

Лекция № 20

**Тема: *Окислительно-восстановительные
равновесия в аналитической химии***

План лекции:

1. Использование ОВР в аналитической химии.
2. Типы ОВР.
3. Количественное описание ОВР.
4. Константа равновесия ОВР.
5. Устойчивость водных растворов окислителей и восстановителей.

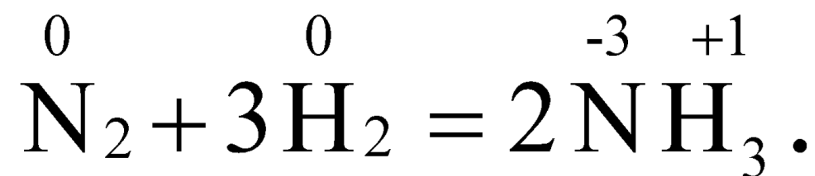
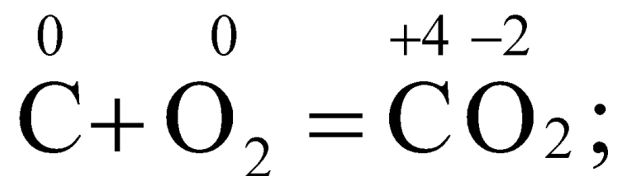
Использование ОВР в аналитической химии

- При пробоподготовке для перевода в раствор пробы.
- Для разделения смеси ионов.
- Для маскирования.
- Для проведения реакций обнаружения катионов и анионов в качественном химическом анализе.
- В титриметрическом анализе.
- В электрохимических методах анализа.

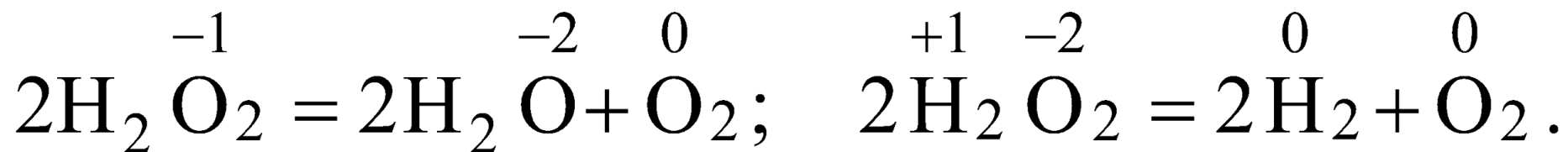
Например, *при гипоксии* (состояние кислородного голодания) происходит замедление транспорта H^+ и e^- в дыхательной цепи и накопление восстановленных форм соединений. Этот сдвиг сопровождается снижением ОВ потенциала (ОВП) ткани и по мере углубления *ишемии* (местное малокровие, недостаточное содержание крови в органе или ткани) ОВП снижается. Это связано как с угнетением процессов окисления вследствие недостатка кислорода и нарушения каталитической способности окислительно-восстановительных ферментов, так и с активацией процессов восстановления в ходе гликолиза.

Типы ОВР

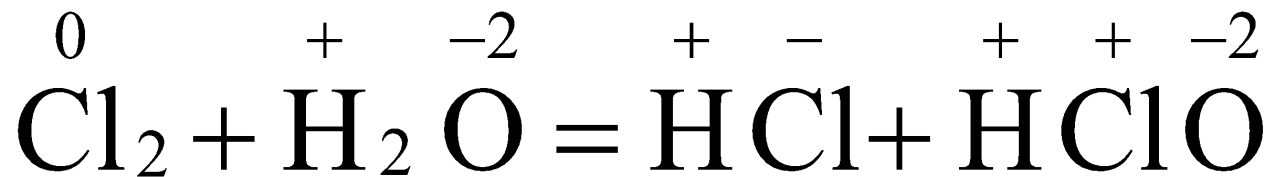
1. Межмолекулярные – изменяются степени окисления (С.О.) атомов элементов, входящих в состав разных веществ:



2. *Внутримолекулярные* – окислитель и восстановитель - атомы одной молекулы:



3. Самоокисления – самовосстановления
(диспропорционирования) – один и тот же
элемент повышает и понижает С.О.



Cl_2 - является окислителем и восстановителем.

Количественное описание ОВР

Например, чем сильнее основание, тем больше его сродство в протону. Также и сильный окислитель обладает большим сродством к электрону.

Например, в кислотно-основных реакциях участвует растворитель (вода), отдавая и принимая протон, а в ОВР вода тоже может терять или присоединять электрон.

Например, для проведения кислотно-основных реакций необходимы как кислота, так и основание, а в ОВР — и окислитель и восстановитель.

Рассматривая ОВ пару в целом, можно записать схематичное уравнение реакции:



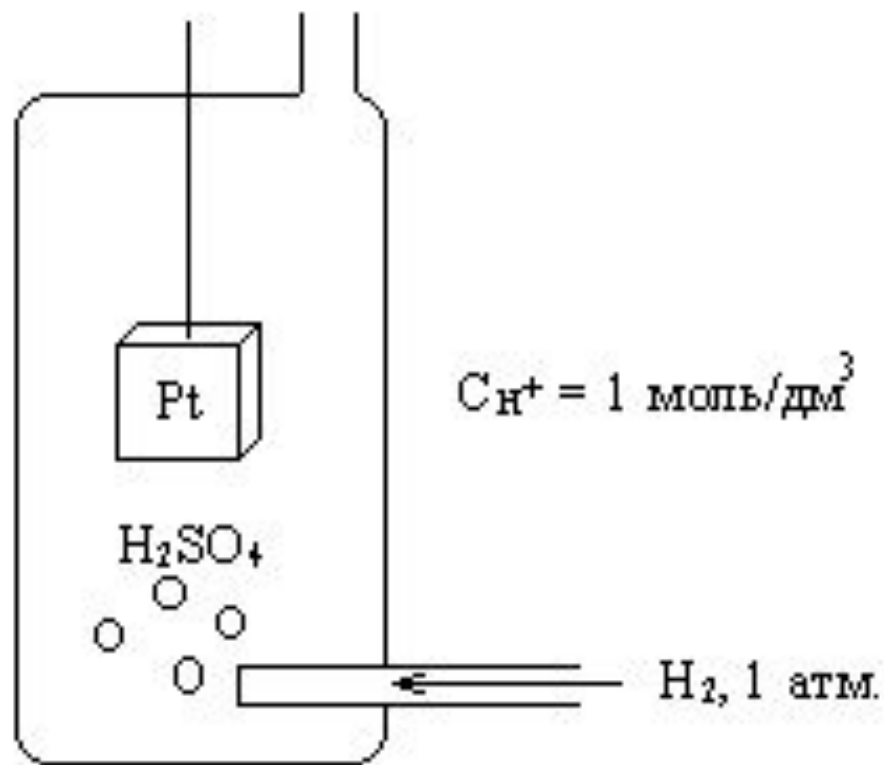
Равновесие в растворе можно описать с помощью равновесного потенциала, который зависит от состава раствора по уравнению Нернста:

$$E = E^0_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

При температуре 298 К уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^0_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(Ox)}{a(Red)}$$

Непосредственно измерить электродный потенциал сложно, поэтому все электродные потенциалы сравнивают с каким-либо одним («электродом сравнения»). В качестве такого электрода используют обычно так называемый водородный электрод



В уравнении Нернста можно использовать вместо активностей ионов их концентрации, но тогда необходимо знать коэффициенты активностей ионов:

$$E = E^0_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox] \cdot \gamma(Ox)}{[Red] \cdot \gamma(Red)}$$

На силу окислителя и восстановителя могут влиять:

- ✓ значение рН,
- ✓ реакции осаждения
- ✓ реакции комплексообразования.

Тогда свойства редокс-пары будут описываться реальным потенциалом.

Для расчета реального потенциала полуреакций, получаемых сочетанием

ОВР и реакций осаждения, используются формулы:

- если окисленная форма представляет собой малорастворимое соединение:

$$E_{Ox_A / Red} = E_{Ox / Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \Pi P_{Ox_A}$$

- если восстановленная форма представляет собой малорастворимое соединение:

$$E_{Ox/RedA} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\Pi P_{RedA}}$$

Сочетание ОВР и реакций комплексообразования

- если окисленная форма связана в комплекс:

$$E_{OxL/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_n}$$

- если восстановленная форма связана в комплекс:

$$E_{Ox/RedL} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \beta_n$$

· если обе формы связаны в комплекс:

$$E_{OxLn / RedLp} = E_{Ox / Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\beta_p}{\beta_n}$$

Сочетание ОВР и реакций протонирования

- если протонируется окисленная форма:

$$E_{HOx / Red} = E_{Ox / Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_{HOx}^a$$

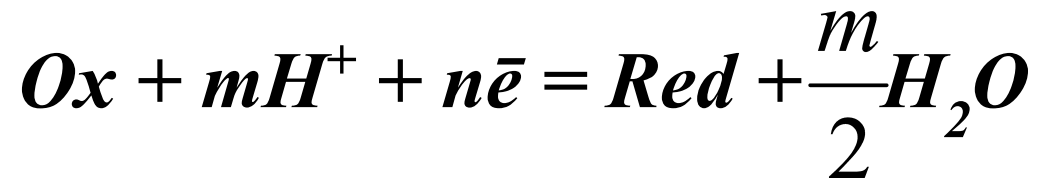
- если протонируется восстановленная форма:

$$E_{Ox/HRed} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K_{HRed}^a}$$

- если протонируются обе формы:

$$E_{HOx / HRed} = E_{Ox / Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_{HOx}^a}{K_{HRed}^a}$$

- если реакция протекает по следующему уравнению:

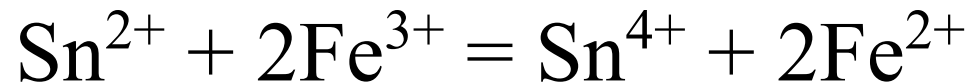


тогда

$$E = E^0_{\mathit{Ox}/\mathit{Red}} + \frac{0,059 \cdot m}{n} \lg[\mathit{H}^+] = E^0_{\mathit{Ox}/\mathit{Red}} - \frac{0,059 \cdot m}{n} \mathit{pH}$$

Константа равновесия ОВР

Расчет константы равновесия для реакции:



Константа равновесия рассчитывается:

$$K = \frac{[\text{Sn}^{4+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^2}$$

Выражения для реальных ОВ потенциалов каждой редокс-пары будут выглядеть следующим образом:

$$E(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

В условиях равновесия:

$$0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$= 0,77 + \frac{0,059}{2} \cdot 2 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} =$$

$$= 0,77 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2}$$

Проведя математические операции, получим:

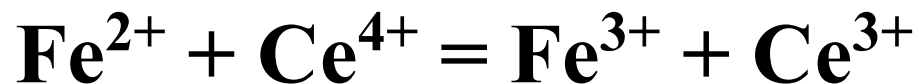
$$\lg \frac{[Sn^{4+}] \cdot [Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}] \cdot [Fe^{3+}]^2} = \frac{(0,77 - 0,15) \cdot 2}{0,059} \approx 21$$

$$\lg K \approx 21 \quad \Rightarrow \quad K = 10^{21}$$

Используя приведенное вычисление константы равновесия, получим для любого обратимого ОВ процесса при 20 °С следующее уравнение:

$$\lg K = \frac{(E^0_{Ox} - E^0_{Red}) \cdot n}{0,059}$$

Например, в цериметрии (окислитель Ce^{4+}):

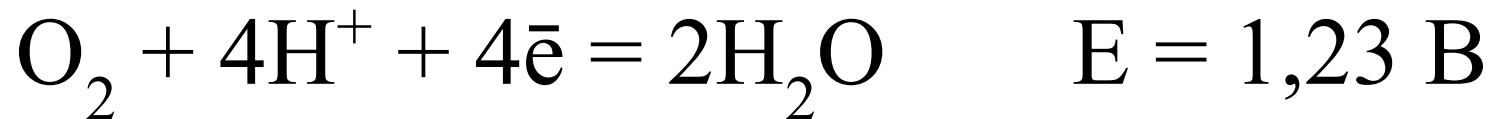


$$\lg K = \frac{(1,44 - 0,77) \cdot 1}{0,059} = 11,4$$

$$K = 10^{11,4} = 2,3 \cdot 10^{11}$$

Устойчивость водных растворов окислителей и восстановителей

Наибольшее практическое значение имеет полуреакция:



Термодинамические неустойчивыми являются водные растворы восстановителей с потенциалом $< 1,23 \text{ В}$ и окислителей с $E > 1,23 \text{ В}$.