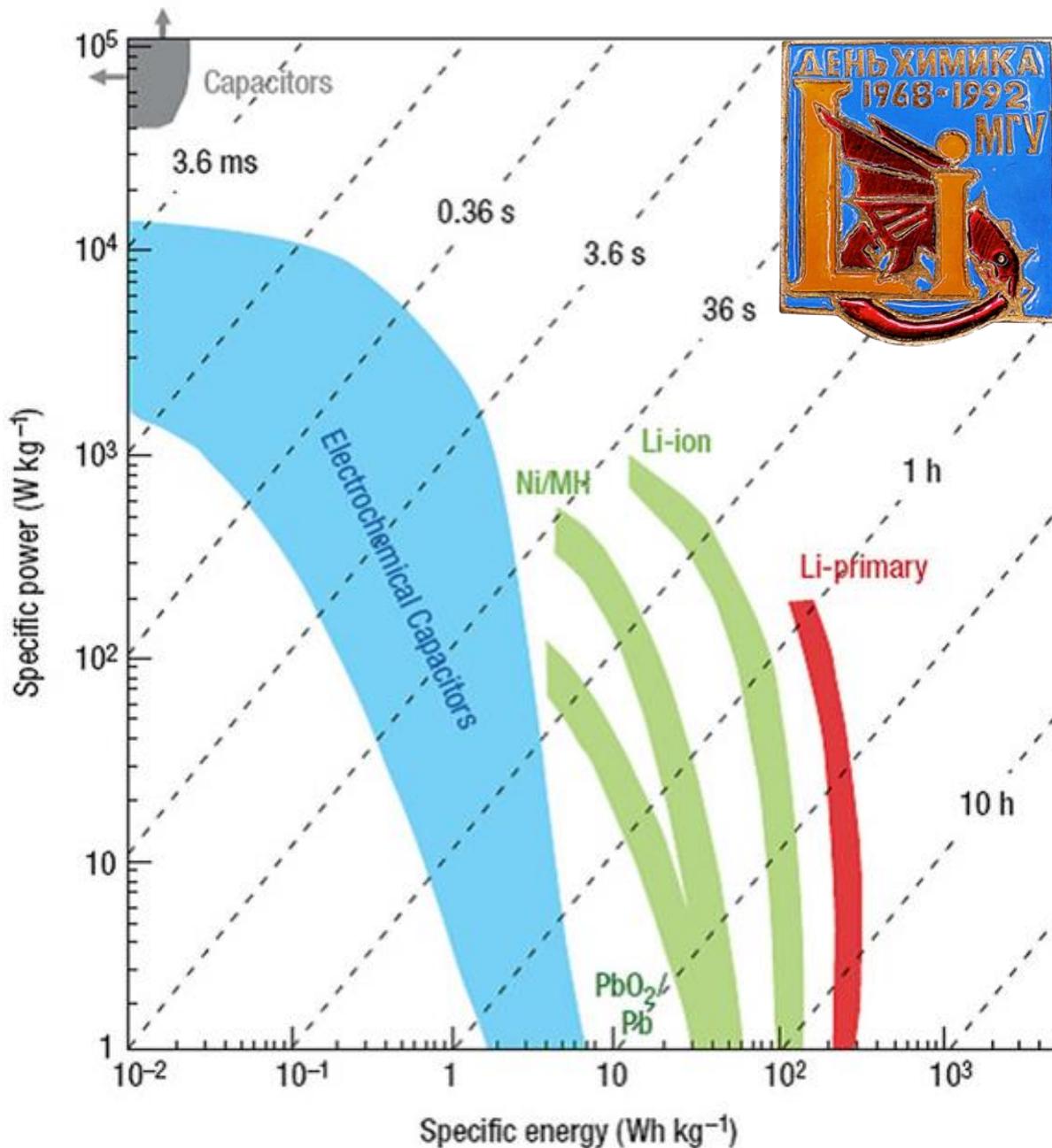
Facile strain
relaxation



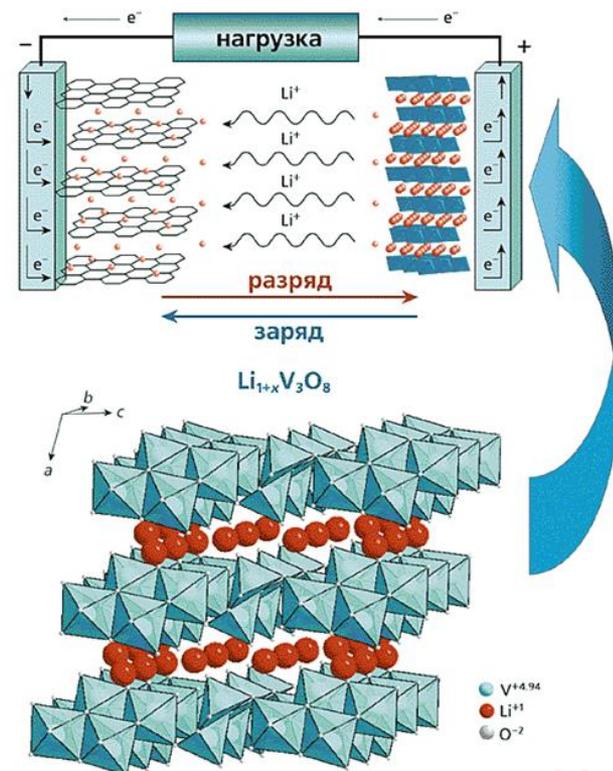
4277 мАч/г

Good contact with current collector

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 Ёсино – «за развитие литий-ионных батарей».



Электромобиль Tesla Model S



85 кВтч 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 В),
 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (1.95 В),
 $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{2+}$ (>2 В)

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

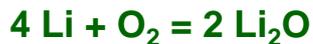
$\text{ЭДС} = E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{восст}}$

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

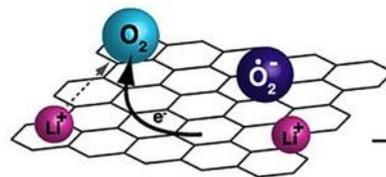
antipov@ICR.CHEM.MSU.RU (проф. Е.В.Антипов)



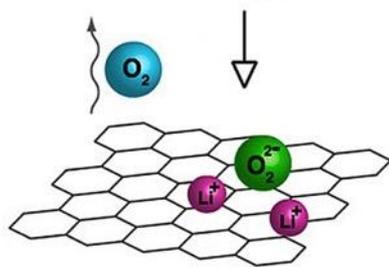
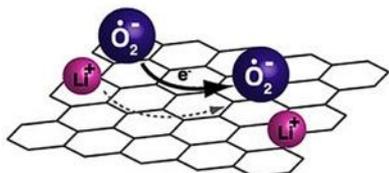
Литий – воздушные ХИТ



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

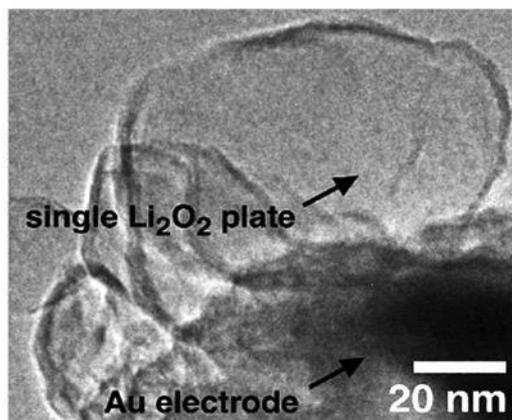


"disproportionation"
 $2 \text{Li}^+ \overset{\cdot-}{\text{O}}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$

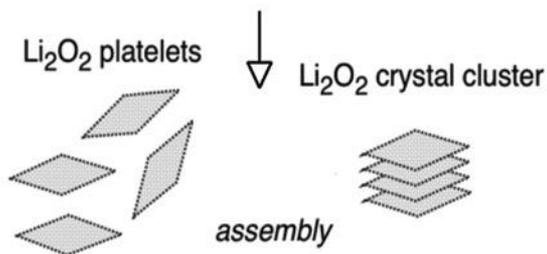


chemical reaction with carbon
 $\text{Li}^+ \overset{\cdot-}{\text{O}}_2 + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{-C-C-} + \dots$

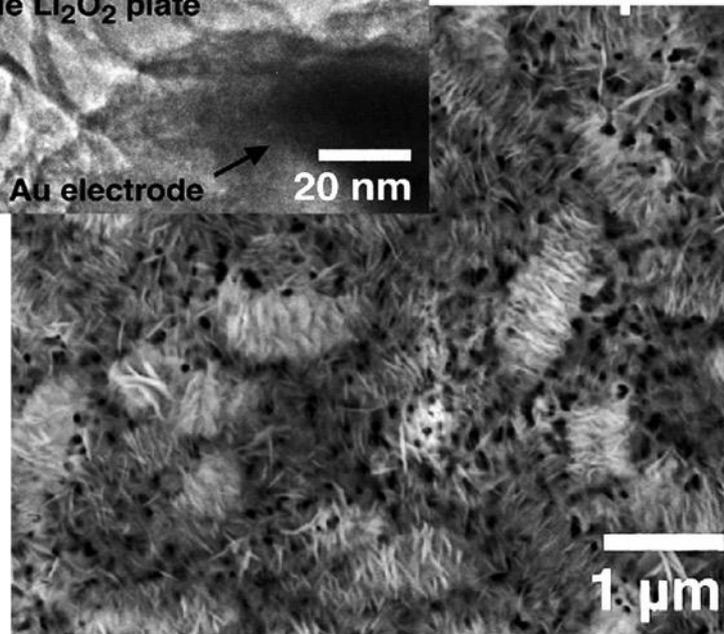
c.



single Li_2O_2 plate
 Au electrode 20 nm



b.



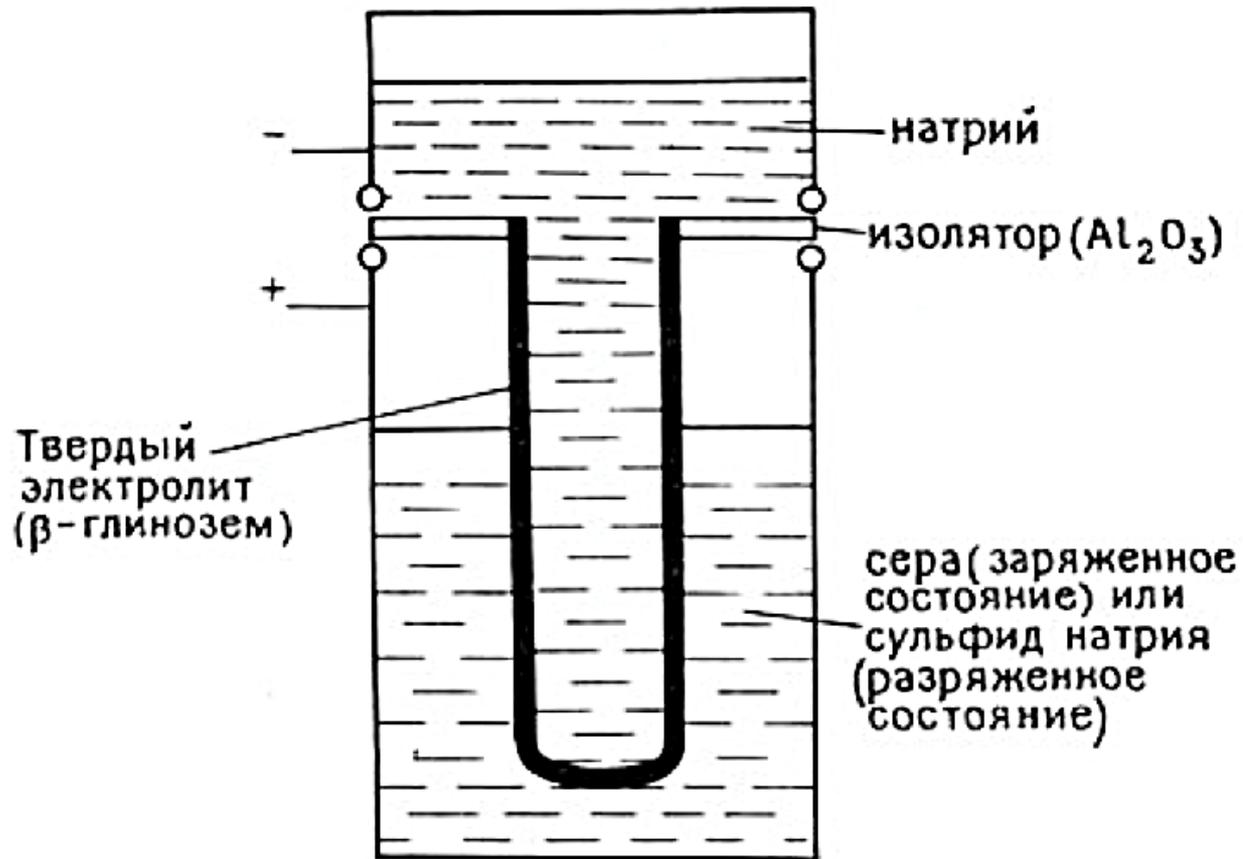
1 μm

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

Натрий – серные ХИТ

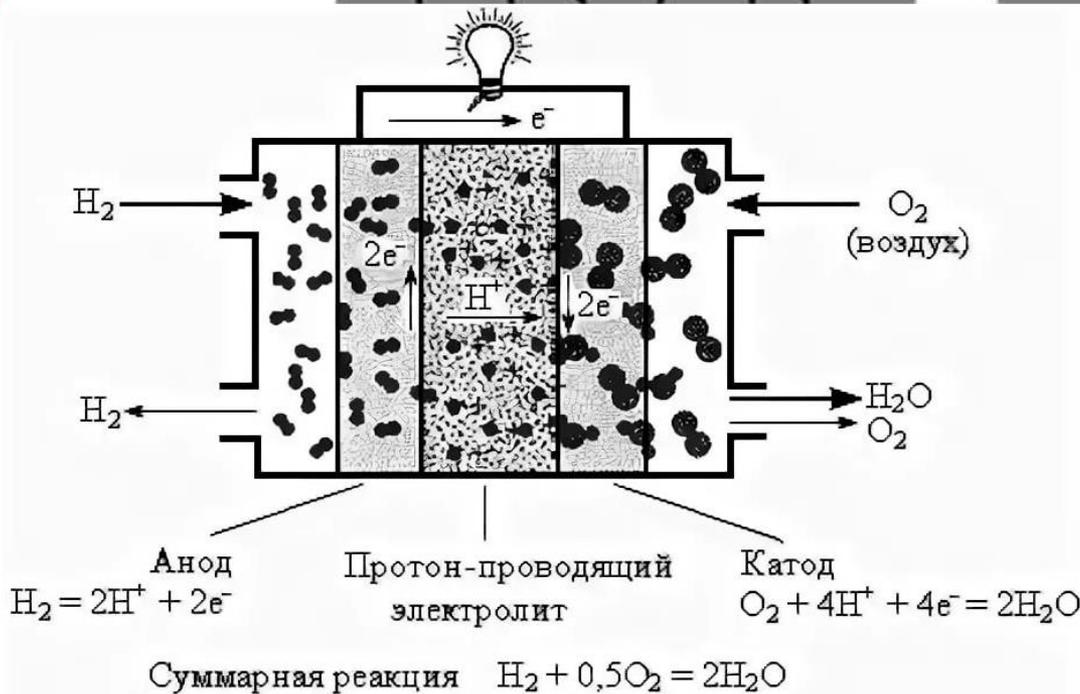
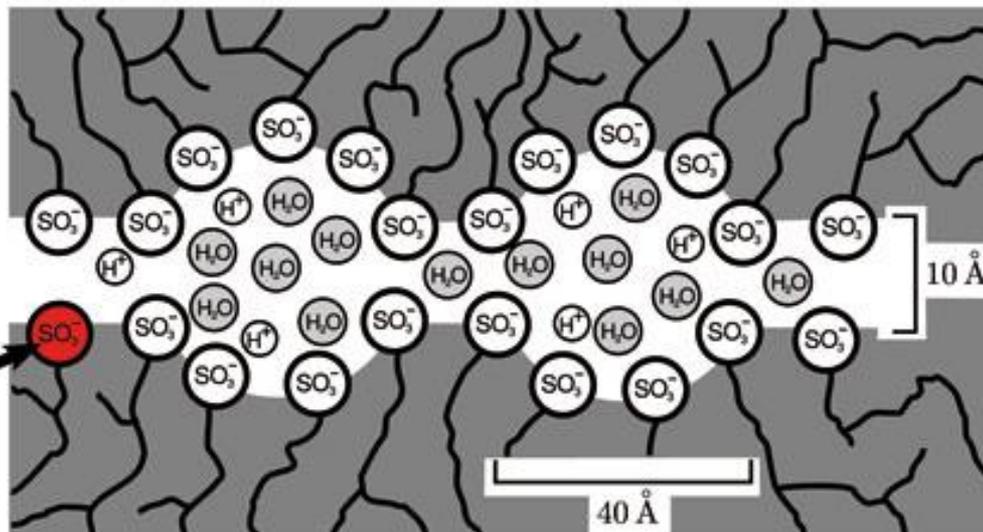
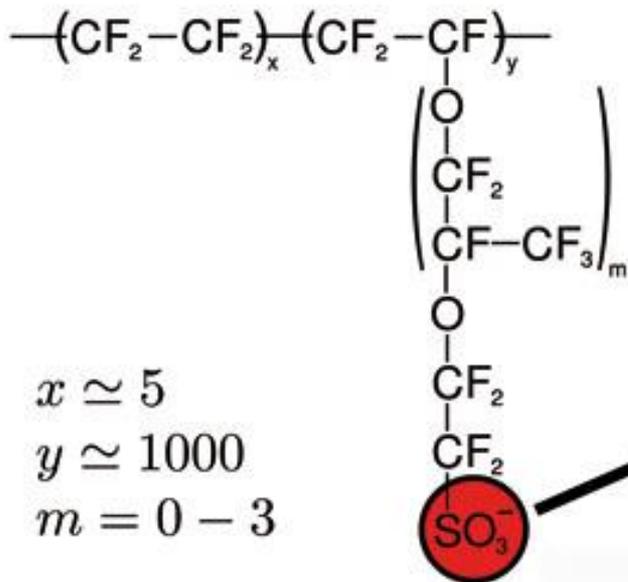
Натрий – дешевле

$S = O_2$ по массе



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

Водородные топливные элементы

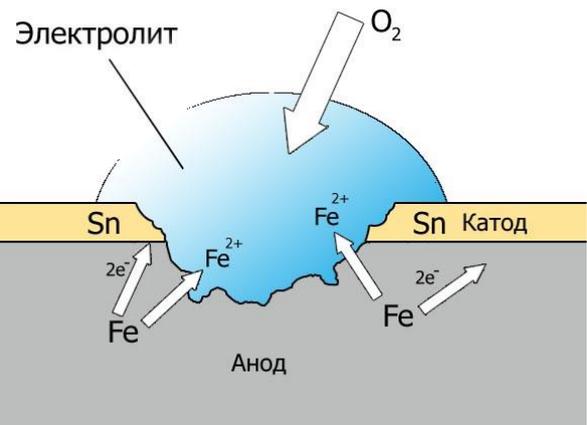
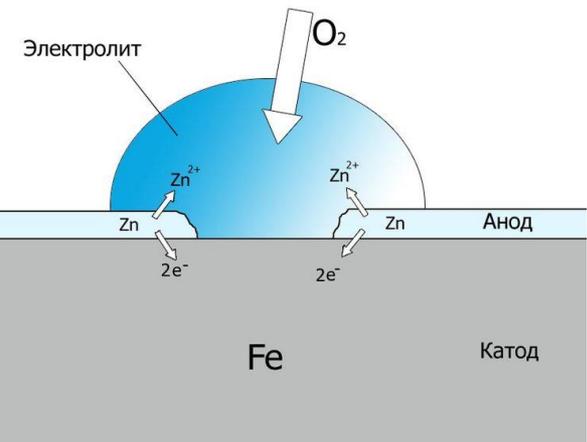
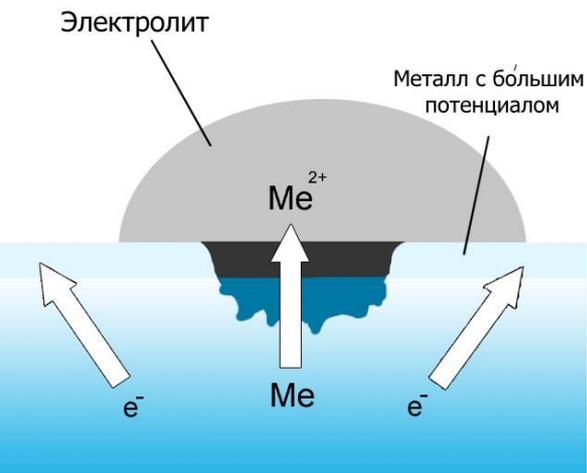


Водородный транспорт

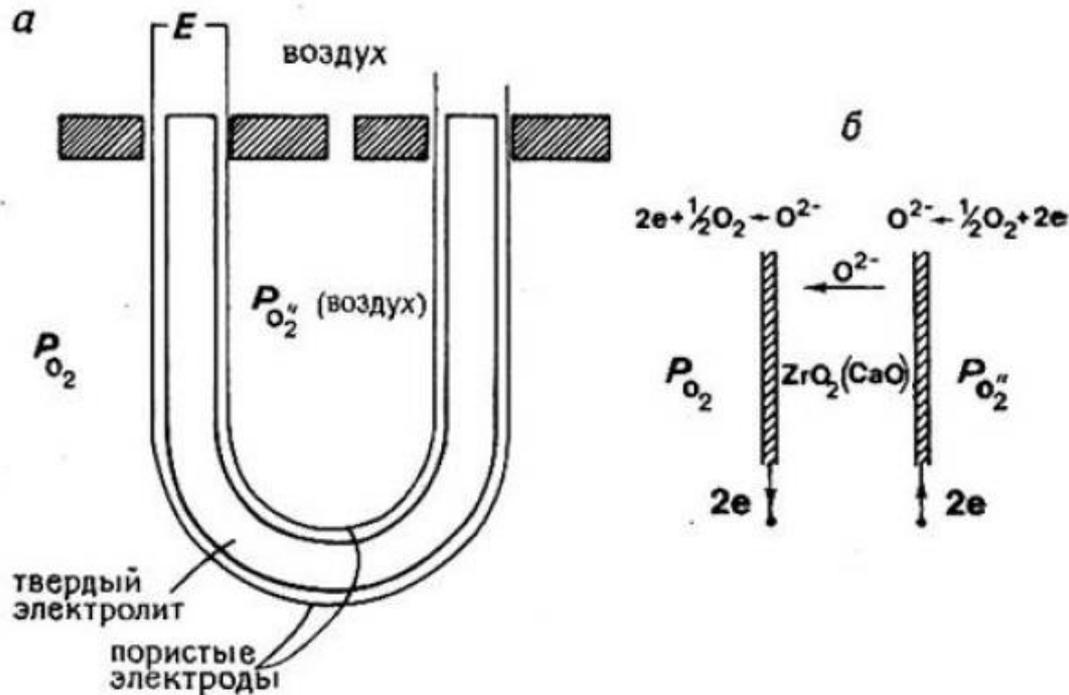


Водородный топливный элемент обеспечивает транспорт электроэнергией с высоким КПД.

Коррозия металла



Применение для т/ф процессов



Кислородная концентрационная ячейка с твердым электролитом из стабилизированного диоксида циркония.

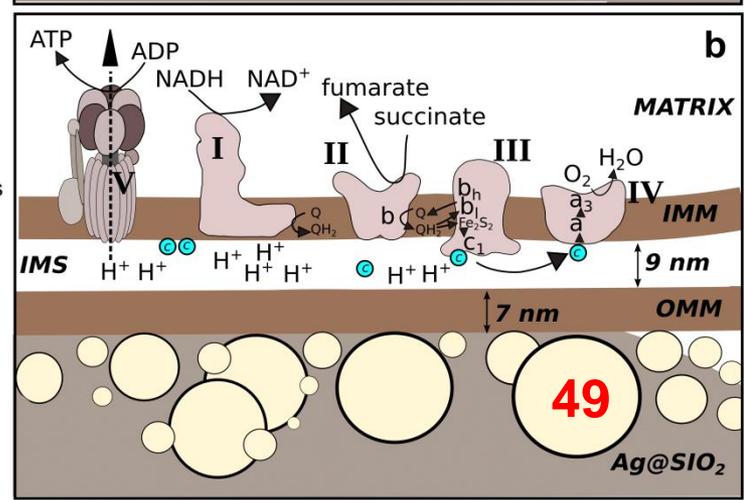
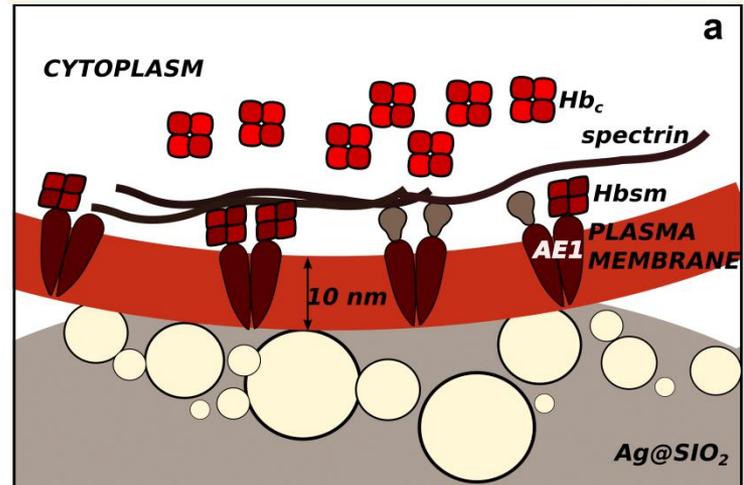
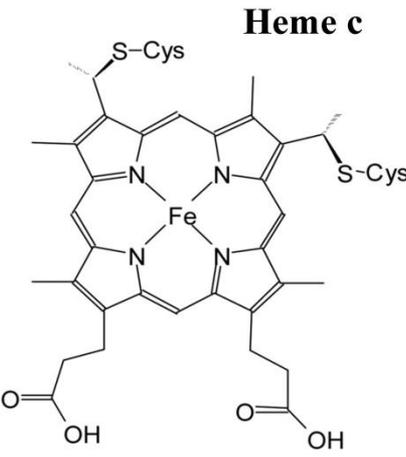
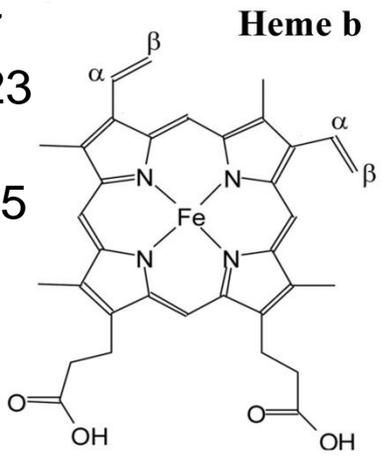
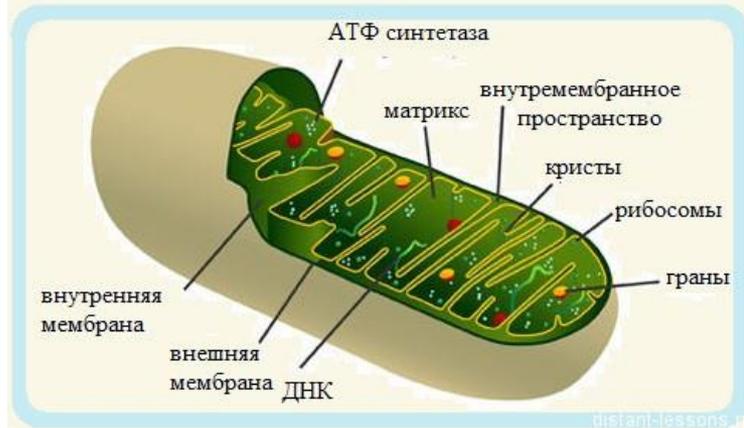
$$V = (RT/4F) \ln \left[\frac{P_{O_2}(\text{эталон})}{P_{O_2}(\text{образец})} \right]$$

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 °С.

Митохондрии (живые батарейки)

Восстановитель Окислитель E°, В

| | | |
|---|-------------------|---------|
| H ₂ | 2H ⁺ | -0,42 |
| НАД • Н + Н ⁺ | НАД ⁺ | -0,32 |
| НАДФ • Н + Н ⁺ | НАДФ ⁺ | -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 ₂ O | ½ 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
5. Химические источники тока и «живое электричество» - результат протекания окислительно – восстановительных реакций

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.chem.msu.su/rus/teaching/thermo/welcome.html>