

Лекция №6

Применение закона действующих масс к окислительно-восстановительным равновесиям

Для студентов 2 курса фармацевтического факультета



С.Н.Дильмагамбетов

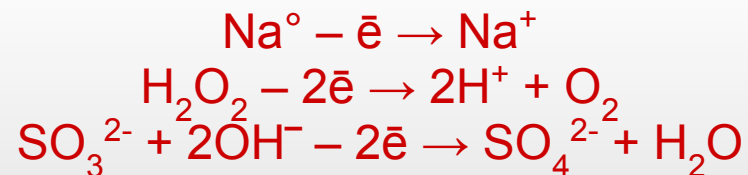
Профессор кафедры химических дисциплин
ЗКГМУ им. Марата Оспанова

Окислительно-восстановительные реакции

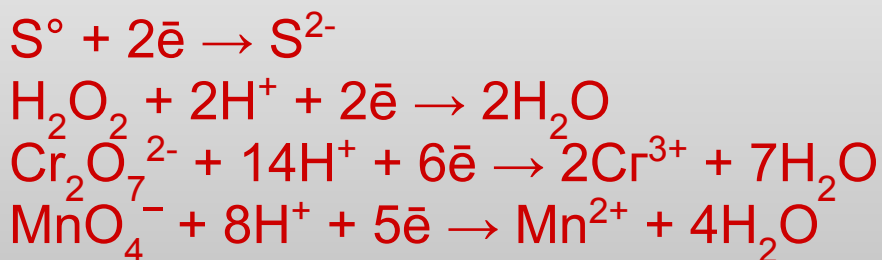
Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов (атомов).

Степень окисления (СО) – условный электрический заряд, возникающий на атоме при образовании химической связи за счет смещения электронов к более электроотрицательному элементу.

Окисление – это процесс, при котором происходит отдача электронов атомом, молекулой или ионом:

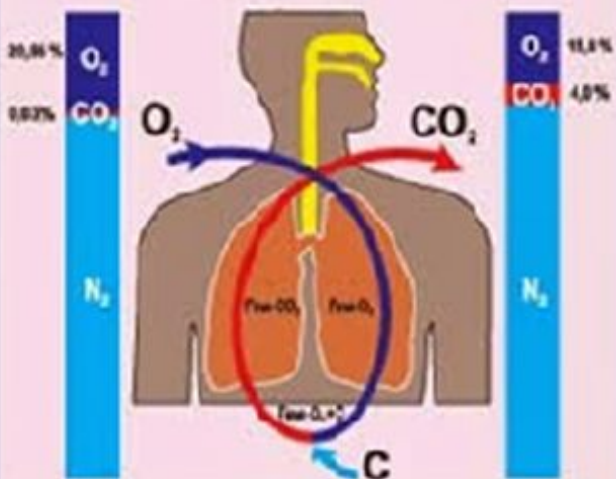


Восстановление – это процесс, при котором происходит присоединение электронов атомом, молекулой или ионом:

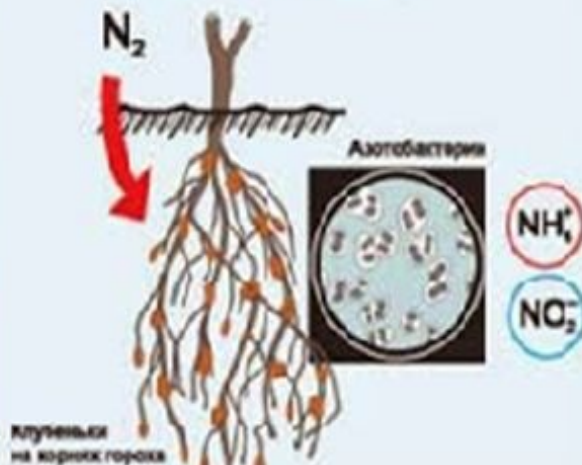


МНОГООБРАЗИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ

ДЫХАНИЕ



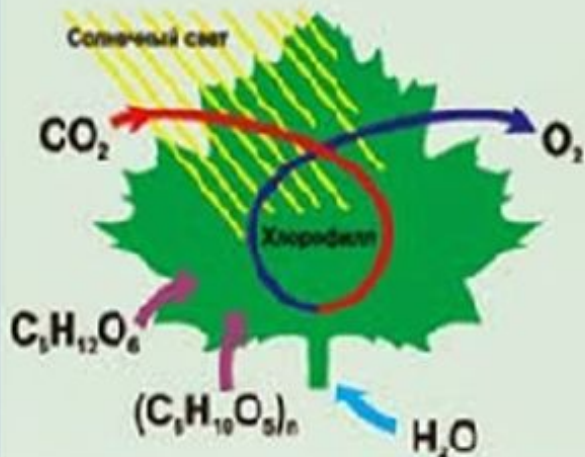
НИТРИФИКАЦИЯ



ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРЫ



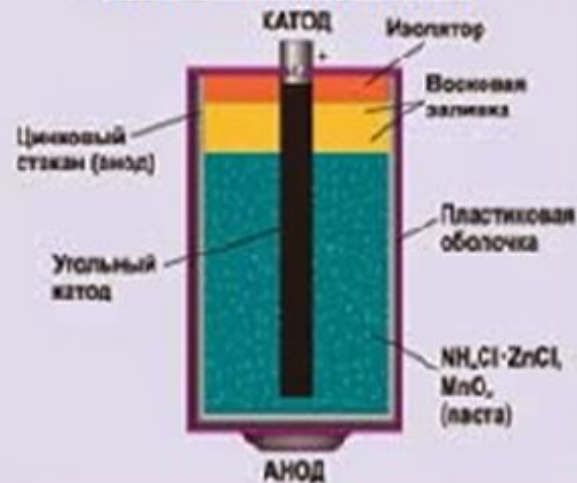
ФОТОСИНТЕЗ



ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ



ЩЕЛОЧНОЙ ЭЛЕМЕНТ



O₂ - 600 л

Пища
(белки,
жиры,
углеводы) -
2995 ккал

Вода -
2200 мл



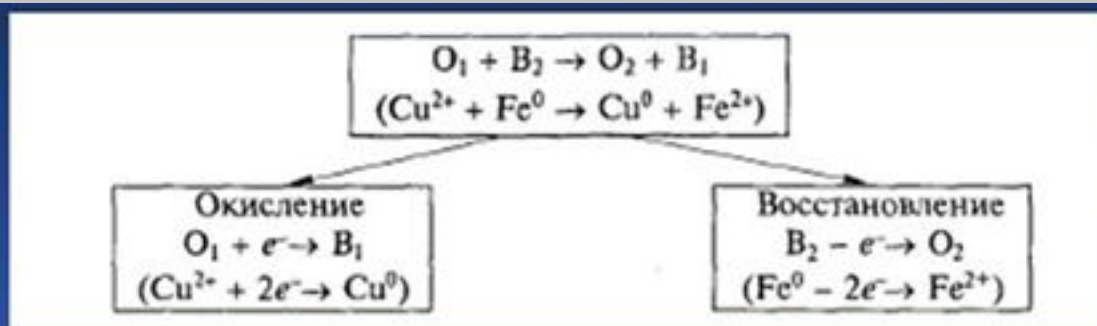
CO₂ - 500 л

Вода
(через
кожу и
дыхание)

Отходы -
150 г

Моча -
1500 мл

Разнообразные и весьма сложные окислительно-восстановительные процессы происходят в организме человека. Об этом можно судить по среднему «входу» и «выходу» веществ из организма человека (за сутки).



В любой окислительно-восстановительной реакции принимают участие две сопряженные пары «окислитель-восстановитель» – O_1, B_1 и O_2, B_2 . Хотя окисление без восстановления невозможно, сами процессы можно записать отдельно.

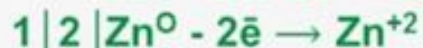
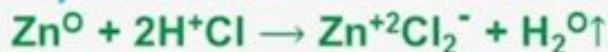


В любой окислительно-восстановительной реакции окислитель и восстановитель взаимодействуют друг с другом с образованием нового окислителя и нового восстановителя

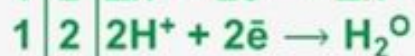
ТИПЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

1. Межмолекулярные реакции,

в которых окислитель и восстановитель находятся в составе разных молекул.



окислился, но является восстановителем



восстановился, но является окислителем

2. Внутримолекулярные реакции,

в которых окислитель и восстановитель находятся в составе одной молекулы.



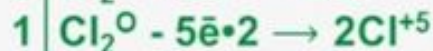
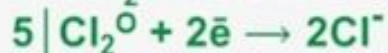
восстановился, но является окислителем



окислился, но является восстановителем

3. Реакции диспропорционирования,

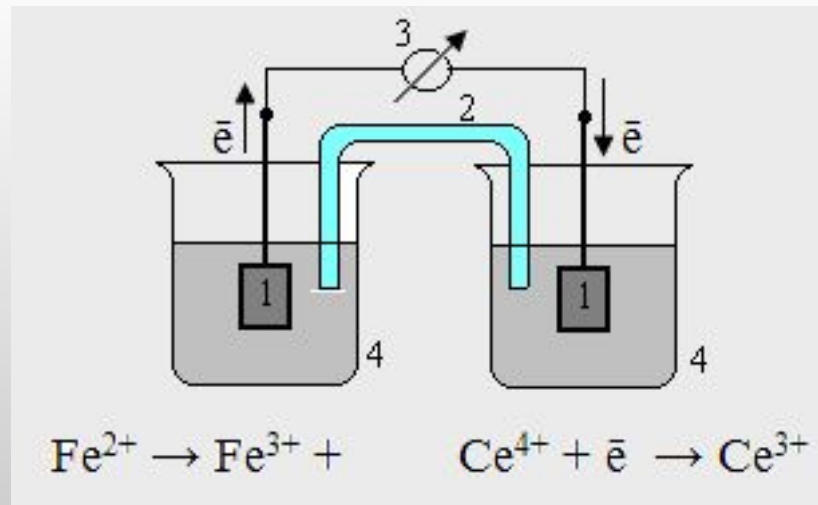
в которых атомы одного элемента одновременно повышают и понижают степень окисления.



ОВ потенциал. Уравнение Нернста



Устройство, в котором энергия химической реакции преобразуется в электрическую энергию, называют *гальваническим элементом*



Стандартный водородный электрод

Потенциал отдельной редокс-пары измерить невозможно

Потенциал стандартного водородного электрода принимают равным нулю

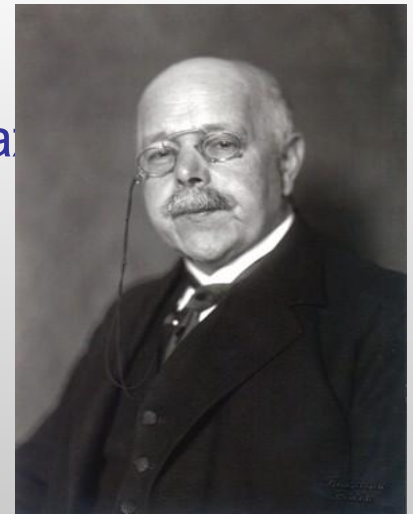
$$\begin{aligned} \text{ЭДС} &= E_1 - E_2; \quad E_2 = 0 \\ \text{ЭДС} &= E_1 \end{aligned}$$

На практике для определения окислительно-восстановительного потенциала строят электрохимические цепи из некоторого стандартного электрода и электрода, на котором протекает соответствующий редокс-процесс. В водных растворах в качестве стандартного используют водородный электрод.

В такой цепи ЭДС приравнивается к значению окислительно-восстановительного потенциала и выражается уравнением Нернста:

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

Немецкий физикохимик
Вальтер Нернст
(1864-1941).

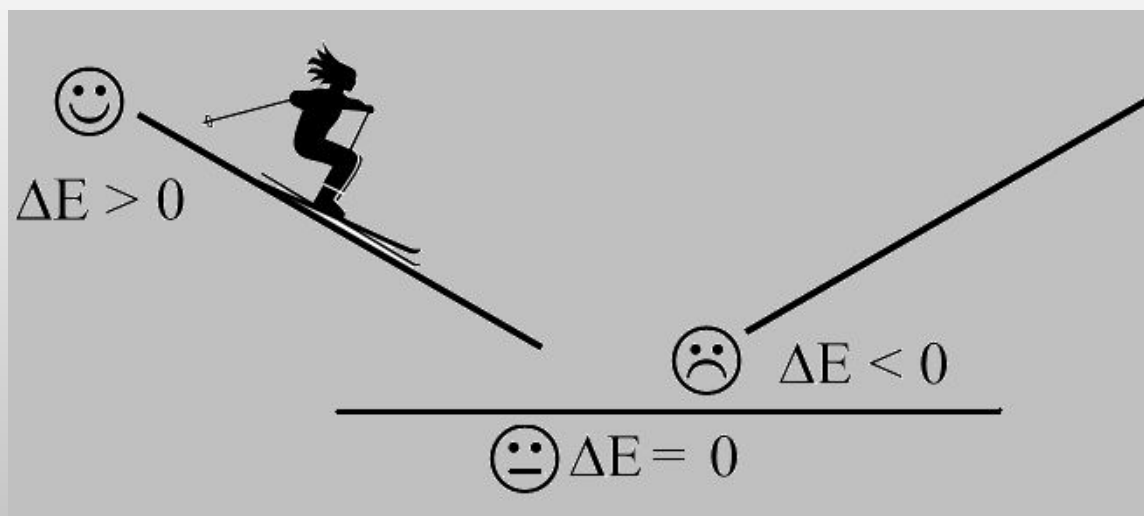


E° - стандартный электродный потенциал

Направление протекания ОВ реакции

Учет знака потенциала ОВ реакции ($E = E_1 - E_2$) позволяет определить направление протекания в заданных условиях.

Если потенциал E окислительно-восстановительной реакции больше нуля ($E = E_1 - E_2 > 0$), то реакция протекает в прямом направлении. Если, наоборот, потенциал реакции меньше нуля ($E = E_1 - E_2 < 0$), реакция протекает в обратном направлении. Если же потенциал реакции равен нулю ($E = E_1 - E_2 = 0$), т.е. $E_1 = E_2$ (имеется равенство окислительно-восстановительных потенциалов обеих редокс-пар, участвующих в реакции), то система находится в состоянии химического равновесия.



$$\Delta G = -nFE$$

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

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

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

При стандартных условиях

$$\Delta G^\circ < 0, E^\circ > 0 \quad \Delta G^\circ > 0, E^\circ < 0 \quad \Delta G^\circ = 0, E^\circ = 0$$

Определим, в каком направлении протекает в растворе реакция



Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар при комнатной температура равны: $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$

$$E_1 = 0,15 \text{ В}, \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} = 0,77 \text{ В}.$$

Направления протекания реакции поступаем согласно изложенному выше:

$$E^\circ = E^\circ_1 - E^\circ_2 = 0,15 - 0,77 = -0,62 \text{ В} < 0.$$

поскольку стандартный потенциал реакции оказался отрицательным, то реакция в заданных условиях протекает в обратном направлении, т.е. ионы железа(III) окисляют олово(II), а не наоборот.

Константа равновесия ОВ реакции



$$K = \frac{a_{\text{Ox1}}^d a_{\text{Red2}}^c}{a_{\text{Red1}}^b a_{\text{Ox2}}^a}$$

Уравнения Нернста для ОВ пар

$$E_{\text{Ox2/Red2}} = E_{\text{Ox2/Red2}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox2}}^a}{a_{\text{Red2}}^c};$$

$$E_{\text{Ox1/Red1}} = E_{\text{Ox1/Red1}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox1}}^d}{a_{\text{Red1}}^b}$$

n – общее число электронов, участвующих в реакции ОВ

a, b, c и **d** – стехиометрические коэффициенты в уравнении этой реакции, учитывающие электронейтральность раствора.

В состоянии равновесия потенциалы обеих пар равны

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

$$E_{\text{Ox2/Red2}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox2}}^a}{a_{\text{Red2}}^c} = E_{\text{Ox1/Red1}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox1}}^d}{a_{\text{Red1}}^b}$$

После несложного преобразования получаем

$$n(E_{\text{Ox2/Red2}}^{\circ} - E_{\text{Ox1/Red1}}^{\circ}) = \frac{RT}{F} 2,303 \lg \frac{a_{\text{Ox1}}^d a_{\text{Red2}}^c}{a_{\text{Red1}}^b a_{\text{Ox2}}^a}$$

Под знаком логарифма находится выражение константы равновесия, поэтому можно записать

$$\lg K = \frac{(E_{\text{Ox2/Red2}}^{\circ} - E_{\text{Ox1/Red1}}^{\circ})nF}{2,303RT} \quad \lg K = \frac{(E_{\text{Ox2/Red2}}^{\circ} - E_{\text{Ox1/Red1}}^{\circ})n}{0,059}$$

Приведенные уравнения можно записать в виде:

n – наименьшее общее кратное из числа отданных и принятых электронов.

Чем больше $(E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}})$, тем больше константа равновесия и тем полнее будет протекать реакция слева направо.

$$\lg K = \frac{(E_{\text{Ox}}^{\circ} - E_{\text{Red}}^{\circ})nF}{2,303RT};$$

$$\lg K = \frac{(E_{\text{Ox}}^{\circ} - E_{\text{Red}}^{\circ})n}{0,059}.$$

ОВ реакции в аналитической химии

В качественном анализе окислительно-восстановительные реакции используются для:

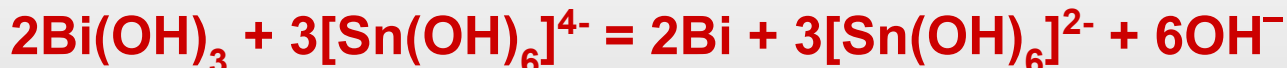
- перевода соединений из низших степеней окисления в высшие и наоборот:



- перевода малорастворимых соединений в раствор:



- обнаружения ионов:



- удаления ионов.

Для удаления нитрит-ионов при обнаружении нитрат-ионов используют реакцию с кристаллическим аммония хлоридом:

