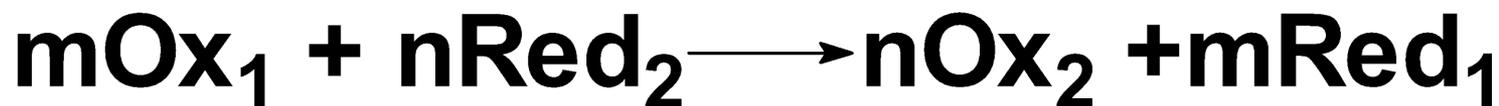


# **Окислительно- восстановительные реакции**

**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**

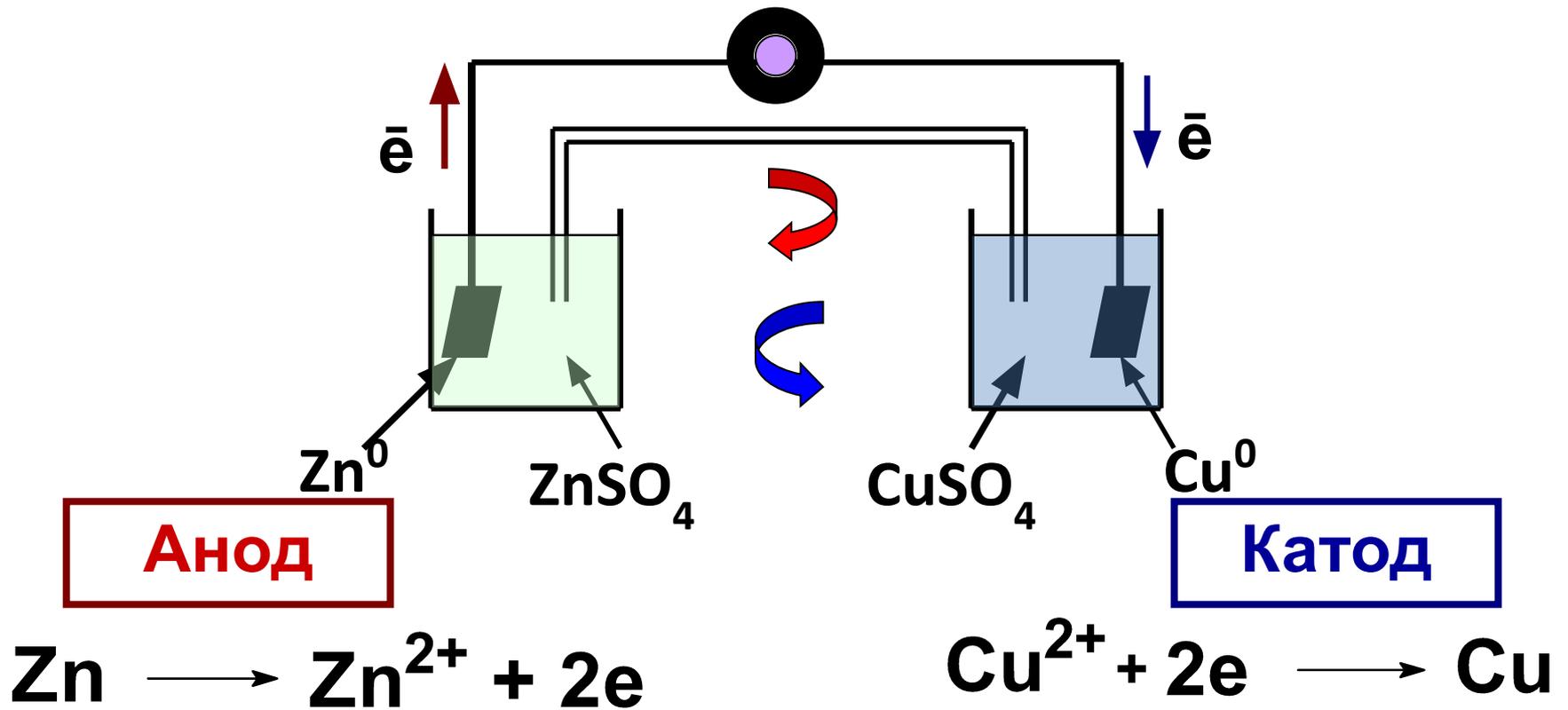


**Мера окислительно-восстановительной способности редокс-пары – *ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ***  
полуреакции  **$Ox + n\bar{e} \leftrightarrow Red$**

*Измерить можно только разность потенциалов двух редокс-пар*



# Электрохимическая ячейка



**Гальванический элемент**

**Электролитическая ячейка**

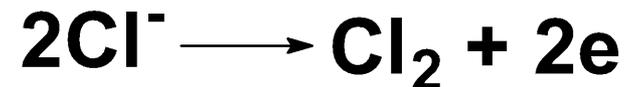
Электрод, на котором происходит  
**окисление, – анод**

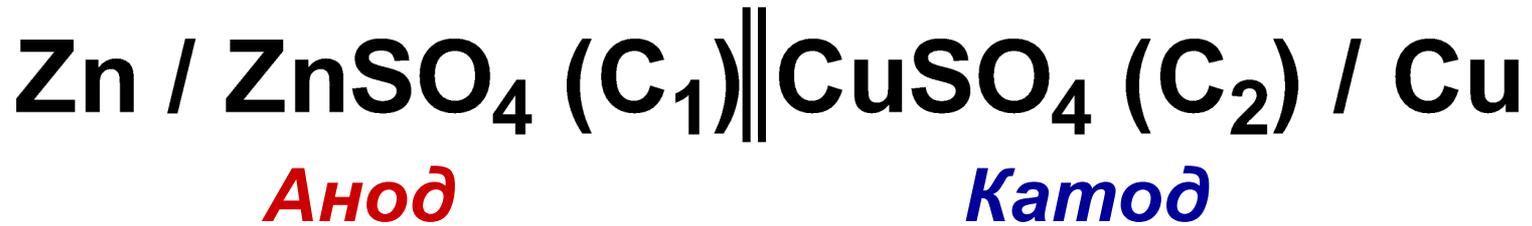
Электрод, на котором происходит  
**восстановление, - катод**

### Катодные реакции



### Анодные реакции



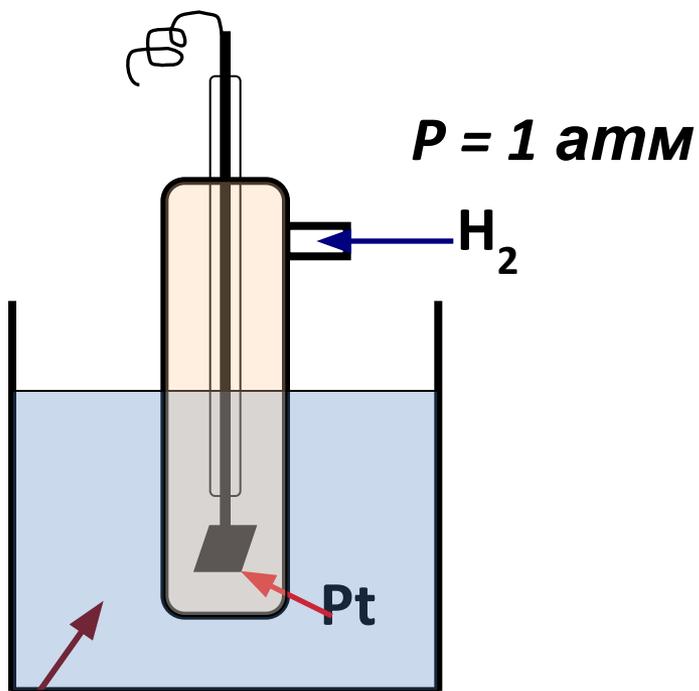


$$E_{\text{ячейки}} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$$

**Электрод сравнения** должен

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

# Стандартный водородный электрод (СВЭ)



$\text{HCl } a_{\text{H}^+} = 1$

**Анод:**  $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$

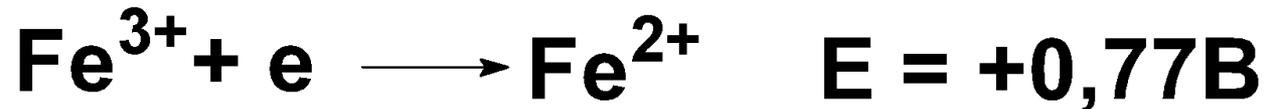
**Катод:**  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2$

$$E_{\text{СВЭ}} = 0$$

(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  $\text{H}^+$ ;



«+» означает, что восстановитель данной пары сильнее, чем  $\text{H}_2$ ;



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.

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

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

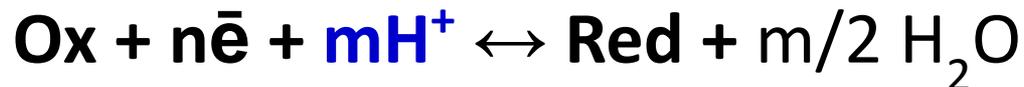
$$a_{\text{Ox}} = C_{\text{Ox}} \cdot \gamma_{\text{Ox}} \cdot \alpha_{\text{Ox}}$$

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

**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



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

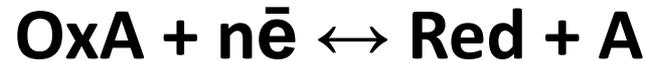
$$E^{0'}_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} - 0,059/n \cdot m \text{ pH}$$



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

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

## ❖ 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

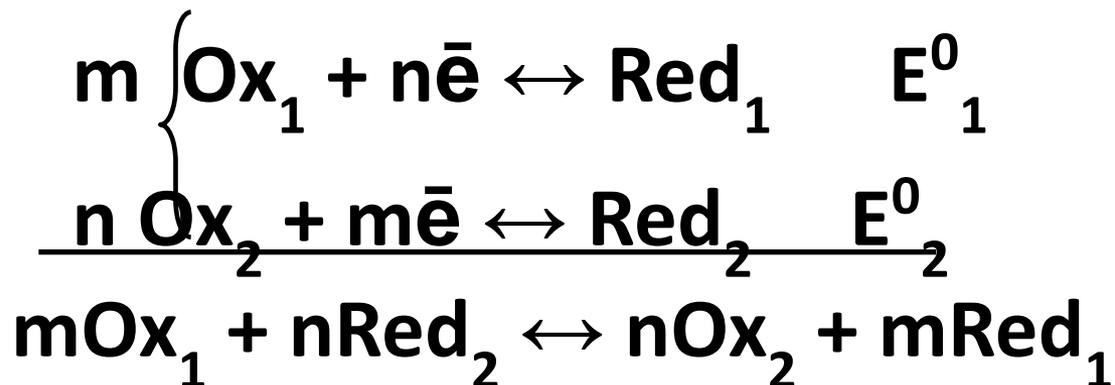
## ◆ Конкурирующие реакции комплексобразования



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

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?



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

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

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

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

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

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

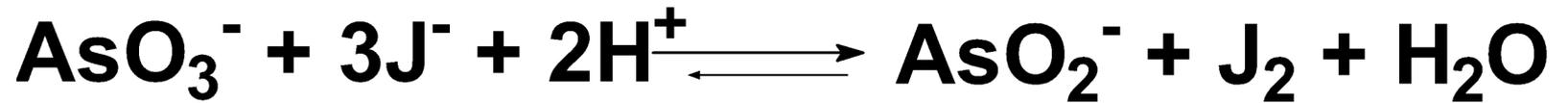
$$E^0_{\text{Ox1/Red1}} - E^0_{\text{Ox2/Red2}} = 0,059/nm \lg \frac{a_{\text{Ox2}}^n a_{\text{Red1}}^m}{a_{\text{Red2}}^n a_{\text{Ox1}}^m}$$

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

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

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.