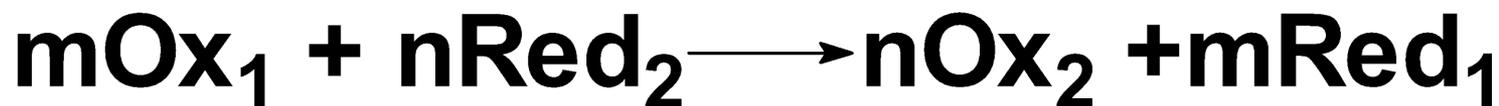


Окислительно- восстановительные реакции

Окислительно-восстановительные процессы осуществляются с **переносом электронов** от одного реагирующего вещества к другому и сопровождаются **изменением степеней окисления** этих веществ.

Частица (атом, ион, молекула),
принимаящая электрон – окислитель;
отдающая электрон - восстановитель

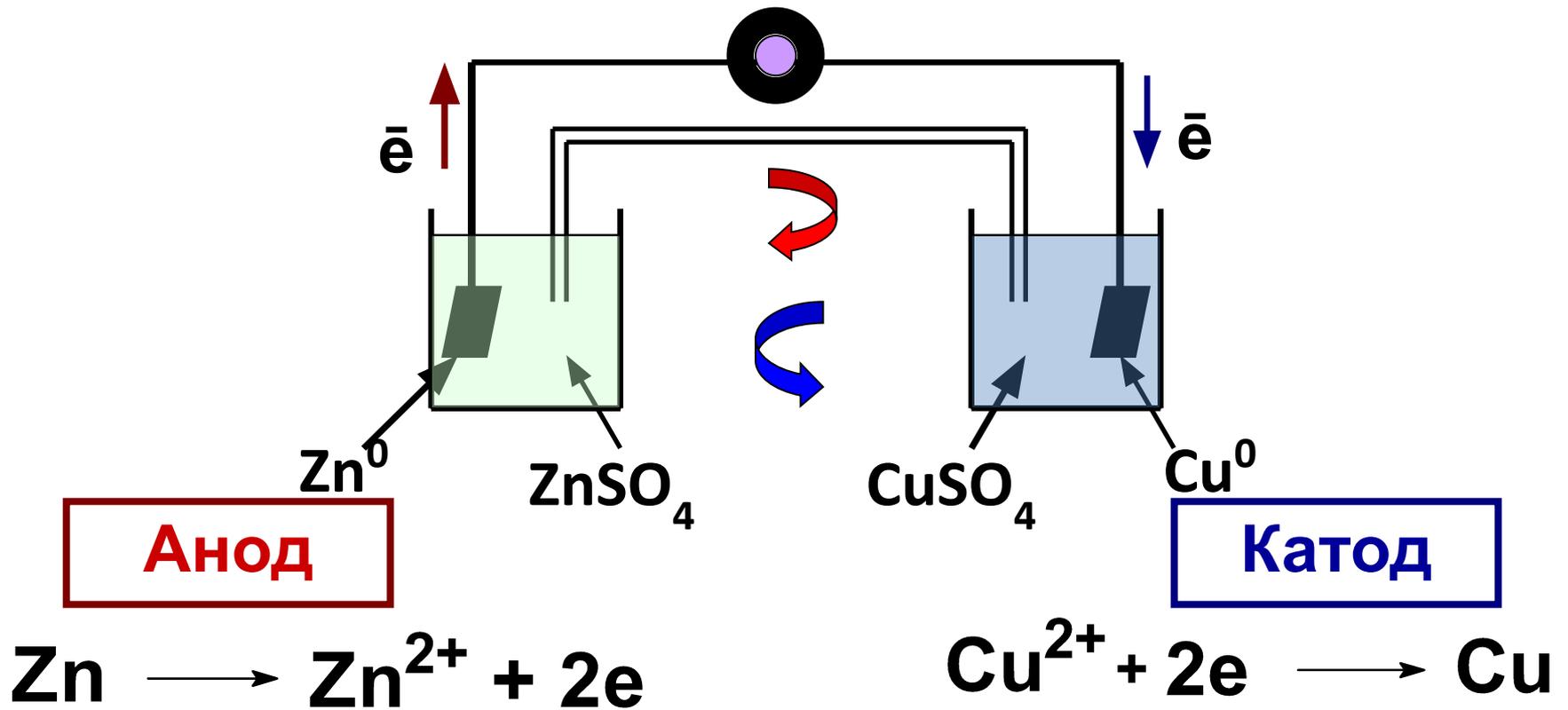


Мера окислительно-восстановительной способности редокс-пары – *ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ*
полуреакции **$Ox + n\bar{e} \leftrightarrow Red$**

Измерить можно только разность потенциалов двух редокс-пар



Электрохимическая ячейка



Гальванический элемент

Электролитическая ячейка

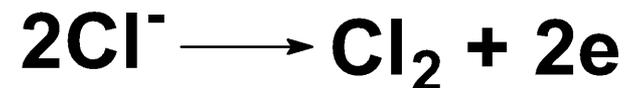
Электрод, на котором происходит
окисление, – анод

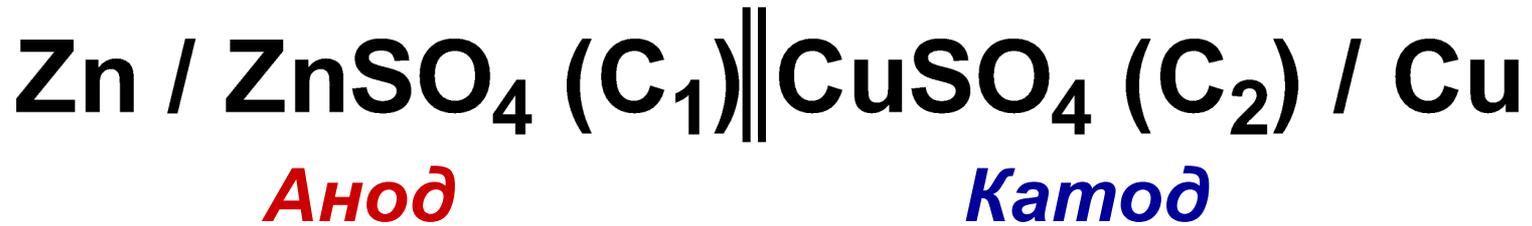
Электрод, на котором происходит
восстановление, - катод

Катодные реакции



Анодные реакции



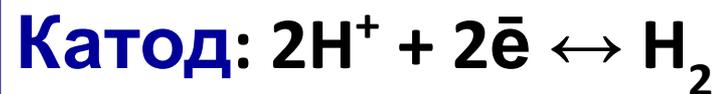
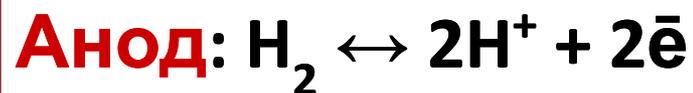
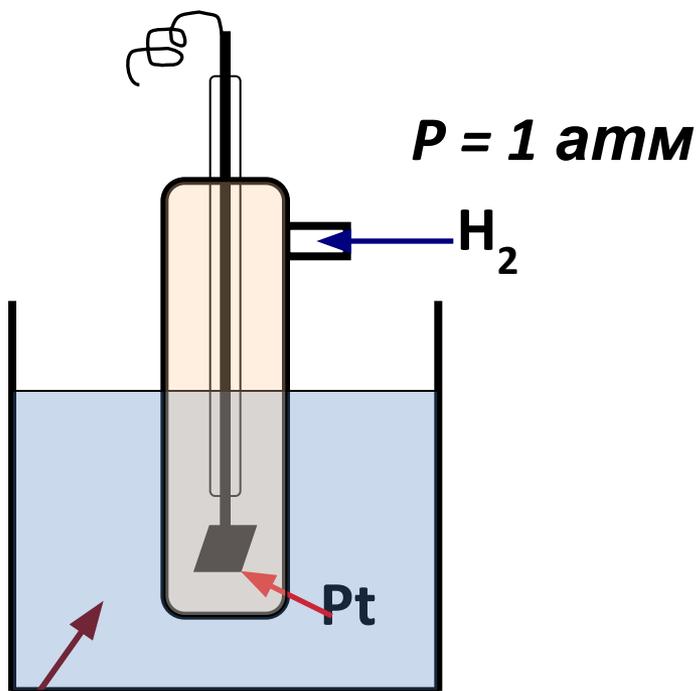


$$E_{\text{ячейки}} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$$

Электрод сравнения должен

- ✓ иметь относительно ***простую конструкцию***;
- ✓ быть ***обратимым***;
- ✓ обладать ***постоянным и воспроизводимым потенциалом*** при определенных условиях.

Стандартный водородный электрод (СВЭ)

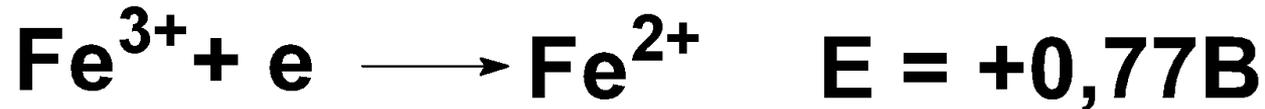


$$E_{\text{СВЭ}} = 0$$

(при любой t)

Соглашение IUPAC (1953 г.)

- Все реакции записывают ***в форме полуреакции восстановления.***
- За знак потенциала принимают ***действительный знак получаемого электрода относительно СВЭ.***



«-» означает, что окислитель данной пары сильнее, чем H^+ ;



«+» означает, что восстановитель данной пары сильнее, чем H_2 ;



Знак E указывает, будет ли процесс восстановления протекать самопроизвольно

Уравнение Нернста



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

R – молярная газовая постоянная, $8,314 \text{ Дж.моль}^{-1}.\text{К}^{-1}$; T – абсолютная температура; n – число электронов; F – число Фарадея, $9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл}$; E – равновесный электродный потенциал; E^0 – стандартный электродный потенциал.

При 25°C

$$E = E^0 + 0,059/n \lg a_{Ox}/a_{Red}$$

При 20°C – 0,058; 30°C – 0,060

Стандартный электродный потенциал – это равновесный потенциал полуреакции при активностях всех участвующих в равновесии частиц, равных 1.

Зависит только от температуры, давления и природы растворителя.

$$I=0, \gamma=1, \alpha=1$$

$$I \neq 0, \gamma \neq 1, \alpha \neq 1$$

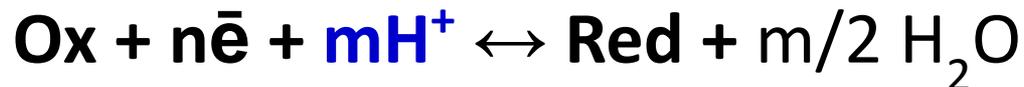
$$a_{\text{Ox}} = C_{\text{Ox}} \cdot \gamma_{\text{Ox}} \cdot \alpha_{\text{Ox}}$$

$$a_{\text{Red}} = C_{\text{Red}} \cdot \gamma_{\text{Red}} \cdot \alpha_{\text{Red}}$$

Формальный электродный потенциал –
равновесный потенциал при *общих*
концентрациях окисленной и восстановленной
форм, равных 1M, и известных концентрациях
всех других компонентов реакции

Факторы, влияющие на $E^{0'}$

❖ pH среды



$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + 0,059/n \lg[\text{H}^+]^m + \quad + \\ 0,059/n \lg[\text{Ox}]/[\text{Red}]$$

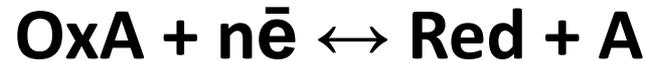
$$E^{0'}_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} - 0,059/n \cdot m \text{ pH}$$



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 0,059/5 \lg [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}]$$

$$E^{0'}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - 0,059/5 \cdot 8 \text{ pH}$$

❖ Конкурирующие реакции образования малорастворимых соединений



$$K^S_{\text{OxA}} = [\text{Ox}][\text{A}] \quad \longrightarrow \quad [\text{Ox}] = K^S_{\text{OxA}} / [\text{A}]$$

Напишите вывод формулы для расчета формального потенциала системы в случае 1) связывания окисленной формы - !сделали на лекции и 2) восстановленной формы - самостоятельно

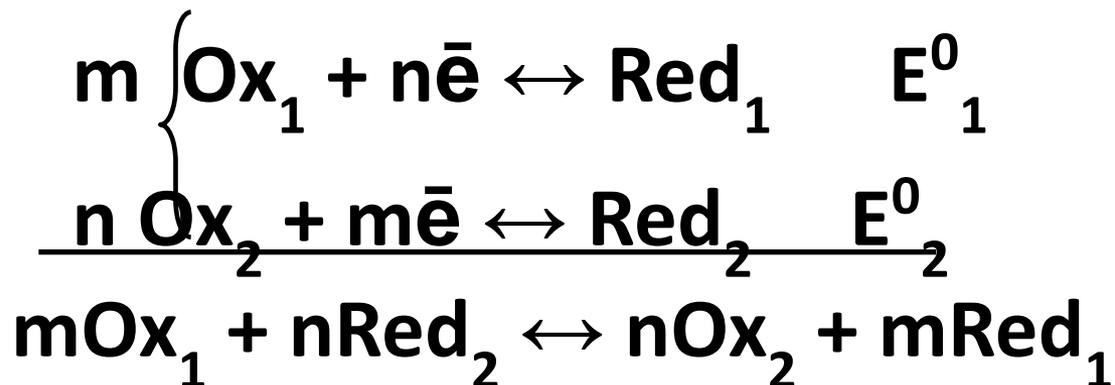
◆ Конкурирующие реакции комплексобразования



$$\beta_m = [\text{OxL}_m]/[\text{Ox}][\text{L}]^m$$

Напишите вывод формулы для расчета формального потенциала системы в случае 1) связывания окисленной формы и 2) восстановленной формы - самостоятельно

Как определить направление и глубину протекания реакции?



$$\Delta E = E^0_1 - E^0_2$$

$$\Delta E > 0 \quad \longrightarrow$$

$$\Delta E < 0 \quad \longleftarrow$$

$$E_{\text{Ox1/Red1}} = E_{\text{Ox2/Red2}}$$

$$E_{\text{Ox1/Red1}} = E^0_{\text{Ox1/Red1}} + 0,059/nm \lg a_{\text{Ox1}}^m / a_{\text{Red1}}^m$$

$$E_{\text{Ox2/Red2}} = E^0_{\text{Ox2/Red2}} + 0,059/nm \lg a_{\text{Ox2}}^n / a_{\text{Red2}}^n$$

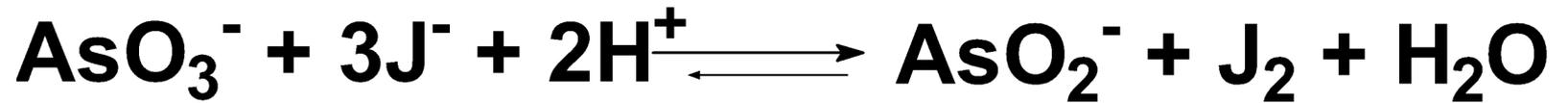
$$E^0_{\text{Ox1/Red1}} - E^0_{\text{Ox2/Red2}} = 0,059/nm \lg \frac{a_{\text{Ox2}}^n a_{\text{Red1}}^m}{a_{\text{Red2}}^n a_{\text{Ox1}}^m}$$

$$\lg K_p = nm (E^0_1 - E^0_2) / 0,059$$

$$K_{\text{равн}} > 1 \quad \longrightarrow \quad K_{\text{равн}} < 1 \quad \longleftarrow$$

На направление и глубину протекания реакций влияют все факторы, изменяющие $E^0_{\text{Ox/Red}}$

Обратите внимание! В формуле должны быть Формальные потенциалы, если есть конкурирующие реакции.



В кислой среде при $\text{pH} \approx 1$ ,

при $\text{pH} \approx 8$ 

Применение окислительно-восстановительных реакций в анализе

□ Для перевода анализируемых объектов в растворимое состояние



□ Для разделения элементов



Отделение Zn, Al, Sn, Cr от катионов V, VI групп

□ Маскирование мешающих ионов



Попробуем ответить

1. Как и почему изменится формальный потенциал системы Fe(III)/Fe(II): а) при введении фосфат-ионов; б) при увеличении рН раствора?



Во втором случае нет смысла рассчитывать формальный потенциал, так как все железо свяжется в нерастворимый гидроксид, причем железа в степени окисления +2 в системе не будет.