

# Кафедра химии



Тема лекции:

**Равновесие с переносом электронов**

# СХЕМА

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ



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

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

## Направление

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

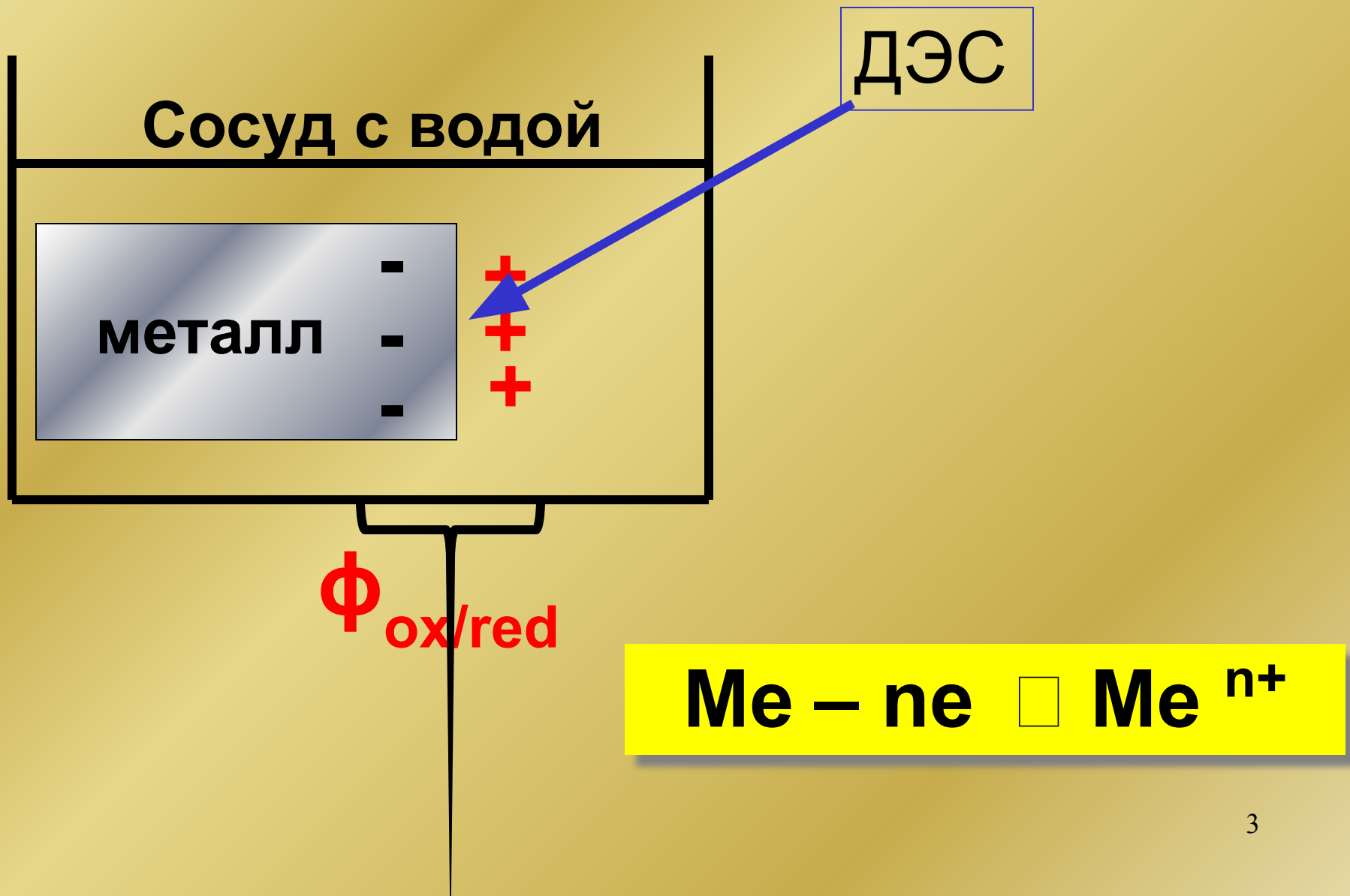
1.  $\Delta G < 0$       универсальный критерий

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

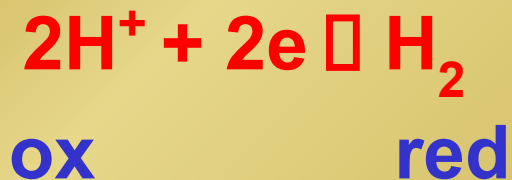
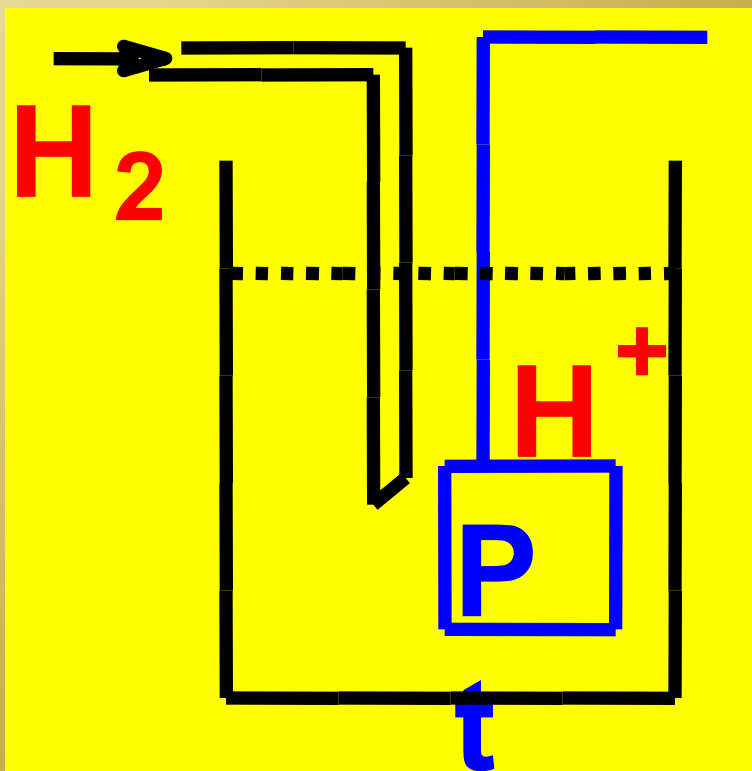


Электродный потенциал  $\phi_{\text{ox/red}}$  –  
разность электростатических  
потенциалов между электродом и  
находящимся с ним в контакте  
электролитом.

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



# Определение относительной величины электродного потенциала



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

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

$T = 298\text{K}$

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

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

ДЭС,  $\phi_{\text{ox/red}}$

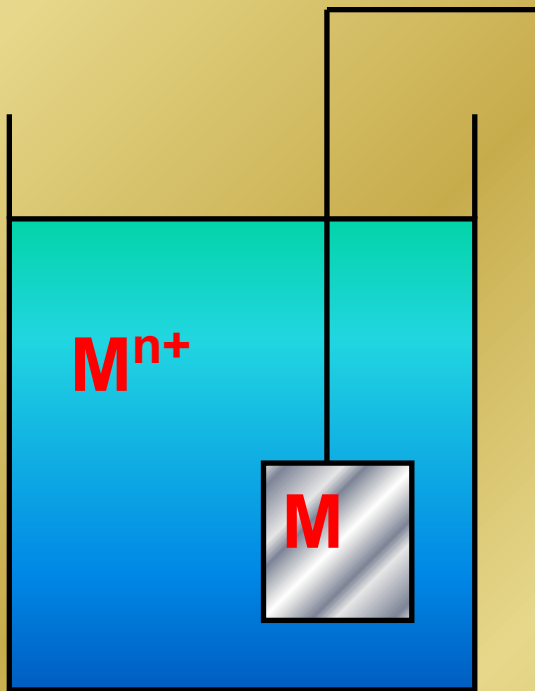
# Металлический электрод



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

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

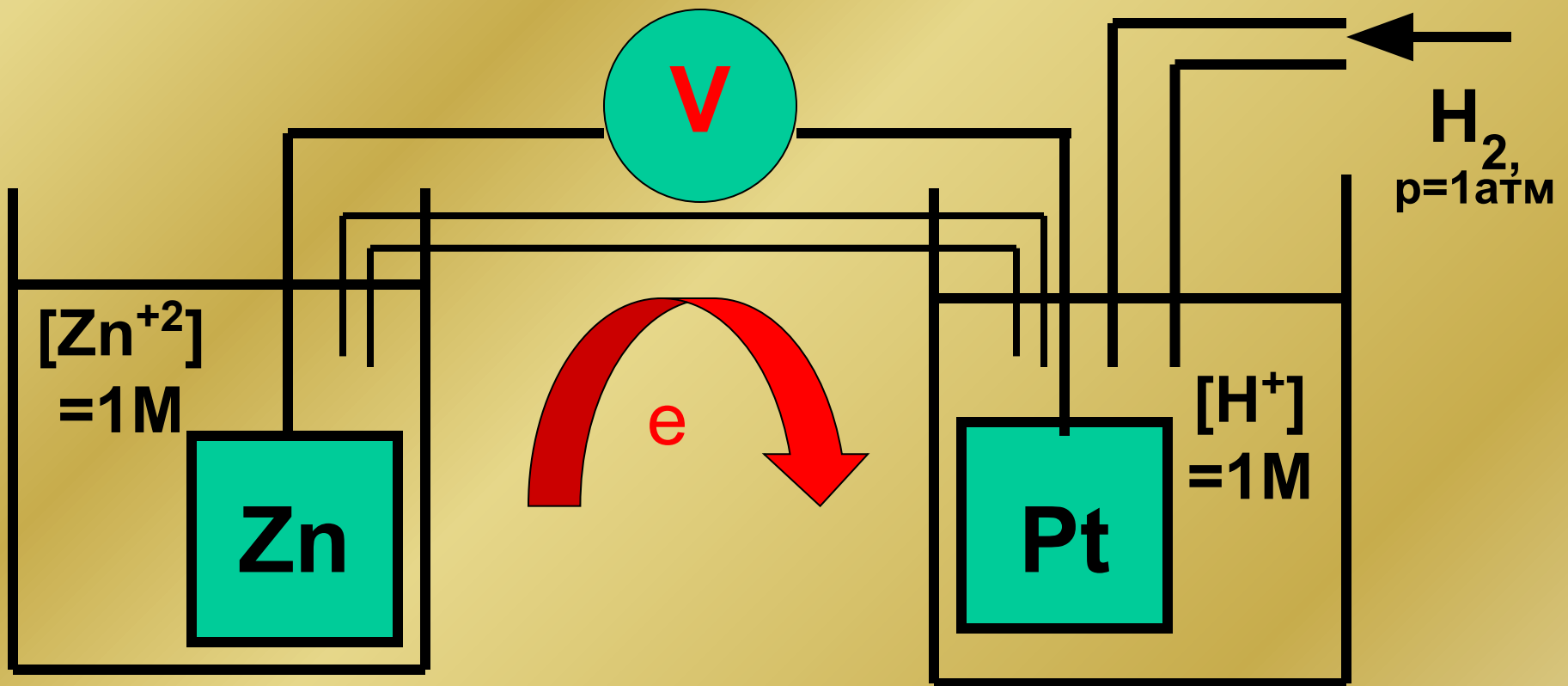
$$T = 298\text{K}.$$



**Задача:**

Определить  $\phi^0$  цинкового электрода в стандартных условиях.

# Водородно-цинковый гальванический элемент



анод

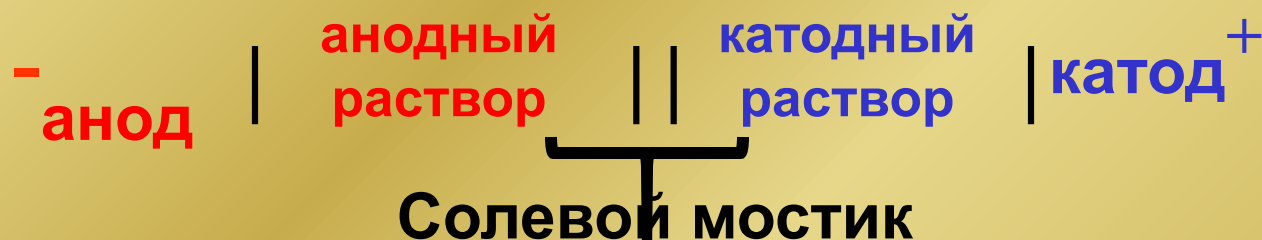
Процесс окисления



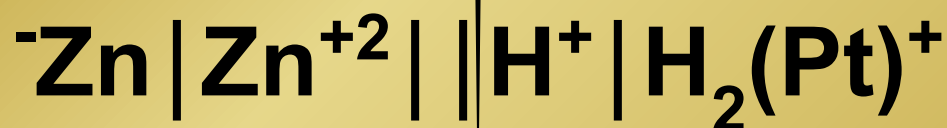
катод

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

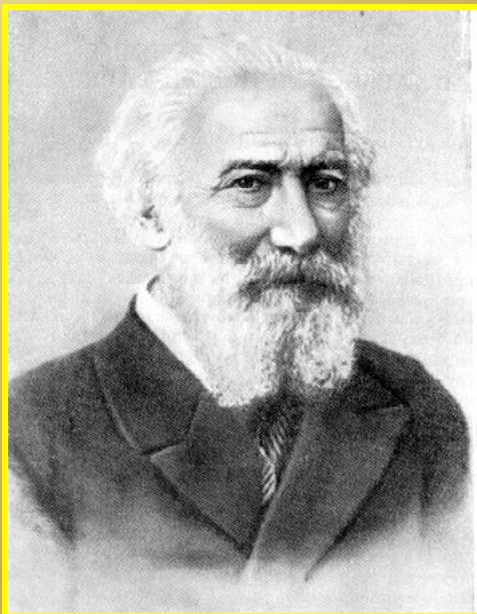


OX	+ne	RED	$\phi^0, \text{В}$
$\text{Zn}^{+2}$	2	Zn	- 0,76
$2\text{H}^+$	2	$\text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{+2}$	2	Cu	0,34

OX ↓

↑ RED

# Ряд напряжений металлов

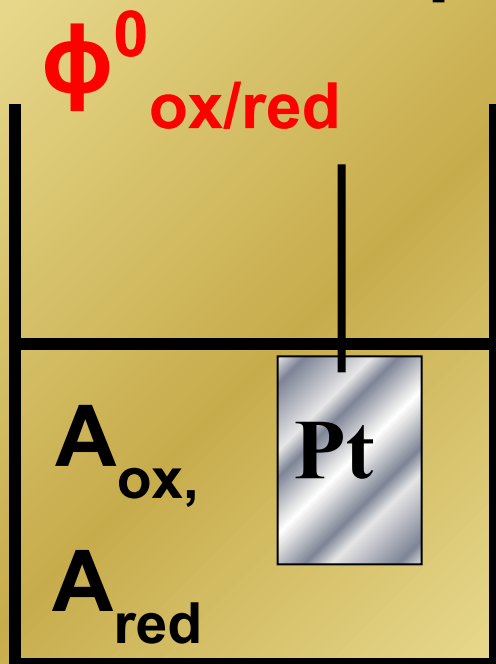


$M / M^{n+}$	$\varphi^{\circ}, \text{В}$	$M / M^{n+}$	$\varphi^{\circ}, \text{В}$
$\text{Li} / \text{Li}^{+}$	-3.00	$\text{Ni} / \text{Ni}^{2+}$	-0.25
$\text{K} / \text{K}^{+}$	-2.92	$\text{Sn} / \text{Sn}^{2+}$	-0.14
$\text{Na} / \text{Na}^{+}$	-2.71	$\text{Pb} / \text{Pb}^{2+}$	-0.13
$\text{Ca} / \text{Ca}^{2+}$	-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  $\text{Fe}^{+2}(\text{red})$

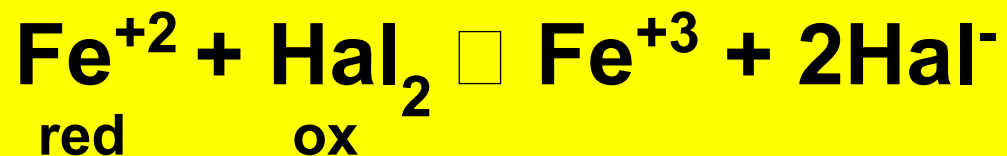


$\text{Pt} \mid \text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$

OX	+ne <sup>-</sup>	RED	$\phi^0, \text{В}$
$\text{Cl}_2$	$2e^-$	$2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Fe}^{+3}$	$e^-$	$\text{Fe}^{+2}$	0,77
$\text{I}_2$	$2e^-$	$2\text{I}^-$	0,53

## Задача:

Действием какого галогена ( $\text{Cl}_2$  или  $\text{I}_2$ ) можно окислить  $\text{Fe}^{+2}$  до  $\text{Fe}^{+3}$ ?



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

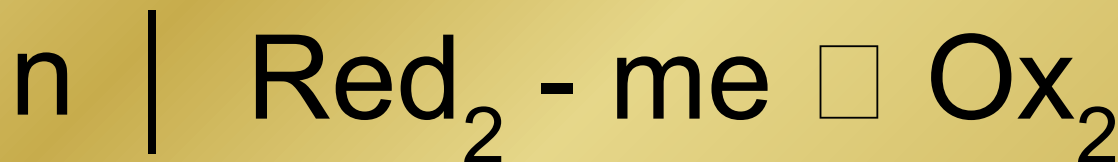
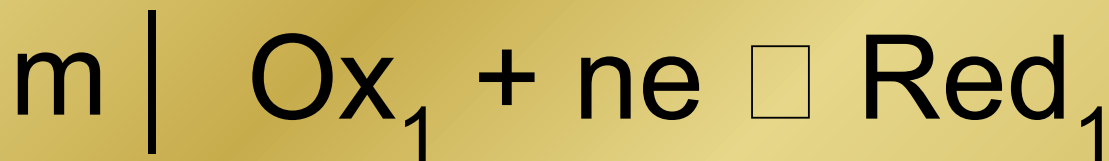
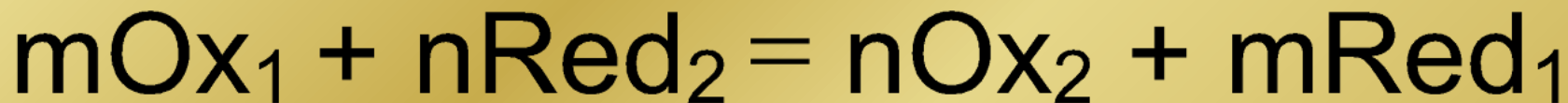
$$\phi_{\text{I}_2/2\text{I}^-} < \phi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}$$

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

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

( $\phi$  - 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 "Природа реагирующих В-В")  
 298K (from "Темпера-тура")  
 (from "Концен-трация")  
 ← nF (число электронов)  
 ↑ (число Фарадея (96490 кулонов))

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

# 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

$$\phi = - 0,059 \text{ рН}$$

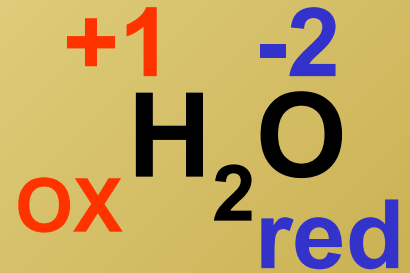
## Металлический электрод

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

# 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:

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



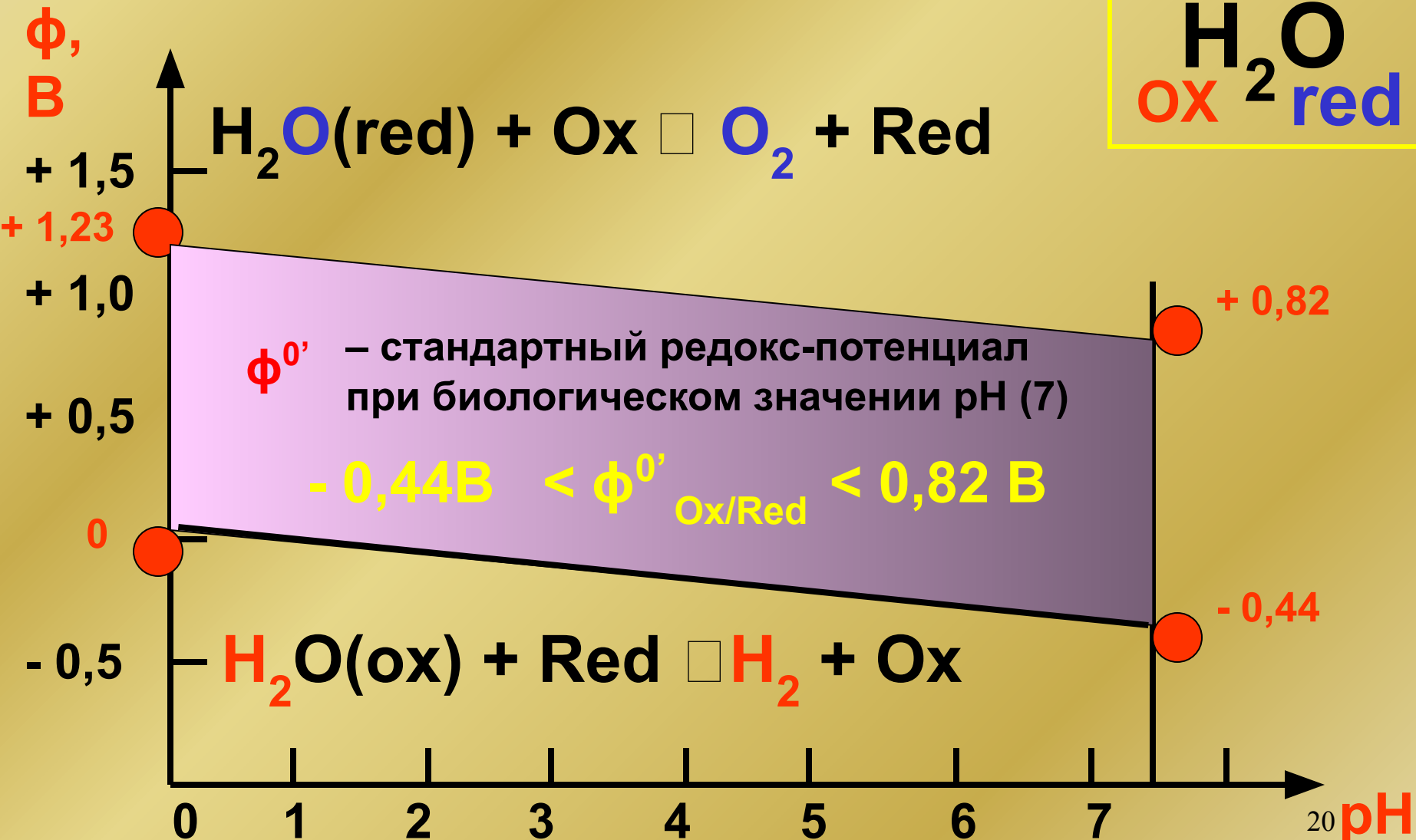
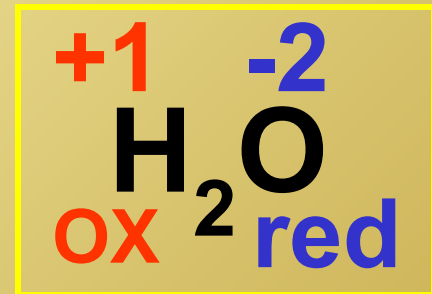
$$\phi = \phi^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{[\text{O}_2][\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

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

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	$\phi'$ , В
НАД <sup>+</sup> /НАДН <sub>2</sub>	НАД <sup>+</sup> + Н <sup>+</sup> + 2e ⇌ НАДН	-0.32
ФАД/ФАДН <sub>2</sub>	ФАД + 2Н <sup>+</sup> + 2e ⇌ ФАДН <sub>2</sub>	-0.30
КоQ/КоQH <sub>2</sub>	КоQ + 2Н <sup>+</sup> + 2e ⇌ КоQH <sub>2</sub>	-0.04
цитохром b		+0.07
цитохром c <sub>1</sub>	Fe <sup>2+</sup> + e ⇌ Fe <sup>3+</sup>	+0.23
цитохром c		+0.25
цитохромоксидаза	Cu <sup>2+</sup> + e ⇌ Cu <sup>1+</sup>	+0.55
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> + 4Н <sup>+</sup> + 4e ⇌ 2H <sub>2</sub> O	+0.82

Перенос электронов

Дыхание