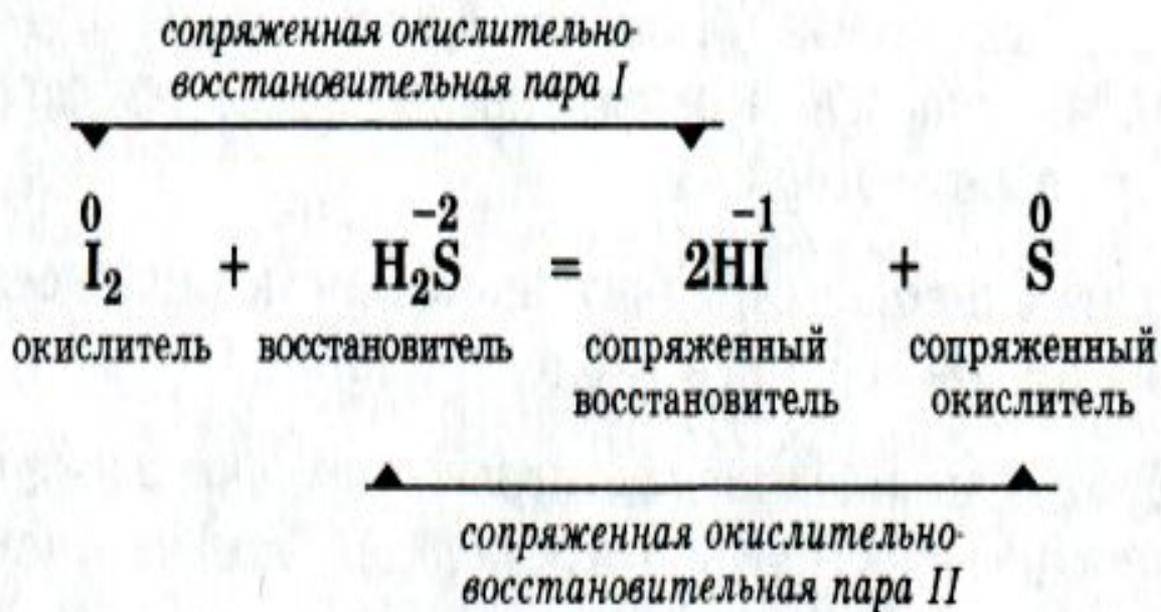


Окислительно – восстановительные реакции

Основные понятия

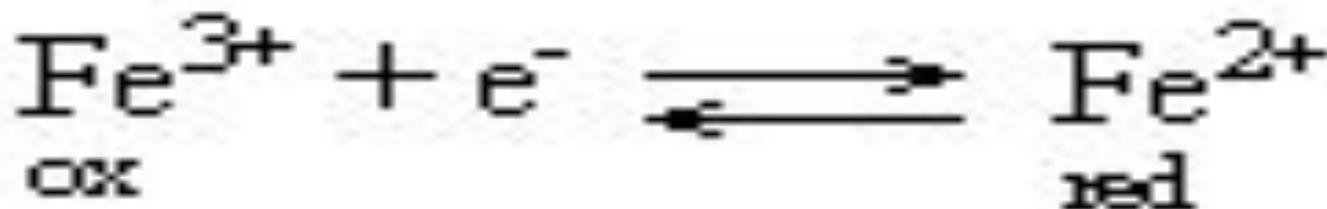


Основные понятия

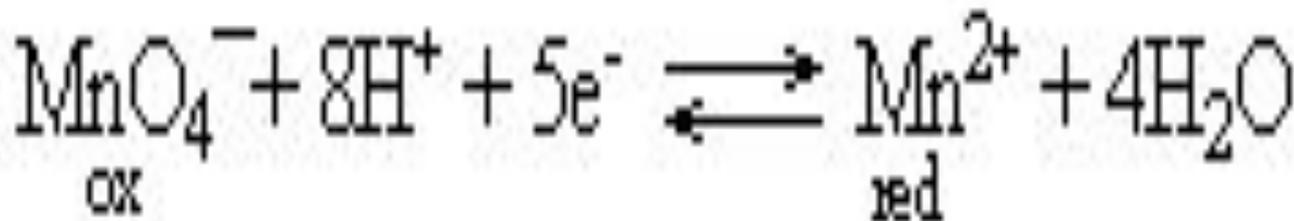


Основные понятия

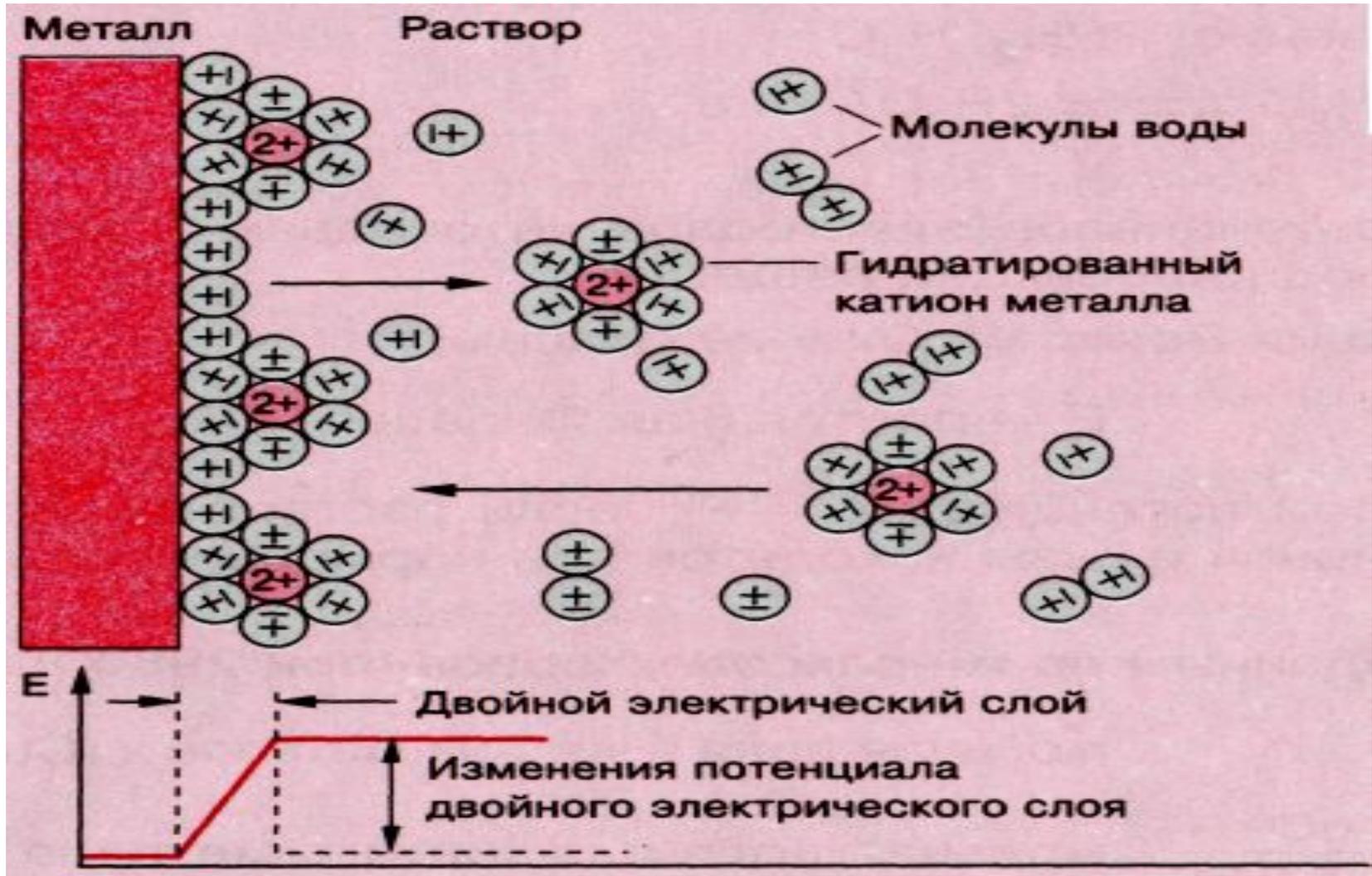
- между окисленной и восстановленной формой осуществляется только перенос электронов, то редокс систему относят к редокс системам первого типа



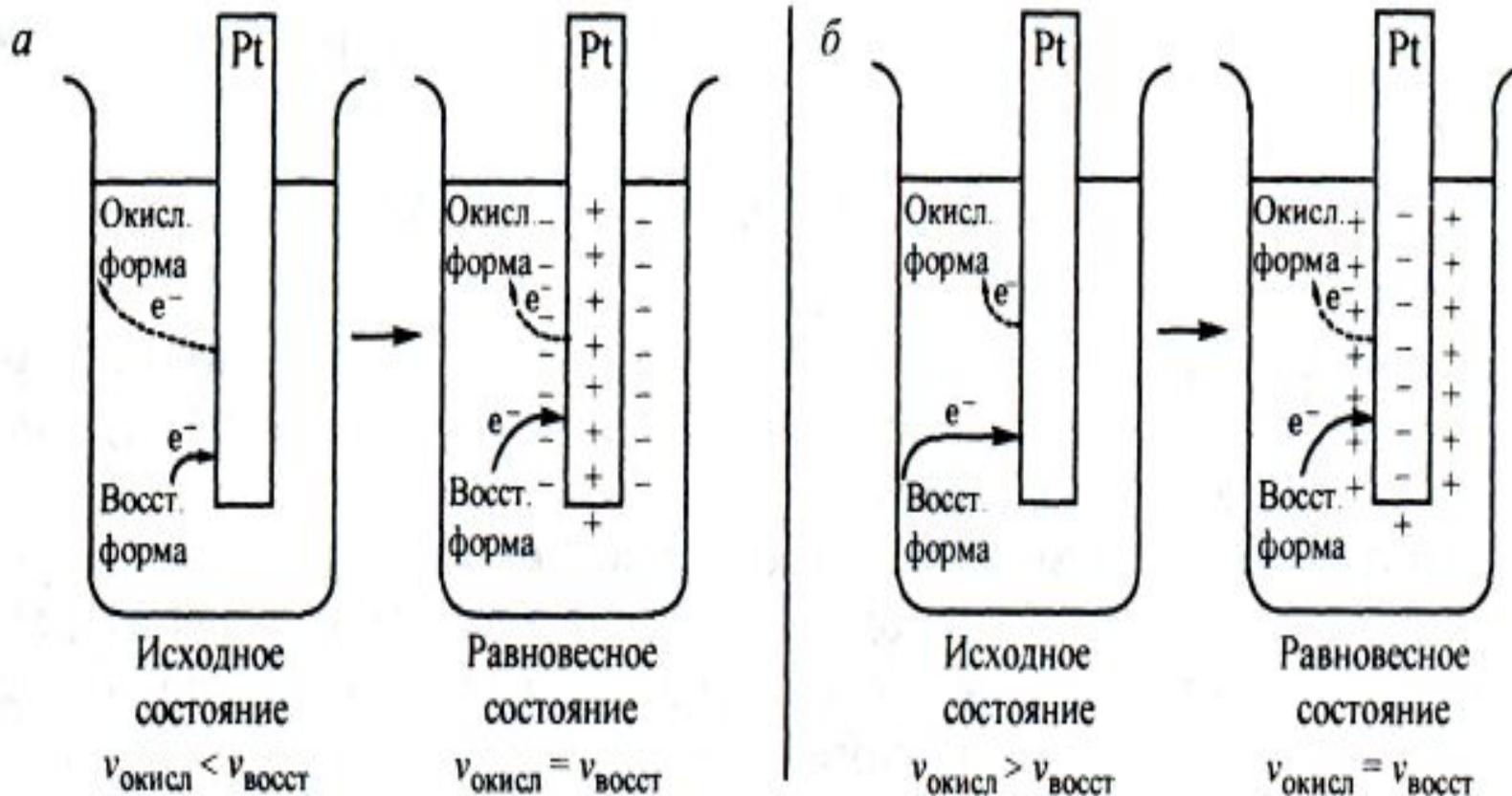
- осуществляется перенос как электронов, так и протонов (точнее, ионов гидроксония H_3O^+) редокс систему называют редокс системой второго типа



Возникновение потенциала в системе металл *раствор, содержащий соль металла*



Возникновение потенциала в системе *раствор, содержащий окислительно-восстановительную пару/платиновый электрод*



Электроды

Виды электродов

Электроды (полуэлементы) могут различаться по виду как их металлической фазы, так и фазы раствора; обе фазы определяют ведущую к образованию потенциала электродную реакцию.

Электрод «металл/катион металла» I рода: металл, который погружен в раствор своих катионов.

■ Обозначение: Cu/Cu^{2+}

Электродная реакция: $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 e^{-}$ (1)

Электрод «металл/катион металла» II рода: металл, погруженный в насыщенный раствор малорастворимой соли и ее анионов.

■ Обозначение: $\text{Ag}/\text{AgCl}(\tau), \text{Cl}^{-}$.

Электродная реакция:

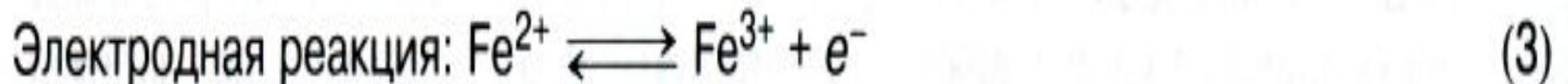
$$\begin{array}{l} \text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag} + e^{-} \\ \text{Ag}^{+} + \text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{AgCl}(\tau) \\ \hline \text{Ag} + \text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{AgCl}(\tau) + e^{-} \end{array} \quad (2)$$

В связи с постоянными и хорошо воспроизводимыми потенциалами эти электроды применяются в качестве электродов сравнения в потенциометрии, в особенности каломельные электроды с хлоридом ртути(I) Hg_2Cl_2 .

электроды

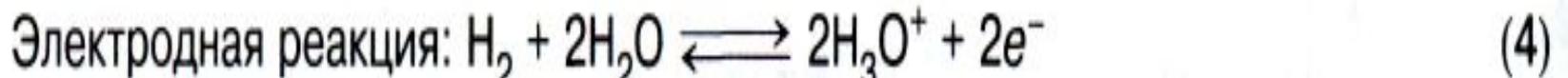
Окислительно-восстановительный электрод: инертный металл, погруженный в раствор окислительно-восстановительной пары.

- Обозначение: Pt/Fe²⁺, Fe³⁺.

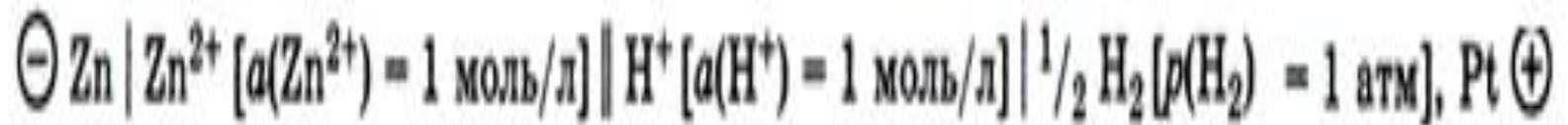
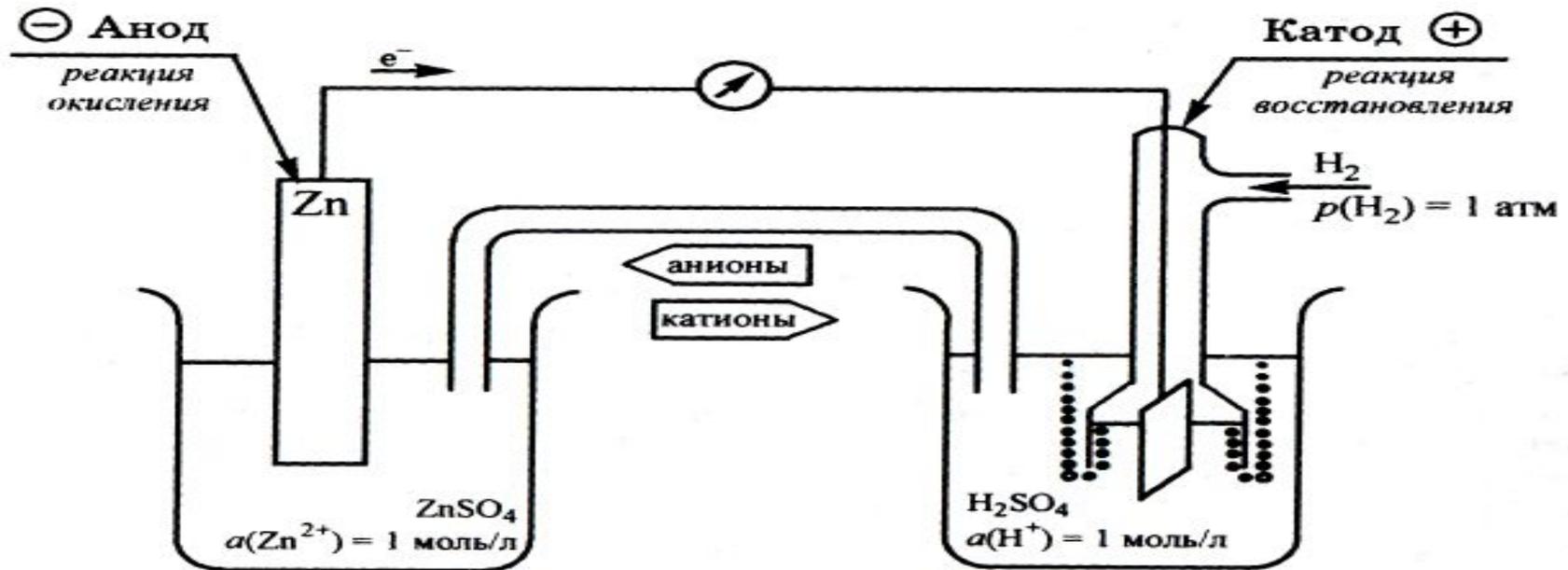


К окислительно-восстановительным электродам относятся также **газовые электроды.**

- *Водородный электрод.* Обозначение: Pt/H₂, H₃O⁺.



Гальваническая цепь для измерения стандартного электродного потенциала цинкового электрода



Уравнение Нернста

Для общей электродной реакции $\text{Вс} \rightleftharpoons \text{Ок} + z\text{e}^-$ имеем:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вс}]}$$

F — постоянная Фарадея

E^0 — стандартный электродный потенциал; $E = E^0$, если раствор содержит стандартную концентрацию ионов и газы находятся при нормальном давлении (101,325 кПа).

Уравнение Нернста

- Применительно к вышеприведенным примерам электродов (при 298 К):

$$(1) E = E^0 + \frac{0,059 \text{ (В)}}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{x(\text{Cu})}$$

молярная доля в чистом металле $x(\text{Cu}) = 1$

$$(2) E = E^0 + 0,059 \text{ (В)} \cdot \lg \frac{x(\text{AgCl})}{x(\text{Ag}) \cdot [\text{Cl}^-]}$$

молярная доля для чистого металла

и чистого осадка $x(\text{Ag}) = x(\text{AgCl}) = 1$

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

$$(4) E = E^0 + \frac{0,059 \text{ (В)}}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{p(\text{H}_2)}$$

Стандартный водородный электрод

Электрод сравнения: платиновая пластина, которая при 101,325 кПа и 298 К омывается водородом в кислом растворе, в котором концентрация ионов оксония составляет 1 моль/л. Стандартный электродный потенциал этого электрода считается равным нулю:

$$E^0 [\text{H}_2(\text{Pt})/2\text{H}_3\text{O}^+] = \pm 0,000 \text{ В}$$

Стандартный электродный потенциал E^0

Относительное напряжение между электродом в стандартном состоянии (стандартная концентрация, нормальное давление) и стандартным водородным электродом; представлены в таблице электрохимических рядов напряжений.



НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ РЕДОКС ПРОЦЕССОВ

- $-\Delta G^\circ = nF\Delta E$ где $\Delta E = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{восстановителя}}$

- $-\Delta G^\circ = RT \ln K$

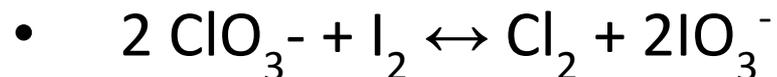
- $nF\Delta E = RT \ln K$

$$\ln K = \frac{nF\Delta E}{RT}$$

$$K = \exp\left\{\frac{nF}{RT}\Delta E\right\}$$

НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ РЕДОКС ПРОЦЕССОВ

- Рассмотрим в качестве примера возможность окисления иода хлоратом калия в стандартных условиях в растворе:



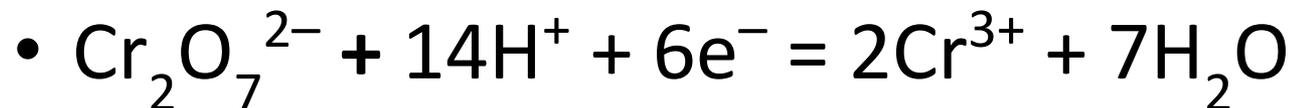
- Сравним стандартные редокс потенциалы двух редокс систем и рассчитаем разность потенциалов:
- $2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}, \varphi^0 = 1,47 \text{ В}$
- $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}, \varphi^0 = 1,19 \text{ В}$
- $E^0 = \varphi_{\text{ox}}^0 - \varphi_{\text{red}}^0 = 1,47 - 1,19 = 0,28 \text{ В} > 0.$
- Разность потенциалов положительна, следовательно процесс протекает в стандартных условиях в прямом направлении.

Зависимость редокс потенциала от различных факторов

- Температура
- Природа системы
- pH
- Наличие индифферентных ионов
- Конкурирующие процессы

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{1F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}$$

Влияние pH



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c^{14}(\text{H}^+)}{c^2(\text{Cr}^{3+})}$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot a^{14}(\text{H}^+)}{a^2(\text{Cr}^{3+})}$$

Влияние рН

- $\varphi' = 1,232 - 0,138\text{pH}$
- При $\text{pH} = 7$, $\varphi' = 1,232 - 0,138 \cdot 7 = 0,266 \text{ В}$

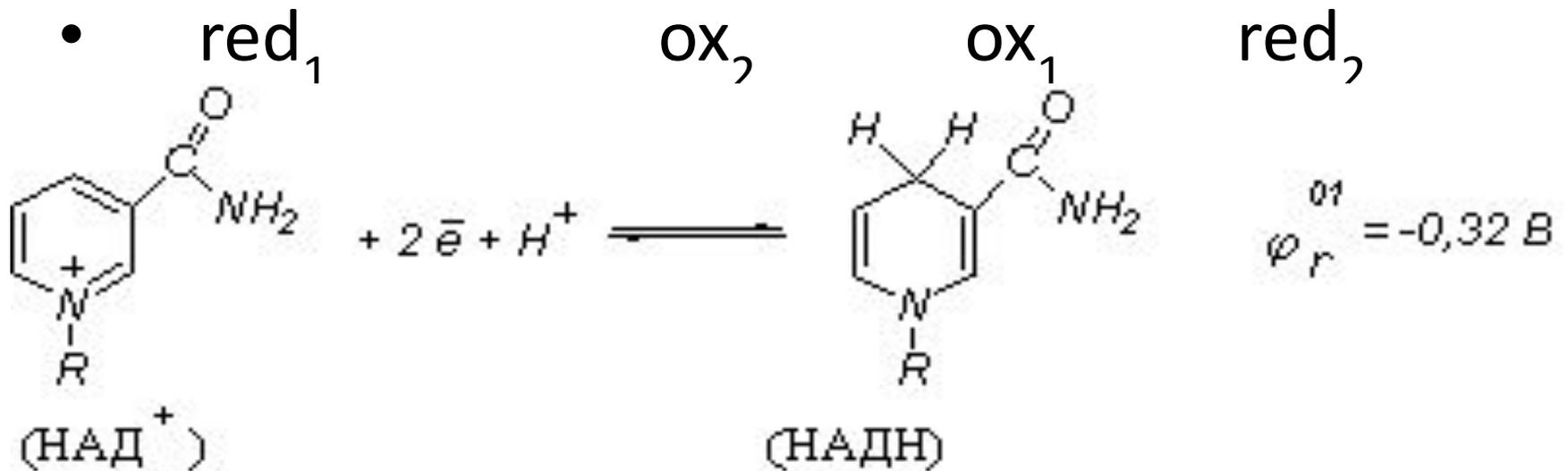
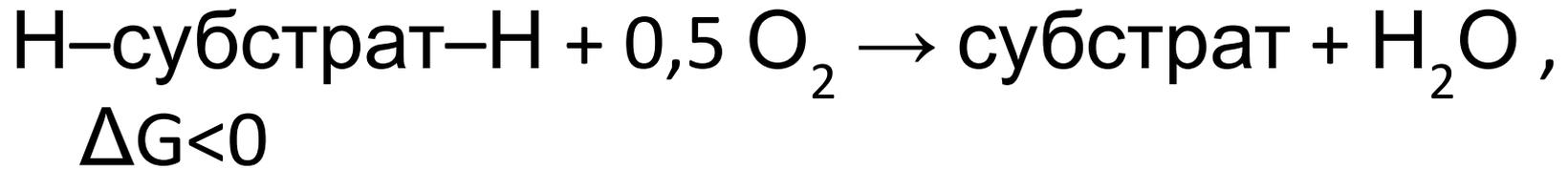
$$\varphi'_{\square} = \varphi_{\square} + \frac{RT}{6F} 14 \ln a(H^+) + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{a^2(\text{Cr}^{3+})}$$

Химическая реакция	Кислотно-основная реакция	Окислительно-восстановительная реакция
Механизм	Перенос протонов	Перенос электронов
Донор	Кислота КТ	Восстановитель Вс
Акцептор	Основание Ос	Окислитель Ок
Сопряженная пара	$КТ_1 \leftrightarrow Ос_1 + H^+$	$Вс_1 \leftrightarrow Ок_1 + e^-$
Двойственное поведение	Амфолиты	Атомы с промежуточной степенью окисления
Число переносимых частиц	Число переносимых протонов	Число переносимых электронов
Характеристическая реакция	Кислотно-основное равновесие $КТ_1 + Ос_2 \leftrightarrow Ос_1 + КТ_2$	Окислительно-восстановительное равновесие $Вс_1 + Ок_2 \leftrightarrow Ок_1 + Вc_2$
Константа равновесия	$pK = pK_a(1) - pK_a(2)$	$pK = (z/0,059 В) (E_2^0 - E_1^0)$
Критерий донорской силы	$\Delta G_{КТ}^0$	$E_{Вс}^0$
Количественная оценка донорской силы	Шкала pK_a	Электрохимический ряд напряжений
Количественная оценка в водных растворах	Значение рН	Окислительно-восстановительный потенциал E
Буферное действие	$pH = pK_a + \lg[Ос]/[КТ]$	$E = E_0 + (z/0,059В)\lg[Ок]/[Вс]$

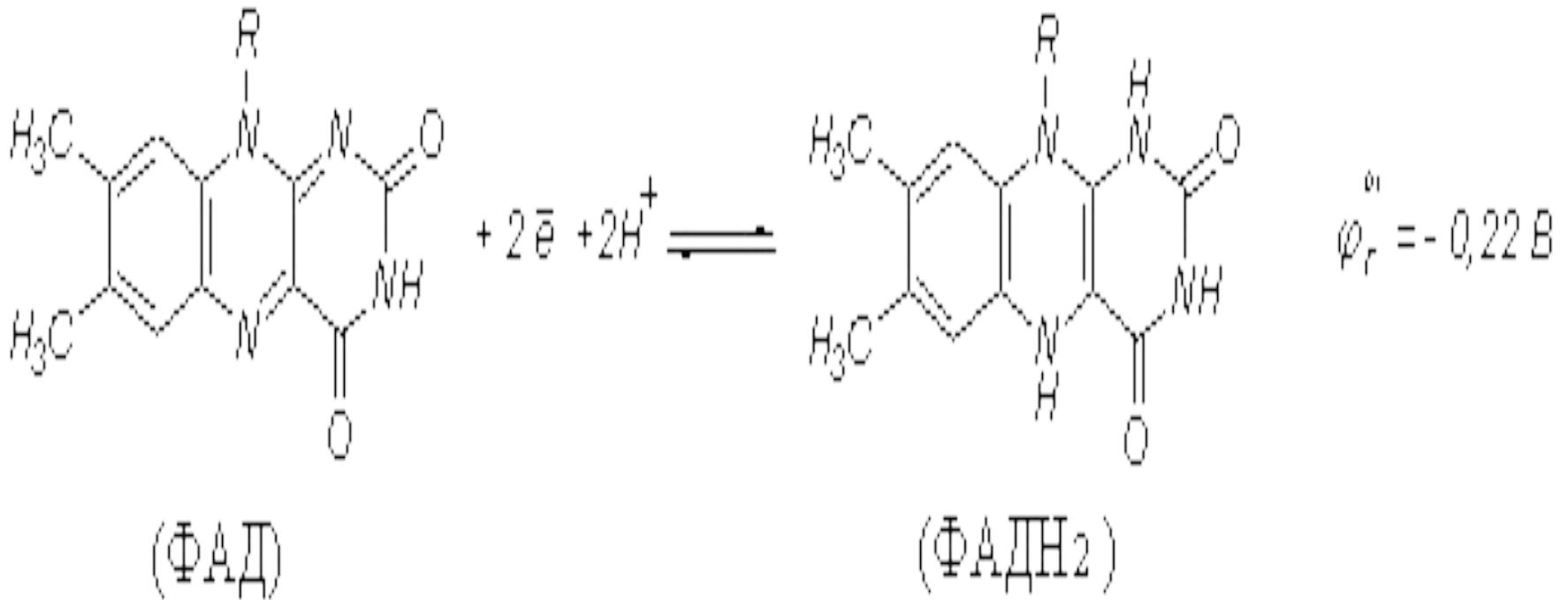
Особенности редокс - процессов в организме

- в живых системах чаще используют величину формального потенциала (обозначается $\varphi_r^{0'}$), то есть потенциала, определяемого при условиях: $a(\text{ox}) = a(\text{red})$; $\text{pH} = 7,36$ и температуре 310К.
- Жидкая вода устойчива в диапазоне потенциалов от $-0,42\text{В}$ до $+0,82\text{В}$
- величины формальных редокс–потенциалов редокс - систем, функционирующих в организме, не могут быть ниже $-0,42\text{В}$ (сильные восстановители) и выше $0,82\text{В}$ (сильные окислители).

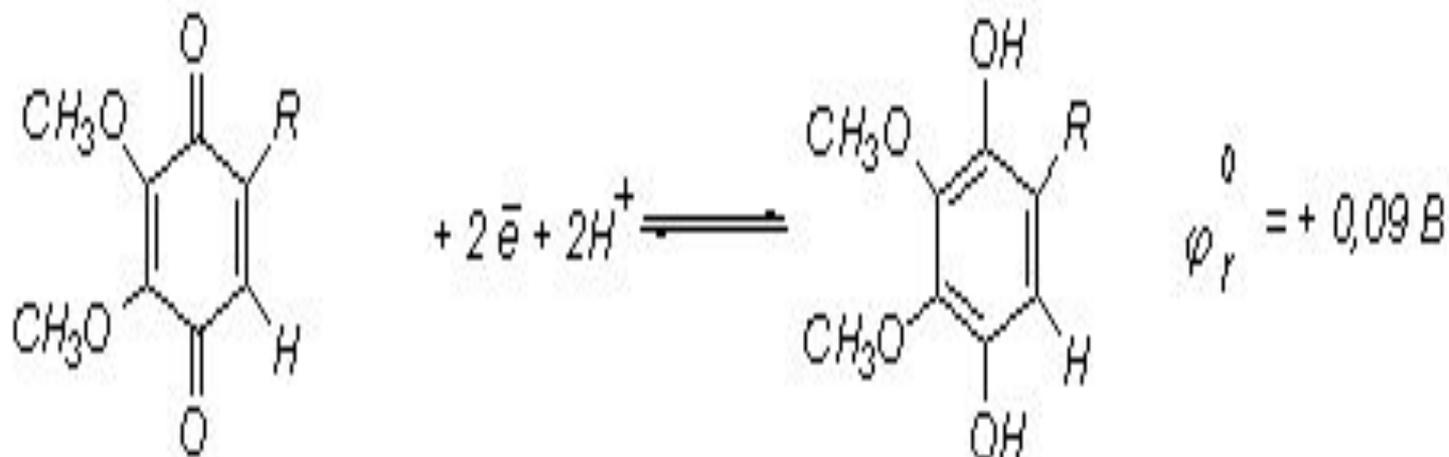
Особенности редокс - процессов в организме



Особенности редокс - процессов в организме



Система убихинон/ убихинол



Часть дыхательной цепи

	FADH	$\xrightarrow{e^-}$	Q		Cytb-Fe ²⁺	$\xrightarrow{e^-}$	Cytc-Fe ³⁺	
	↓↑		↑↓		↑↓		↑↓	
e^- →	FAD ⁺		QH ₂	e^- →	Cytb-Fe ³⁺		Cytc-Fe ²⁺	e^- →
φ°	-0,22		0,09		+0,26		+0,29	

Cytc ₁ -Fe ²⁺	$\xrightarrow{e^-}$	Cyta-Fe ³⁺		Cyta ₃ -Fe ²⁺	$\xrightarrow{e^-}$	O ₂ + 4H ⁺
↑↓		↓↑		↓↑		↓↑
Cytc ₁ -Fe ³⁺		Cyta-Fe ²⁺	e^- →	Cyta ₃ -Fe ³⁺		2H ₂ O
0,21		+0,53		+0,55		0,82