Кафедра химии

Тема лекции:

Равновесие с переносом электронов

СХЕМА
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ

$$m\,A_{ox} + n\,B_{red} \;\square\; m\,A_{red} + n\,B_{ox}$$

A_{ox} (B_{ox}) – окисленная форма вещества А (В)

A_{red} (B_{red}) – восстановленная форма вещества А (В)

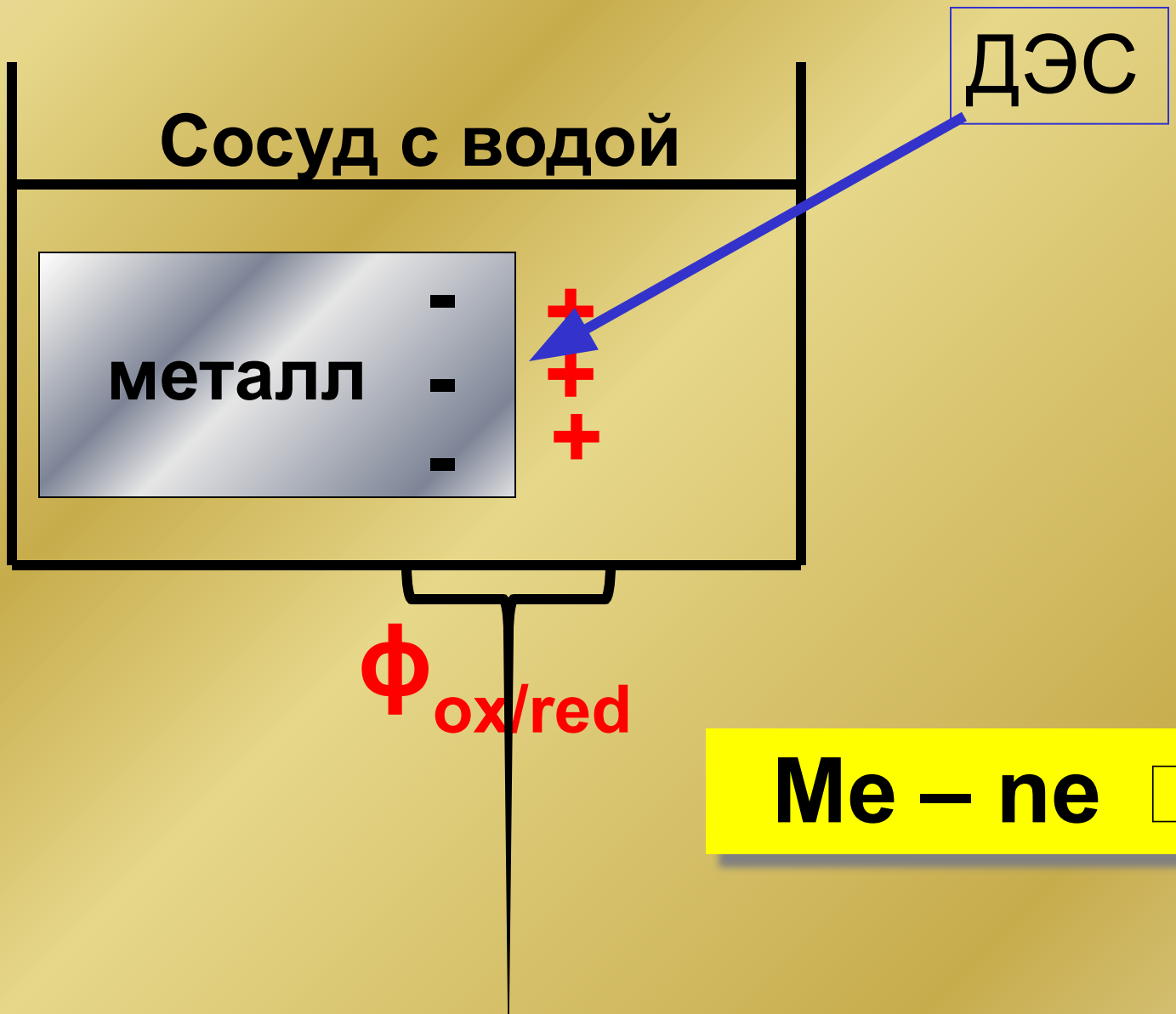
Направление окислительно-восстановительных реакций

1. $\Delta G < 0$ универсальный критерий

2. $\Delta\phi = \phi_{ox} - \phi_{red} > 0$ только для редокс-реакций

$\phi_{ox/re}$ окислительно-восстановительный (электродный, редокс) потенциал

Образование редокс-потенциала

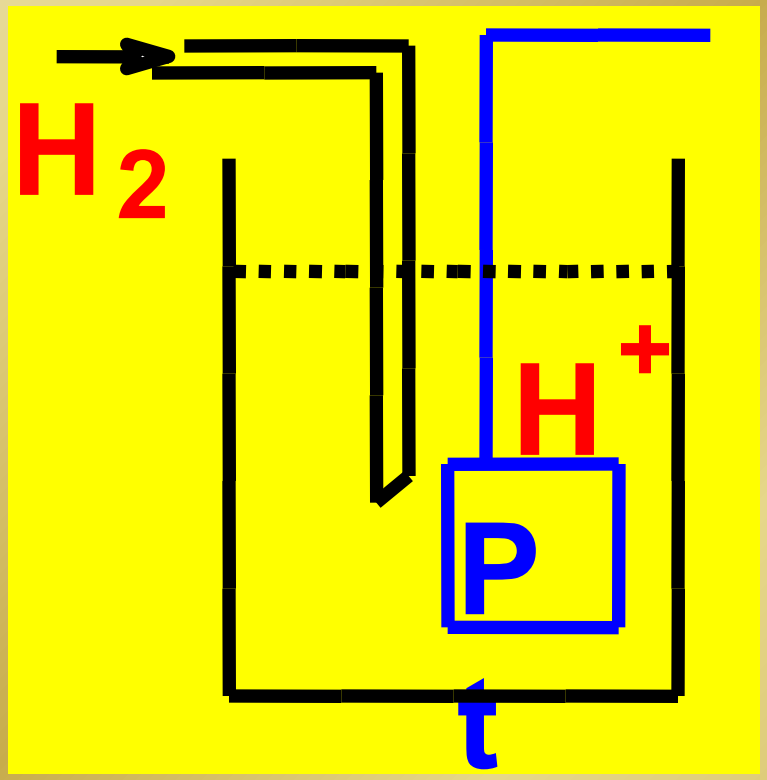


$$Me - ne \rightarrow Me^{n+}$$

Электродный потенциал $\phi_{ox/red}$ – разность электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом.

Абсолютная величина $\phi_{ox/red}$ не может быть определена опытным путем или рассчитана.

Определение относительной величины электродного потенциала



$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$$

ox red

$p(H_2)$ = 1 атм (101,3 кПа),

$a(H^+)$ = 1M.

$[A_{ox}] = [A_{red}]$ = 1M

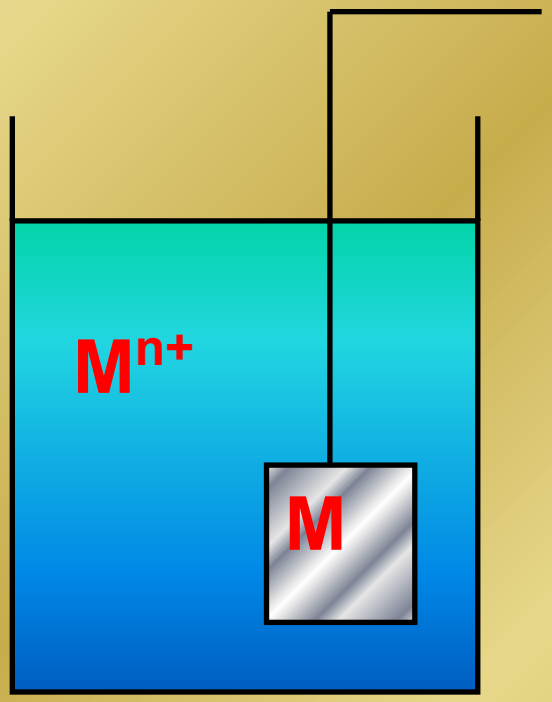
T = 298K

Схема записи: $H_2(Pt)|2H^+$

ДЭС, $\phi_{ox/red}$

$$\phi^0_{2H^+/H2} = 0$$

Металлический электрод



$$Me^{n+} + ne \square Me$$

Схема записи: $Me | Me^{n+}$

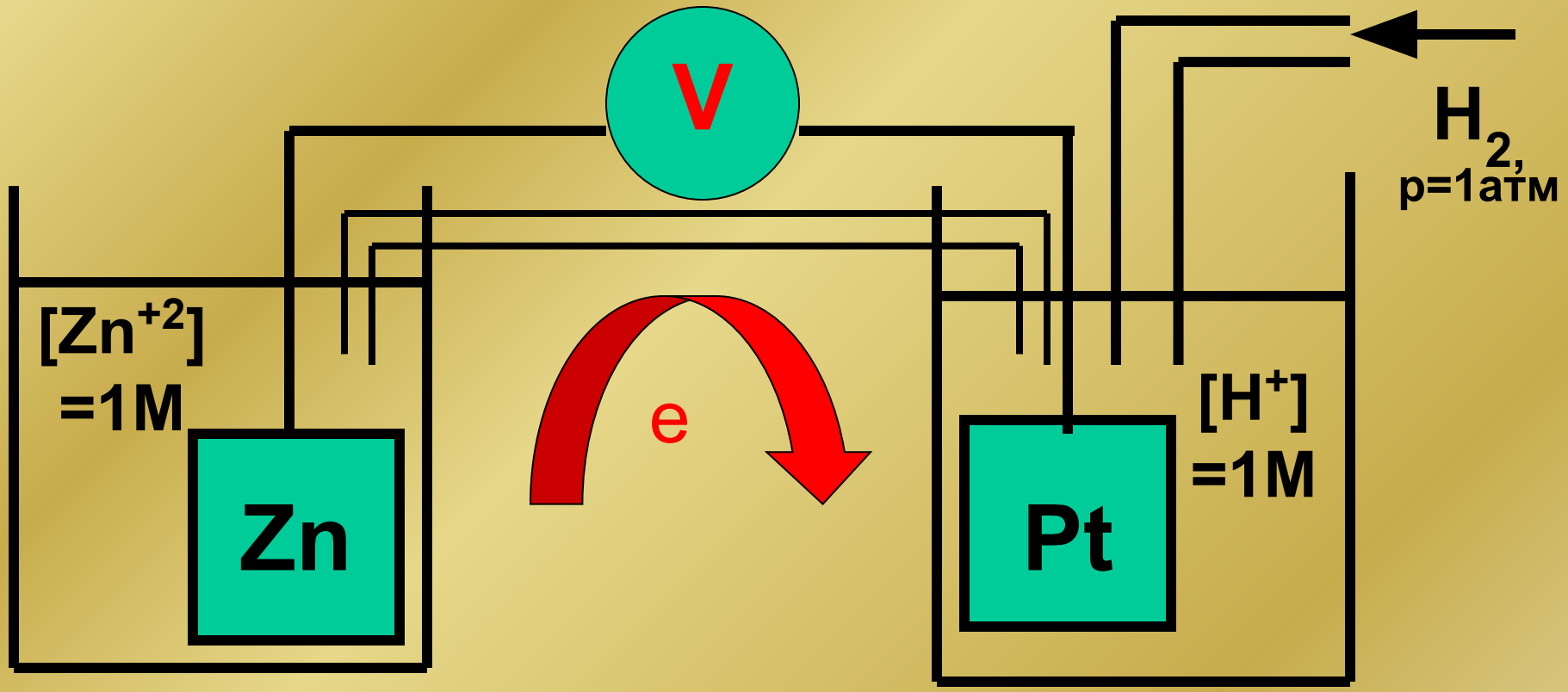
$$[A_{ox}] = [A_{red}] = 1M,$$

$$T = 298K.$$

Задача:

Определить ϕ^0 цинкового электрода в стандартных условиях.

Водородно-цинковый гальванический элемент



$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$

анод

Процесс окисления

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

катод

Процесс восстановления

Схема записи цепи:

$^{-}$анод | анодный раствор || катодный раствор | катод$^{+}$

Солевой мостик

Расчет э.д.с. (E) цепи: $E = \phi^{+}_{катода} - \phi^{-}_{анода}$

$$^{-}Zn \,|\, Zn^{+2} \,||\, H^{+} \,|\, H_2(Pt)^{+}$$

$$E(опыт) = 0{,}76В = \phi^{+}_{2H^{+}/H_2} - \phi^{-}_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$\phi^{0}_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76В$$

Относительные значения редокс-потенциалов

OX + ne □ RED

OX

OX	+ne	RED	ϕ^0, В
Zn^{+2}	2	Zn	- 0,76
$2H^+$	2	H_2	0
Cu^{+2}	2	Cu	0,34

RED

Ряд напряжений металлов

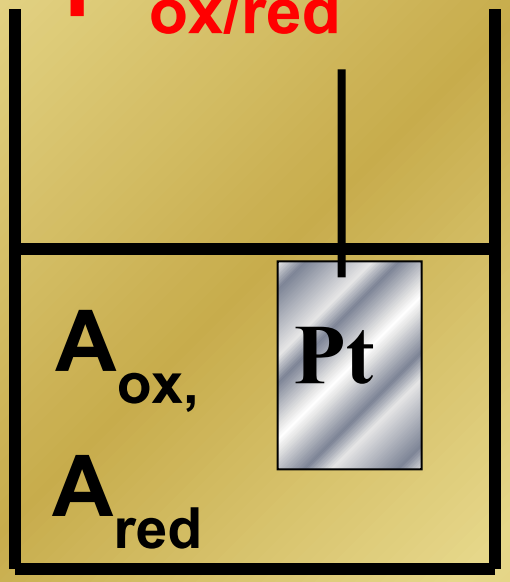
M/M^{n+}	φ^{o}, в	M/M^{n+}	φ^{o}, в
Li/Li^{+}	-3.00	Ni/Ni^{2+}	-0.25
K/K^{+}	-2.92	Sn/Sn^{2+}	-0.14
Na/Na^{+}	-2.71	Pb/Pb^{2+}	-0.13
Ca/Ca^{2+}	-2.37	Cu/Cu^{2+}	+0.34
Mg/Mg^{2+}	-2.36	Ag/Ag^{+}	+0.80
Mn/Mn^{2+}	-1.18	Hg/Hg^{2+}	+0.85
Zn/Zn^{2+}	-0.76	Pt/Pt^{2+}	+1.20
Fe/Fe^{2+}	-0.44	Au/Au^{+}	+1.70

Бекетов Н.Н. (1827-1911)

Окислительно-восстановительные электроды

Пример: Fe^{+3}(ox) и Fe^{+2}(red)

$\phi^0_{ox/red}$



Pt | Fe^{+3}, Fe^{+2}

OX	$+ne^-$	RED	ϕ^0, B
Cl_2	$2e^-$	$2Cl^-$	1,36
Fe^{+3}	e^-	Fe^{+2}	0,77
I_2	$2e^-$	$2I^-$	0,53

Задача:

Действием какого галогена (Cl_2 или I_2) можно окислить Fe^{+2} до Fe^{+3}?

$$\underset{red}{Fe^{+2}} + \underset{ox}{HaI_2} \rightarrow Fe^{+3} + 2HaI^-$$

Процесс идет самопроизвольно, если:

$$\phi_{ox} - \phi_{red} > 0 \quad \text{т.е.} \quad \phi_{HaI_2/2HaI^-} > \phi_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}$$

$$\underset{1.36}{\phi_{Cl_2/2Cl^-}} > \underset{0,77}{\phi_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}} \qquad \underset{0,53}{\phi_{I_2/2I^-}} < \underset{0,77}{\phi_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}}$$

$$Fe^{+2} + Cl_2 \rightarrow Fe^{+3} + 2Cl^- \qquad \cancel{Fe^{+2} + I_2 \rightarrow Fe^{+3} + 2I^-}$$

Равновесие
в окислительно-восстановительных реакциях

$$mOx_1 + nRed_2 = nOx_2 + mRed_1$$

$$m \mid \; Ox_1 + ne \rightleftharpoons Red_1$$

$$n \mid \; Red_2 - me \rightleftharpoons Ox_2$$

$$\kappa_{равн} = \frac{[Ox_2]^n [Red_1]^m}{[Ox_1]^m [Red_2]^n}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{равн.}$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot 2{,}303 \lg K$$

Расчет константы равновесия

$$K_{равн.} = e^{\frac{-\Delta G^{o}}{RT}}$$

Универсальная формула

$$K_{равн.} = 10^{17nE(ф)}$$

(ф - для полупары)

Для редокс-систем

Т – 298 К (25 ^{0}С)

Равновесие в окислительно-восстановительных реакциях наблюдается при условии: **E < 0.2 в**

Уравнение Нернста-Тюрина

$\phi_{ox/red} = f($ **Природа реагирующих в-в** | **Темпера-тура** | **Концен-трация** $)$

298K

$$\phi = \phi^{o} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (B)$$

число электронов

число Фарадея (96490 кулонов)

$$\phi = \phi^{o} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Зависимость редокс-потенциала от pH среды

$$Ox + ne^- + mH^+ \square Red + m/2\ H_2O$$

$$\phi = \phi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[O_x]\,[H+]^m}{[Red]}$$

При [Ox] = [Red]

$$\phi = \phi^0 + \frac{0,059\ m}{n} \lg[H^+]$$

$$\boxed{\phi = \phi^0 - \frac{0,059\ m}{n} pH}$$

Потенциалы наиболее распространенных электродов

Водородный электрод

$$\phi = -0{,}059\ pH$$

Металлический электрод

$$\phi = \phi^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg[Me^{+n}]$$

Диапазон величин $\phi^{0'}$ биологических систем

$\phi^{0'}$ – стандартный редокс-потенциал при биологическом значении pH (7)

$$\overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$$

ox red

Восстановительный процесс:

$$H_2O(ox) + Red \rightarrow H_2 + Ox$$

Эта реакция не должна идти. Для этого:

$$\phi^0_{Ox/Red} > \phi^0_{2H^+/H_2}$$

$$\phi^{0'} = -0{,}059pH = -0{,}059 \times 7 = -0{,}41 \text{ В}$$

$$\phi^{0'}_{Ox/Red} > -0{,}41 \text{ В}$$

Окислительный процесс:

$$H_2O(red) + Ox \rightarrow O_2 + Red$$

Эта реакция не должна идти. Для этого:

$$\phi^0_{Ox/Red} < \phi^0_{O2/H2O}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow H_2O + H_2O$$

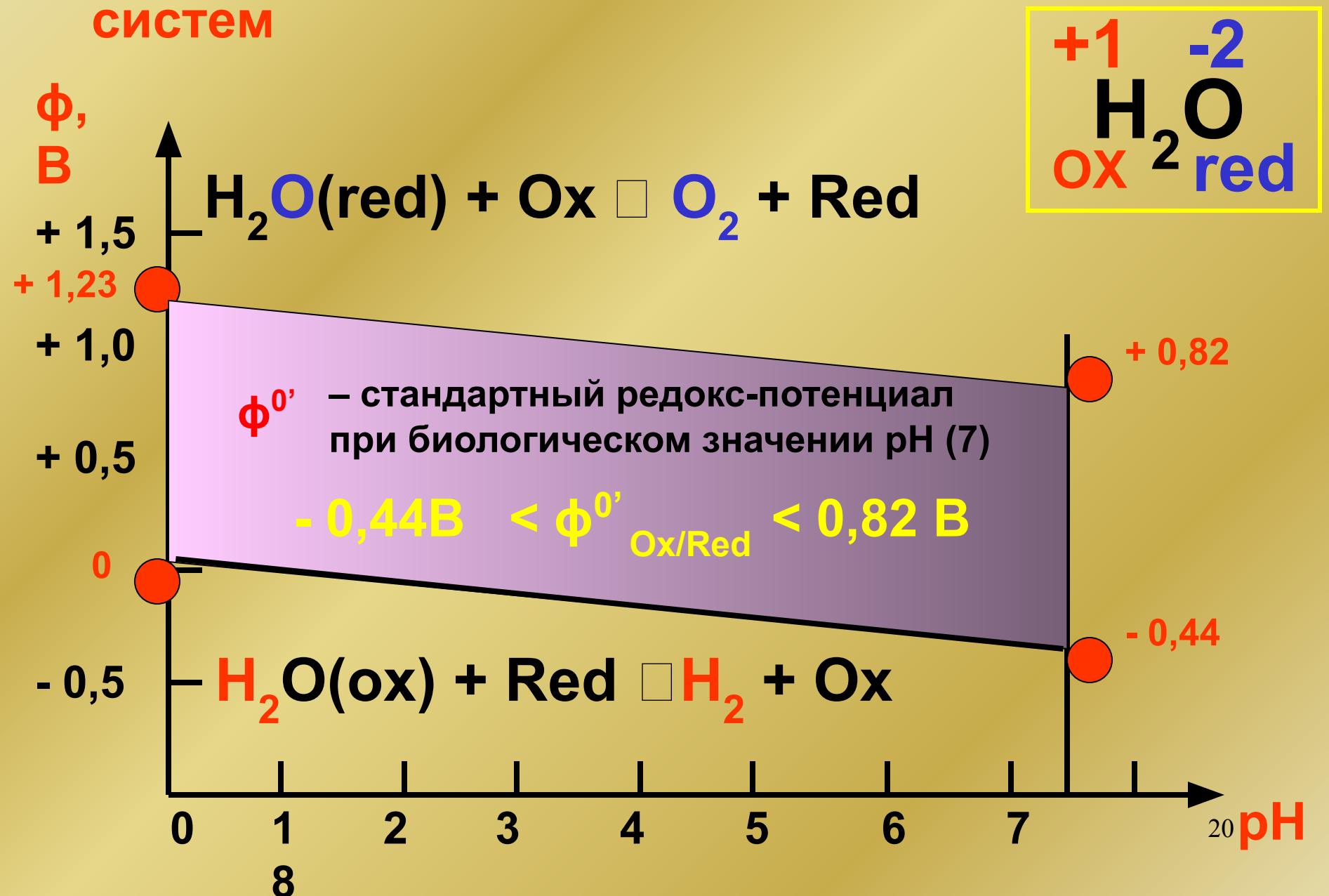
$$\varphi = \varphi^o + \frac{0,059}{4} lg \frac{[O_2][H^+]^4}{[H_2O]^2}$$

$\phi^0_{O2/H2O}$ = 1,24- 0,059×7 = 0,83 В

Диапазон приемлемых потенциалов биосистем:

$$-0,41В < \phi^0_{Ox/Red} < 0,83 В$$

Диапазон величин $\phi^{0'}$ биологических систем



Редокс-потенциалы дыхательной цепи

Дыхательная цепь митохондрий

Система	Полуреакция	φ', В
$НАД^+/НАДН_2$	$НАД^+ + H^+ + 2e \leftrightarrows НАДН$	-0.32
$ФАД/ФАДН_2$	$ФАД + 2H^+ + 2e \leftrightarrows ФАДН_2$	-0.30
$KoQ/KoQH_2$	$KoQ + 2H^+ + 2e \leftrightarrows KoQH_2$	-0.04
цитохром b	$Fe^{2+} + e \leftrightarrows Fe^{3+}$	+0.07
цитохром c_1		+0.23
цитохром c		+0.25
цитохромоксидаза	$Cu^{2+} + e \leftrightarrows Cu^{1+}$	+0.55
O_2/H_2O	$O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrows 2H_2O$	+0.82

Перенос электронов

Дыхание