

Кафедра химии

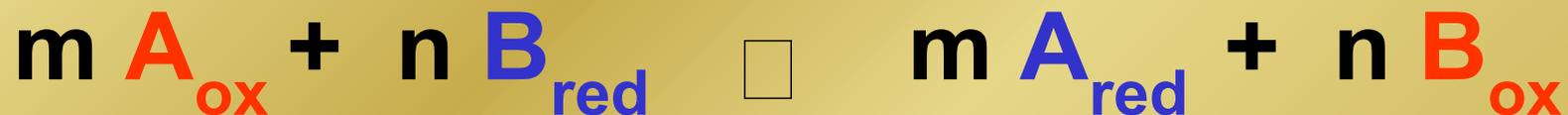


Тема лекции:

Равновесие с переносом электронов

СХЕМА

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ



A_{ox} (B_{ox}) — окисленная форма вещества A (B)

A_{red} (B_{red}) — восстановленная форма вещества A (B)

Направление

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

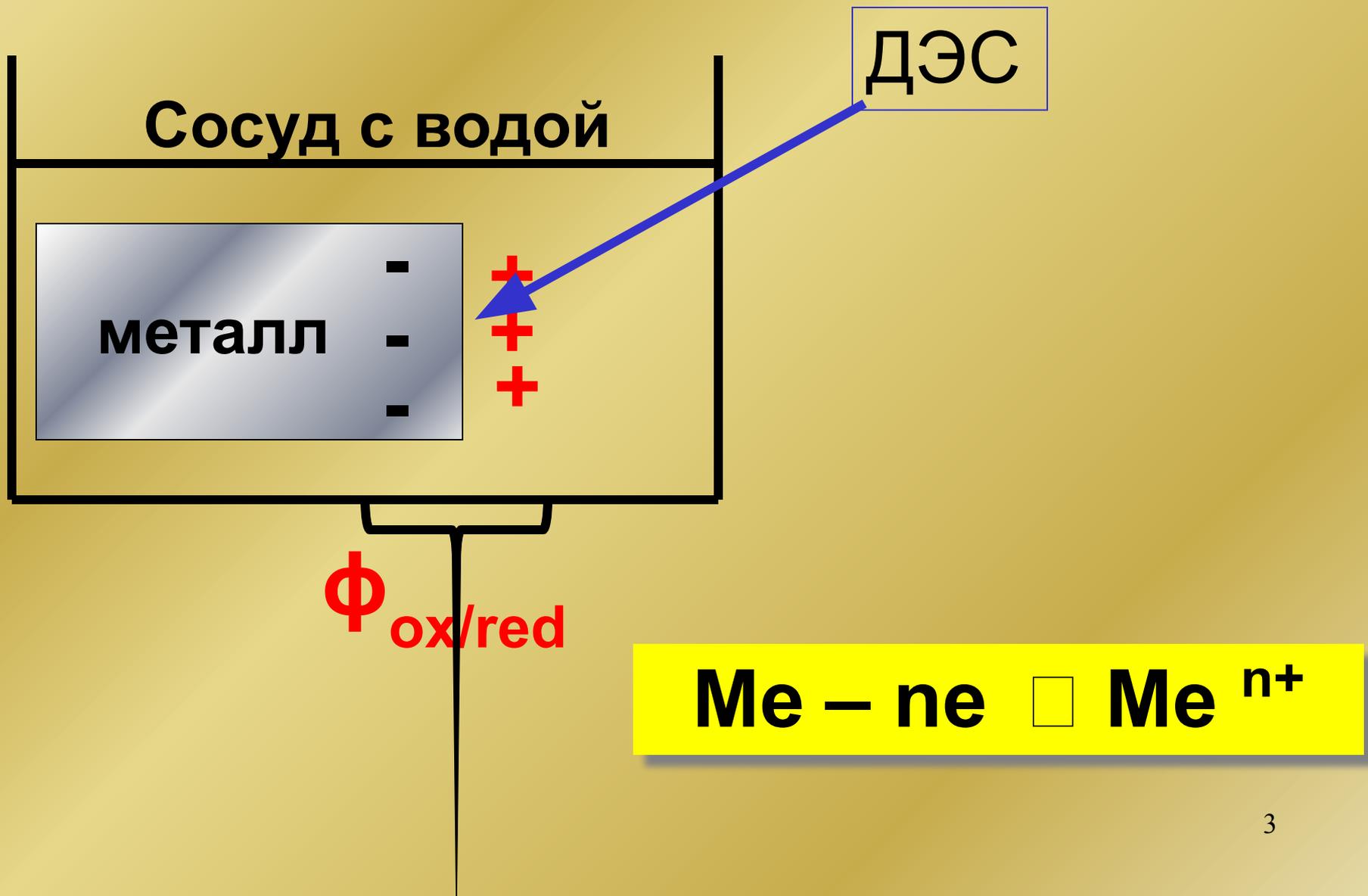
1. $\Delta G < 0$ универсальный критерий

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

$\phi_{\text{ox/re}}$

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ
(ЭЛЕКТРОДНЫЙ, РЕДОКС) ПОТЕНЦИАЛ

Образование редокс-потенциала

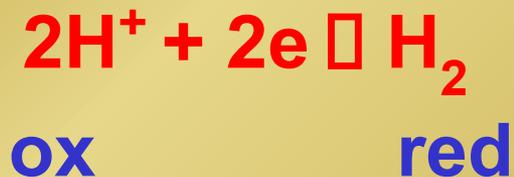
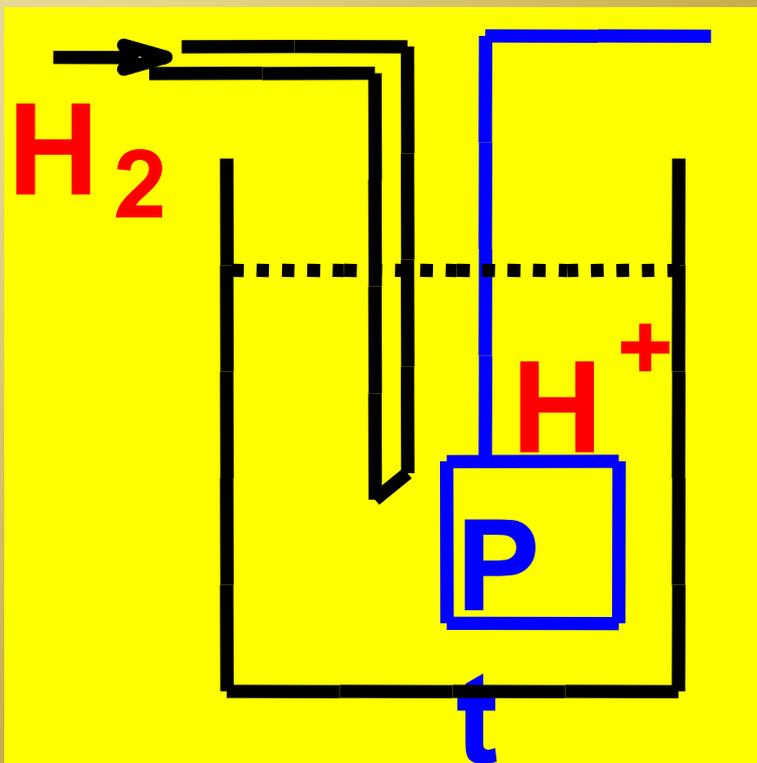


Электродный потенциал $\phi_{\text{ox/red}}$ –
разность электростатических
потенциалов между электродом и
находящимся с ним в контакте
электролитом.

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



Определение относительной величины электродного потенциала



$p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм (101,3 кПа)}$,
 $a(\text{H}^+) = 1\text{M}$.

$[\text{A}_{\text{ox}}] = [\text{A}_{\text{red}}] = 1\text{M}$

$T = 298\text{K}$

Схема записи: $\text{H}_2(\text{Pt}) | 2\text{H}^+$

$$\phi^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$$

ДЭС, $\phi_{\text{ox/red}}$

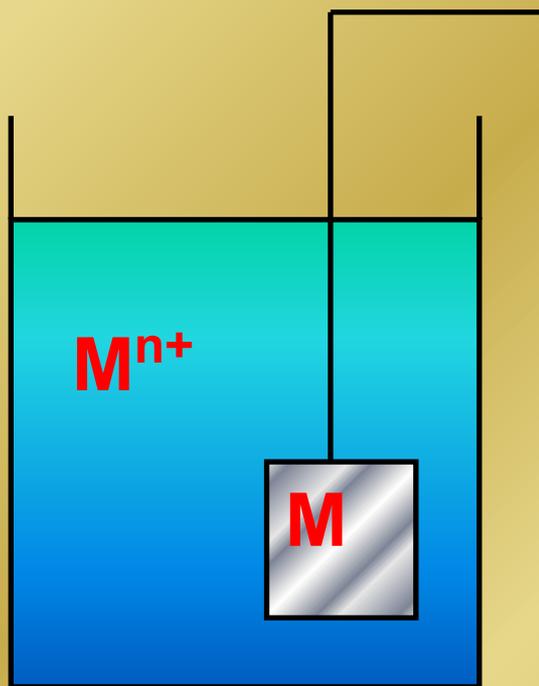
Металлический электрод



Схема записи: $\text{Me} | \text{Me}^{n+}$

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

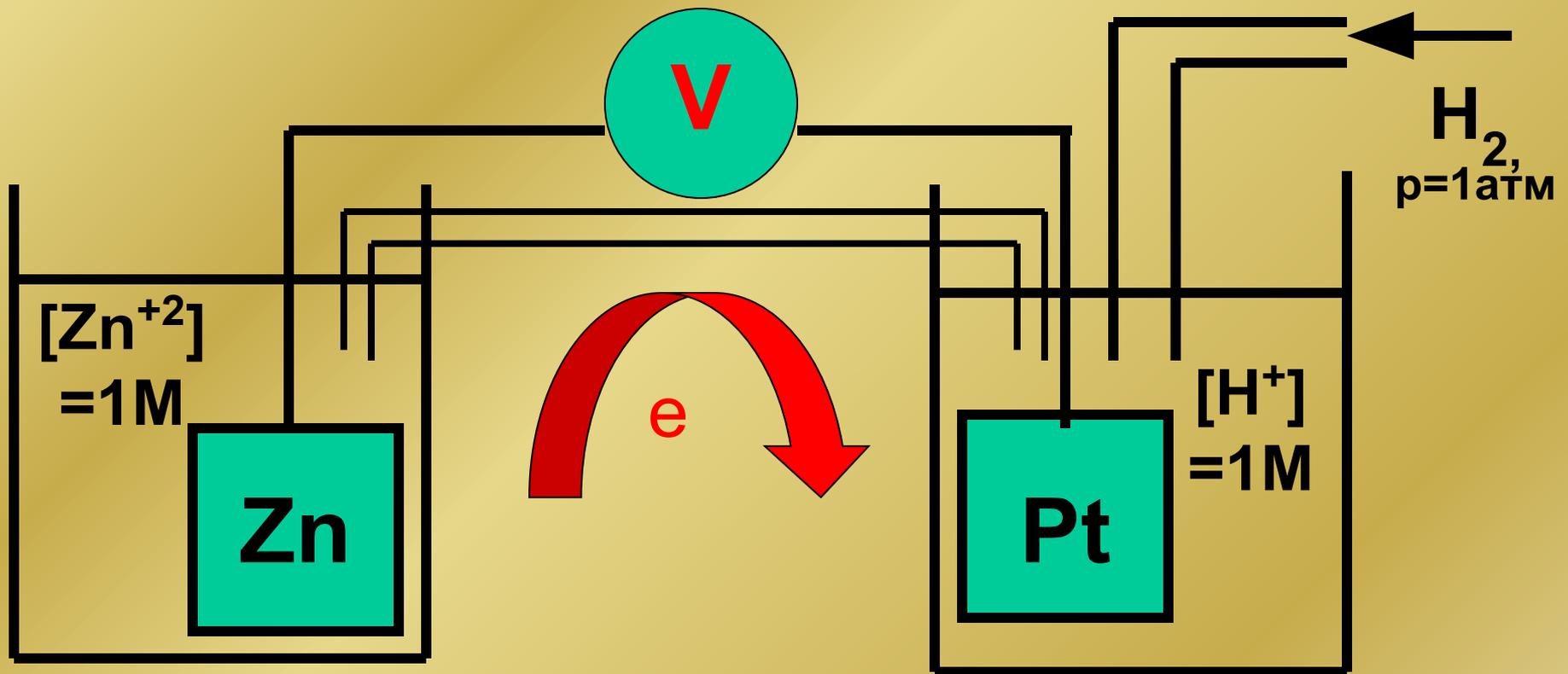
$$T = 298\text{K}.$$



Задача:

Определить ϕ^0 цинкового электрода в стандартных условиях.

Водородно-цинковый гальванический элемент



анод

Процесс окисления



катод

Процесс восстановления

Схема записи цепи:



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



$$E(\text{опыт}) = 0,76\text{В} = \phi^+_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} - \phi^-_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}$$

$$\phi^0_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0,76\text{В}$$

Относительные значения редокс-потенциалов

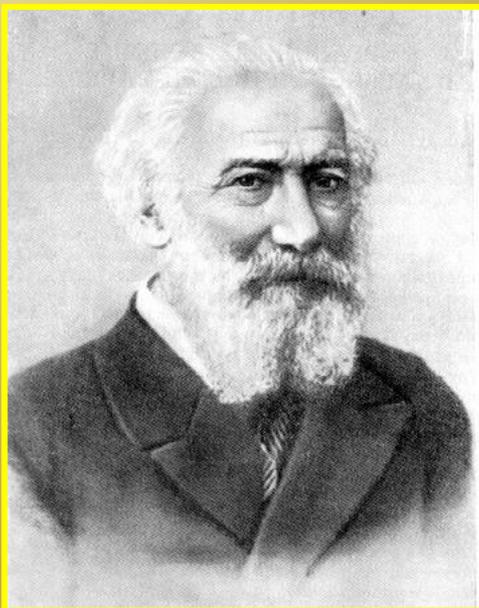


OX	+ne	RED	$\phi^0, \text{В}$
Zn^{+2}	2	Zn	- 0,76
2H^+	2	H_2	0
Cu^{+2}	2	Cu	0,34

OX ↓

↑ RED

Ряд напряжений металлов

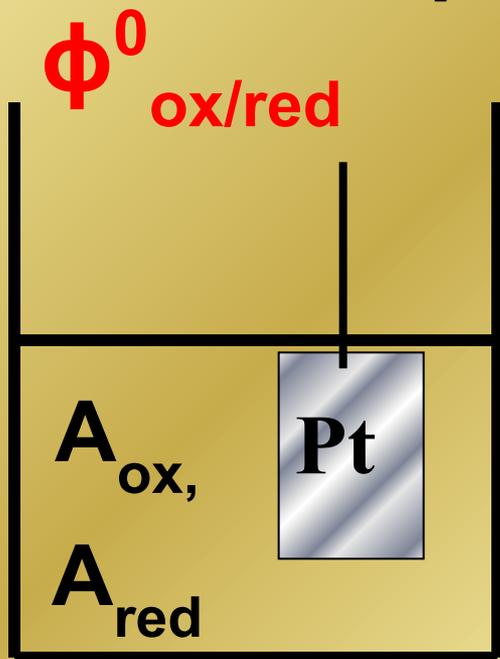


M / M^{n+}	$\varphi^{\circ}, \text{В}$	M / M^{n+}	$\varphi^{\circ}, \text{В}$
$\text{Li} / \text{Li}^{+}$	-3.00	$\text{Ni} / \text{Ni}^{2+}$	-0.25
K / K^{+}	-2.92	$\text{Sn} / \text{Sn}^{2+}$	-0.14
$\text{Na} / \text{Na}^{+}$	-2.71	$\text{Pb} / \text{Pb}^{2+}$	-0.13
$\text{Ca} / \text{Ca}^{2+}$	-2.37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

Бекетов Н.Н. (1827-1911)

Окислительно-восстановительные электроды

Пример: $\text{Fe}^{+3}(\text{ox})$ и $\text{Fe}^{+2}(\text{red})$

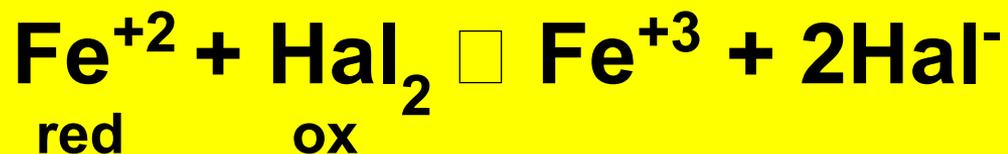


Pt | Fe^{+3} , Fe^{+2}

OX	+ne ⁻	RED	ϕ^0 , В
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} ?



Процесс идет самопроизвольно, если:

$$\phi_{\text{ox}} - \phi_{\text{red}} > 0 \quad \text{т.е.} \quad \phi_{\text{Hal}_2/2\text{Hal}^-} > \phi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}$$

$$\phi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} > \phi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}$$

1.36 0,77

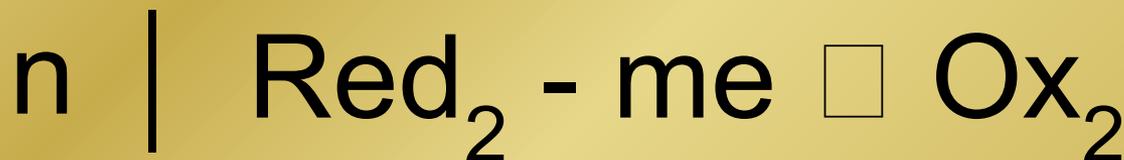
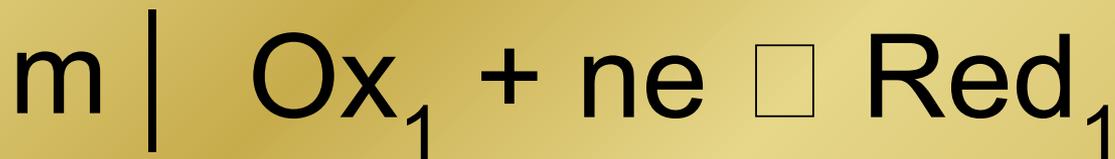
$$\phi_{\text{I}_2/2\text{I}^-} < \phi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}$$

0,53 0,77



Равновесие

В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Ox}_2]^n [\text{Red}_1]^m}{[\text{Ox}_1]^m [\text{Red}_2]^n}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln$$

$$K_{\text{равн.}} \Delta G^0 = -RT \cdot 2,303 \lg$$

K

Расчет константы равновесия

$$K_{\text{равн.}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

Универсальная формула

$$K_{\text{равн.}} = 10^{17nE(\phi)}$$

(ϕ - для полупары)

Для редокс-систем

$T - 298 \text{ K (} 25 \text{ } ^\circ\text{C)}$

Равновесие в окислительно-восстановительных реакциях наблюдается при условии:

$$E < 0.2 \text{ В}$$

Уравнение Нернста-Тюринга

$$\Phi_{\text{ox/red}} = f \left(\begin{array}{|c|} \hline \text{Природа} \\ \text{реагирующих} \\ \text{В-В} \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \text{Темпера-} \\ \text{-тура} \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \text{Концен-} \\ \text{трация} \\ \hline \end{array} \right)$$

$$\Phi = \Phi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (\text{В})$$

↓ (from Nature of reactants)
 298K (from Temperature)
 ↓ (from Concentration)
 число электронов → n
 число Фарадея (96490 кулонов) → F

$$\Phi = \Phi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{O}]}{[\text{Red}]}$$

Зависимость редокс-потенциала от рН среды



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

При $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$

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

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

Потенциалы наиболее распространенных электродов

Водородный электрод

$$\phi = - 0,059 \text{ рН}$$

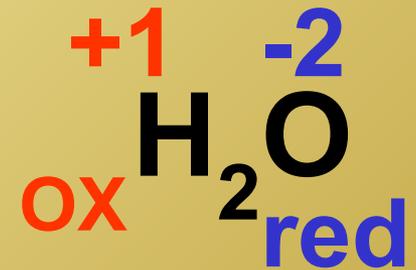
Металлический электрод

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

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

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

Восстановительный процесс:



Эта реакция не должна идти. Для этого:

$$\phi^{0'}_{\text{Ox/Red}} > \phi^{0'}_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$$

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

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

В

Окислительный процесс:



Эта реакция не должна идти. Для этого:

$$\phi^0_{\text{Ox/Red}} < \phi^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$$



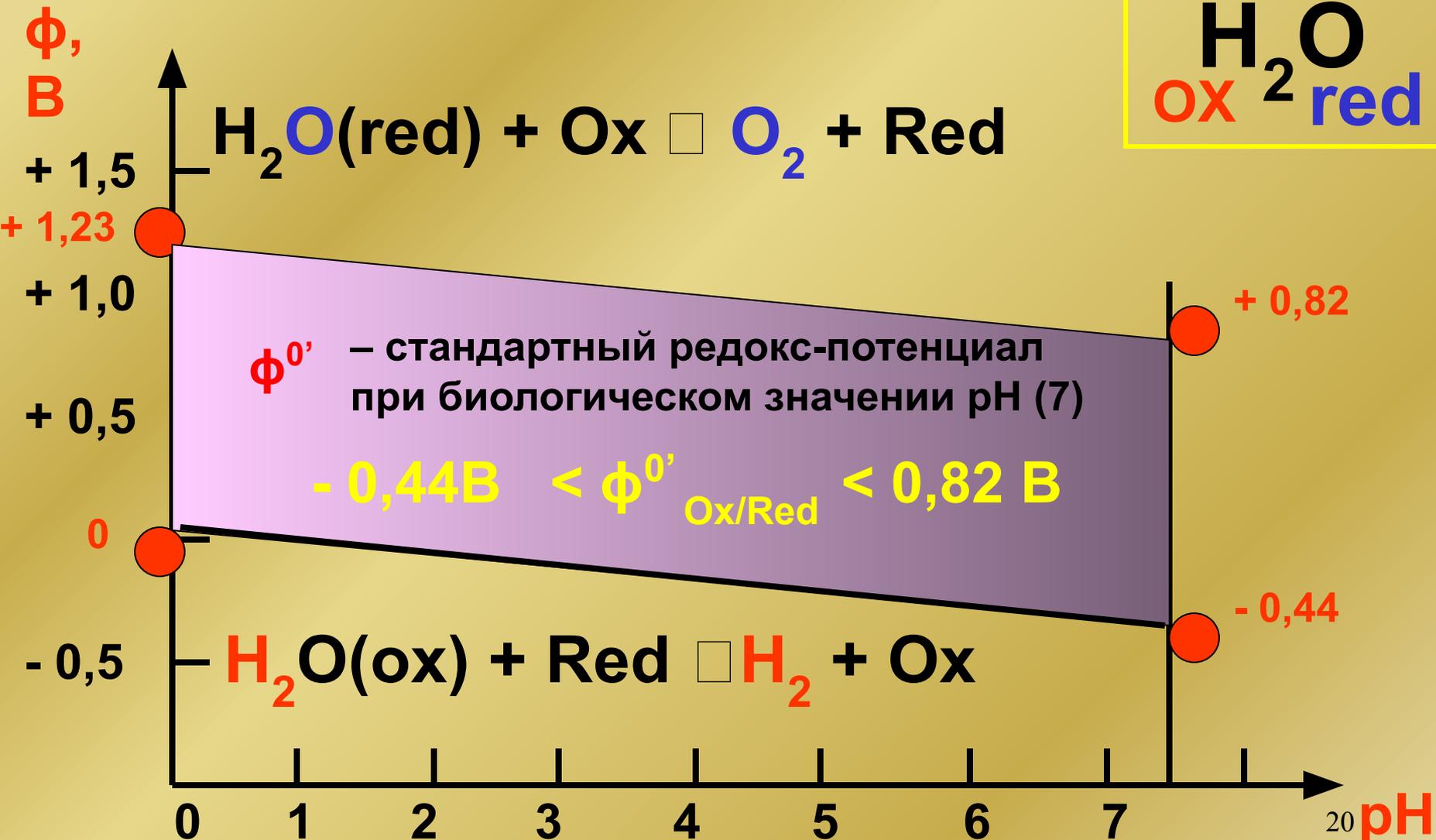
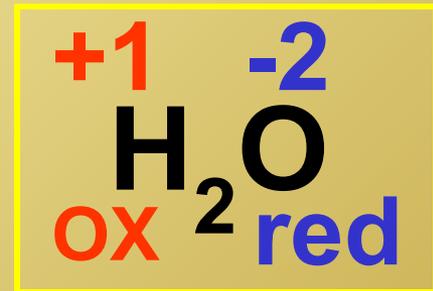
$$\phi = \phi^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{[\text{O}_2][\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$\begin{aligned} \phi^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} & 1,24 - 0,059 \times 7 = 0,83 \\ = & \text{В} \end{aligned}$$

Диапазон приемлемых потенциалов биосистем:

$$-0,41\text{В} < \phi^0_{\text{Ox/Red}} < 0,83\text{В}$$

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



Редокс-потенциалы дыхательной цепи

Дыхательная цепь митохондрий

Система	Полуреакция	ϕ' , В
НАД ⁺ /НАДН ₂	НАД ⁺ + Н ⁺ + 2e ⇌ НАДН	-0.32
ФАД/ФАДН ₂	ФАД + 2Н ⁺ + 2e ⇌ ФАДН ₂	-0.30
КоQ/КоQH ₂	КоQ + 2Н ⁺ + 2e ⇌ КоQH ₂	-0.04
цитохром b		+0.07
цитохром c ₁	Fe ²⁺ + e ⇌ Fe ³⁺	+0.23
цитохром c		+0.25
цитохромоксидаза	Cu ²⁺ + e ⇌ Cu ¹⁺	+0.55
O ₂ /H ₂ O	O ₂ + 4Н ⁺ + 4e ⇌ 2H ₂ O	+0.82

Перенос электронов

Дыхание