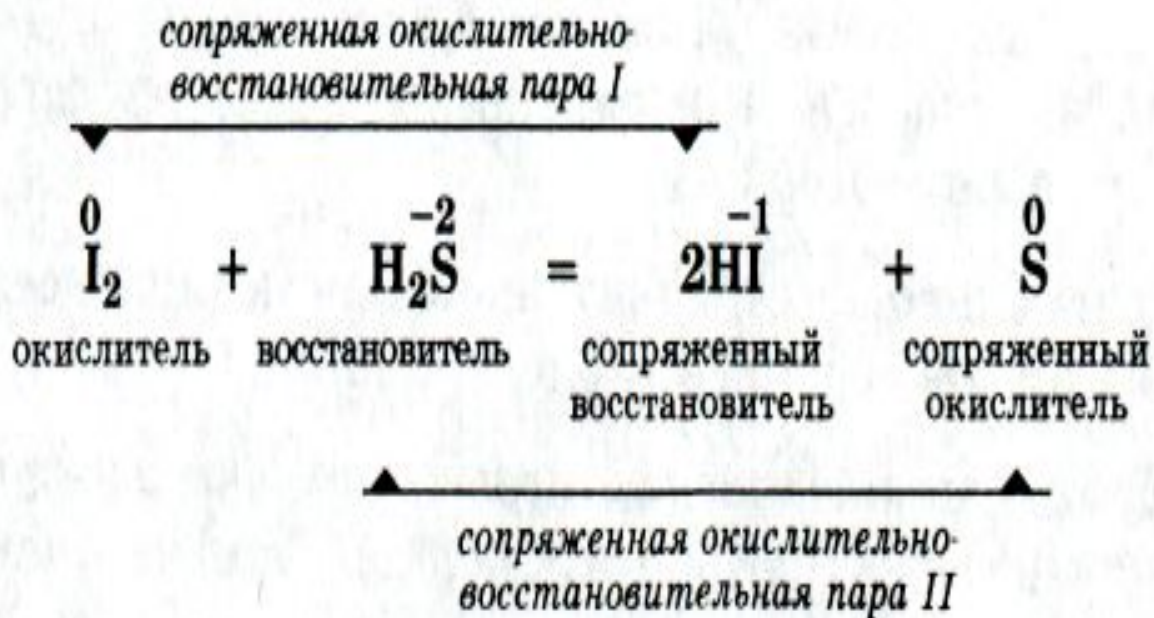


# Окислительно – восстановительные реакции

# Основные понятия

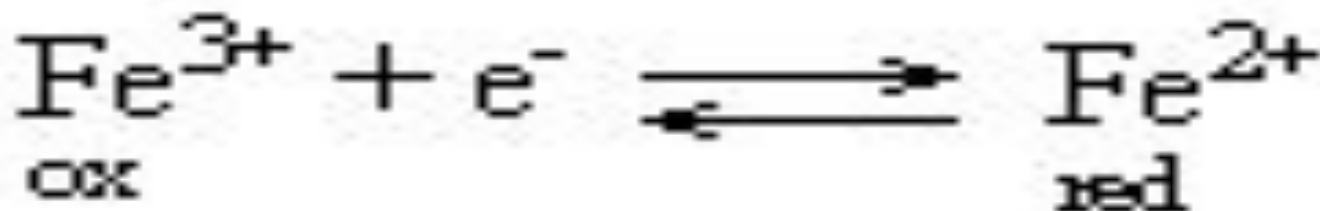


# Основные понятия

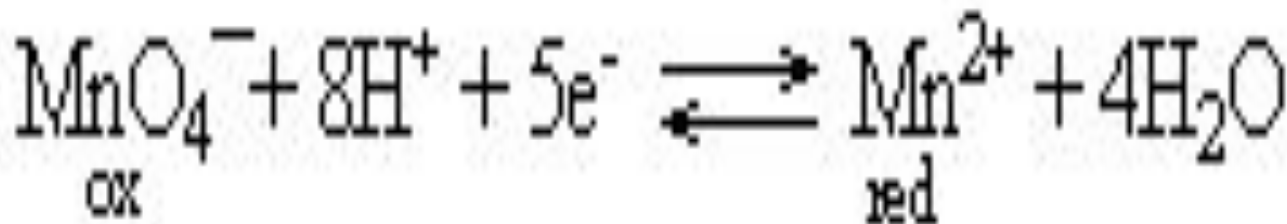


# Основные понятия

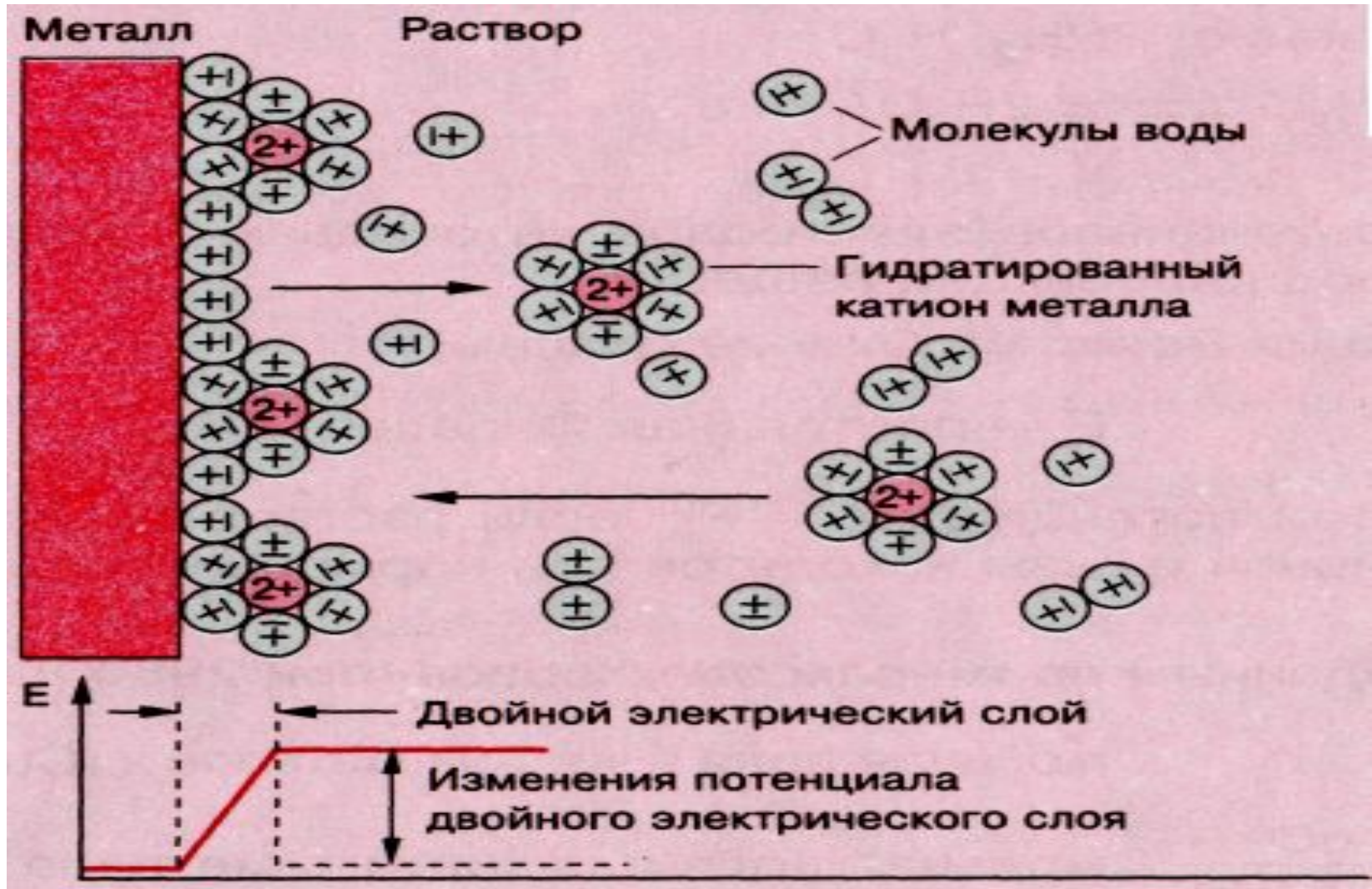
- между окисленной и восстановленной формой осуществляется только перенос электронов, то редокс систему относят к редокс системам первого типа



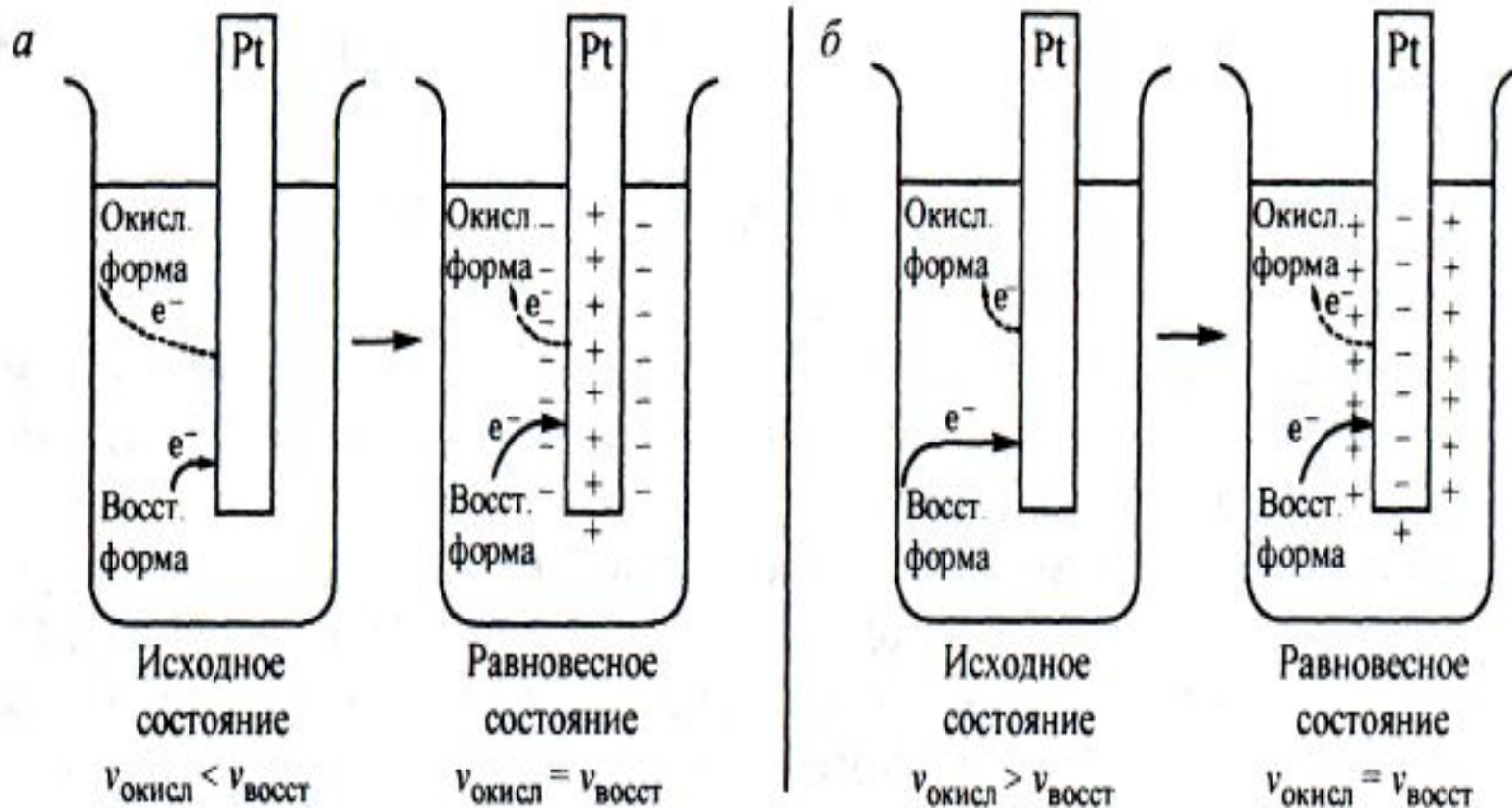
- осуществляется перенос как электронов, так и протонов (точнее, ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) редокс систему называют редокс системой второго типа



# 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:  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$

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:

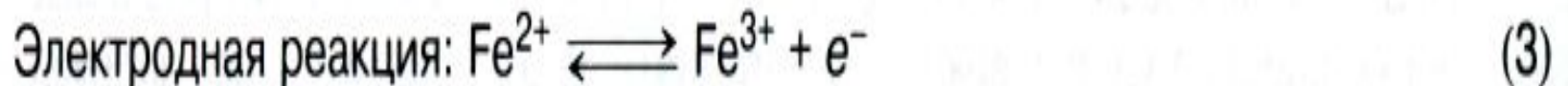
$$\begin{array}{l} \text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag} + e^{-} \\ \text{Ag}^{+} + \text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{AgCl}(\tau) \\ \hline \text{Ag} + \text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{AgCl}(\tau) + e^{-} \end{array} \quad (2)$$

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)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

# электроды

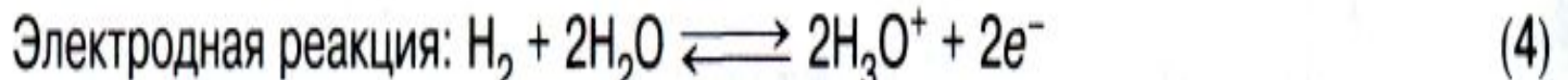
**Окислительно-восстановительный электрод:** инертный металл, погруженный в раствор окислительно-восстановительной пары.

- Обозначение: Pt/Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>.



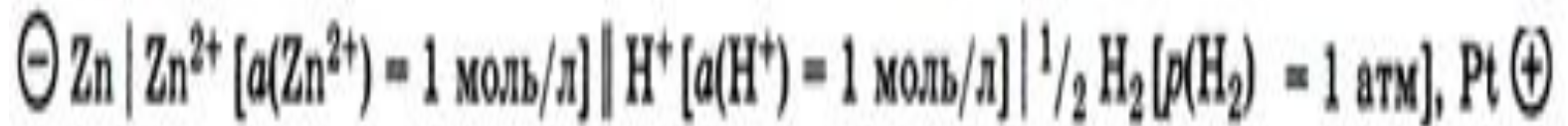
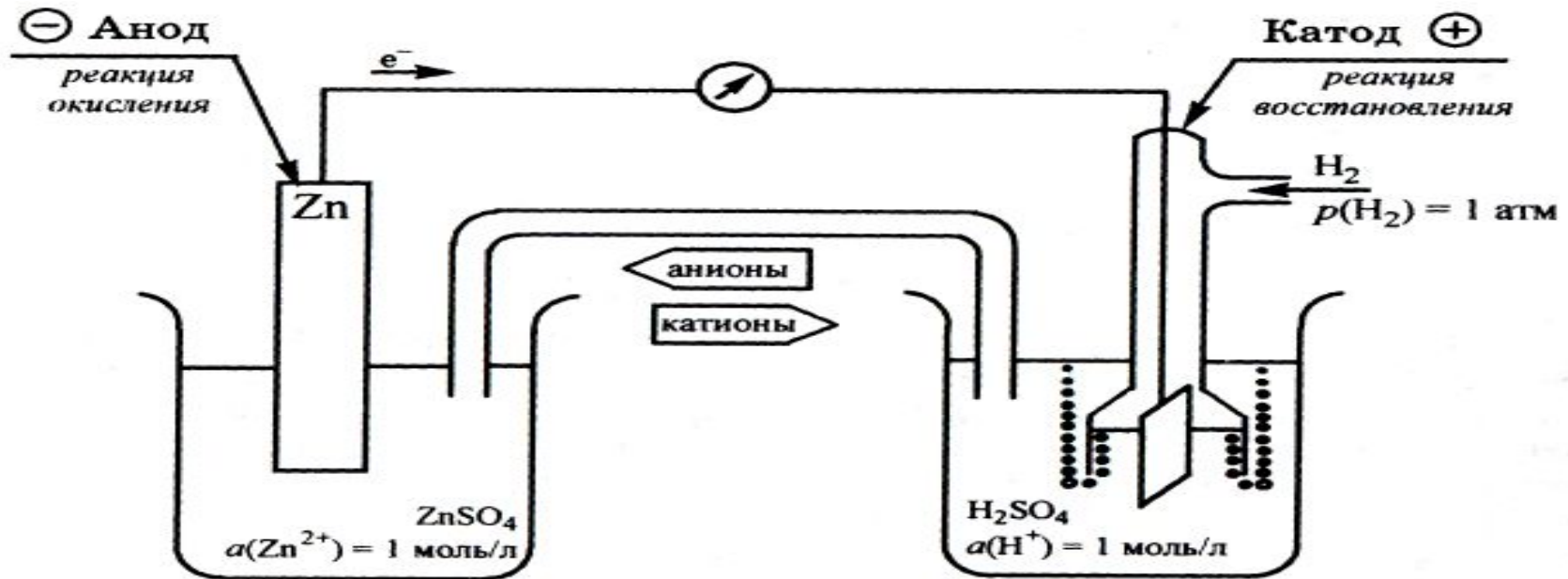
К окислительно-восстановительным электродам относятся также **газовые электроды**.

- *Водородный электрод.* Обозначение: Pt/H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.





# 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  $\Delta E = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{восстановителя}}$

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

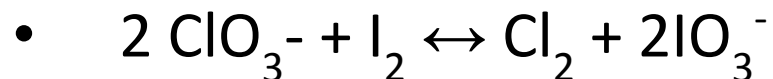
- $nF\Delta E = RT \ln K$

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

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

# НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ РЕДОКС ПРОЦЕССОВ

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



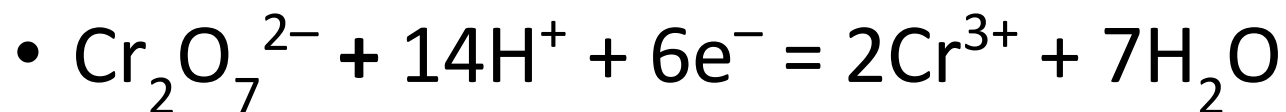
- Сравним стандартные редокс потенциалы двух редокс систем и рассчитаем разность потенциалов:
- $2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}, \varphi^0 = 1,47 \text{ В}$
- $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O},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

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

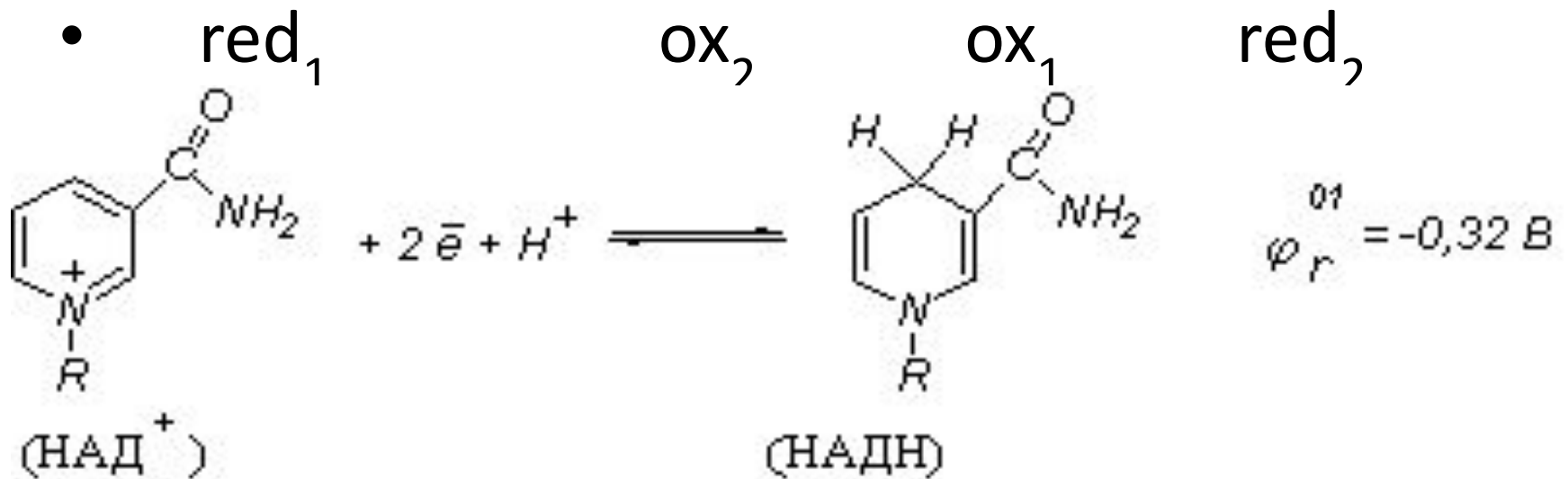
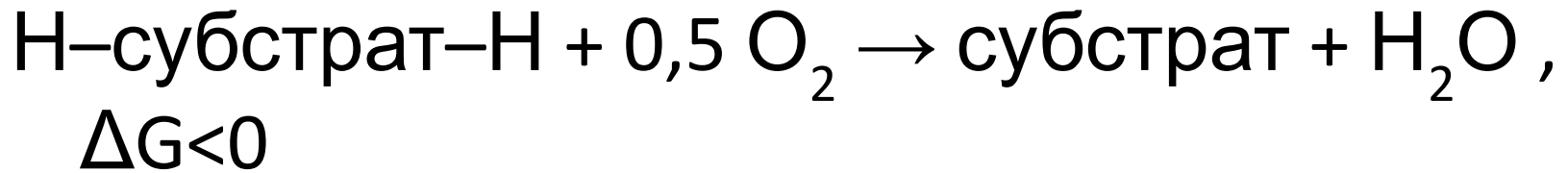
$$\varphi'_{\square} = \varphi_{\square} + \frac{RT}{6F} 14 \ln a(H^+) + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{a^2(\text{Cr}^{3+})}$$

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	$pH = pK_a + \lg[Ос]/[КТ]$	$E = E_0 + (z/0,059В)\lg[Ок]/[Вс]$

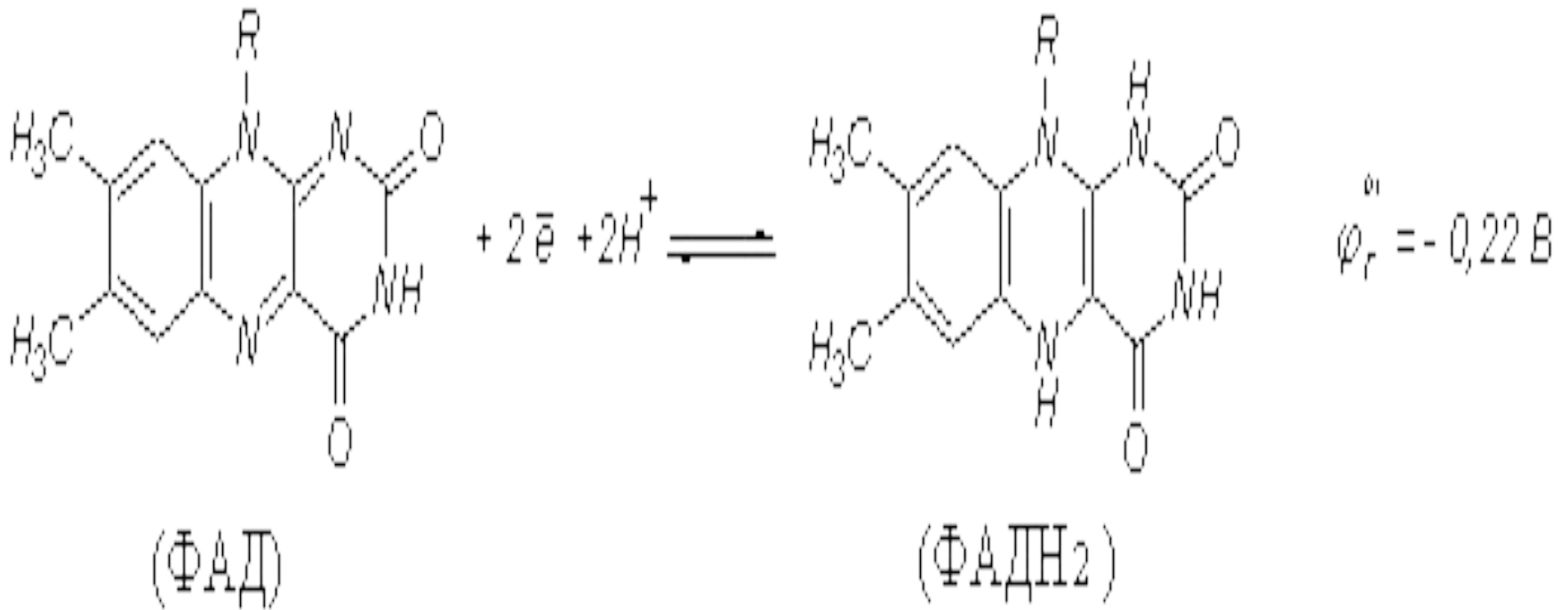
# Особенности редокс - процессов в организме

- 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).

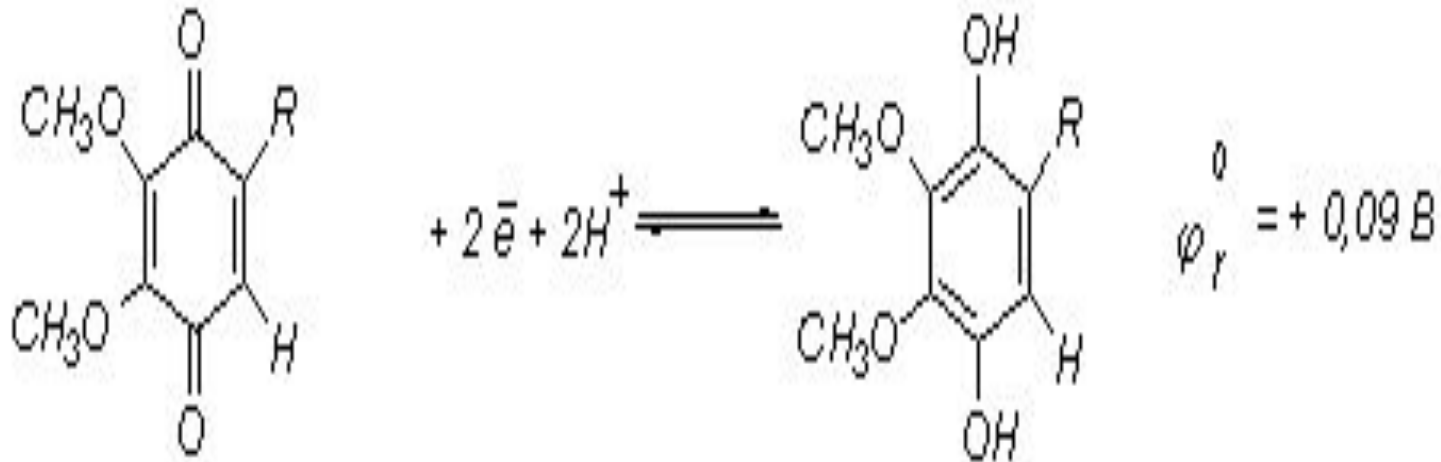
# Особенности редокс - процессов в организме



# Особенности редокс - процессов в организме



# Система убихинон/ убихинол



# Часть дыхательной цепи

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

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