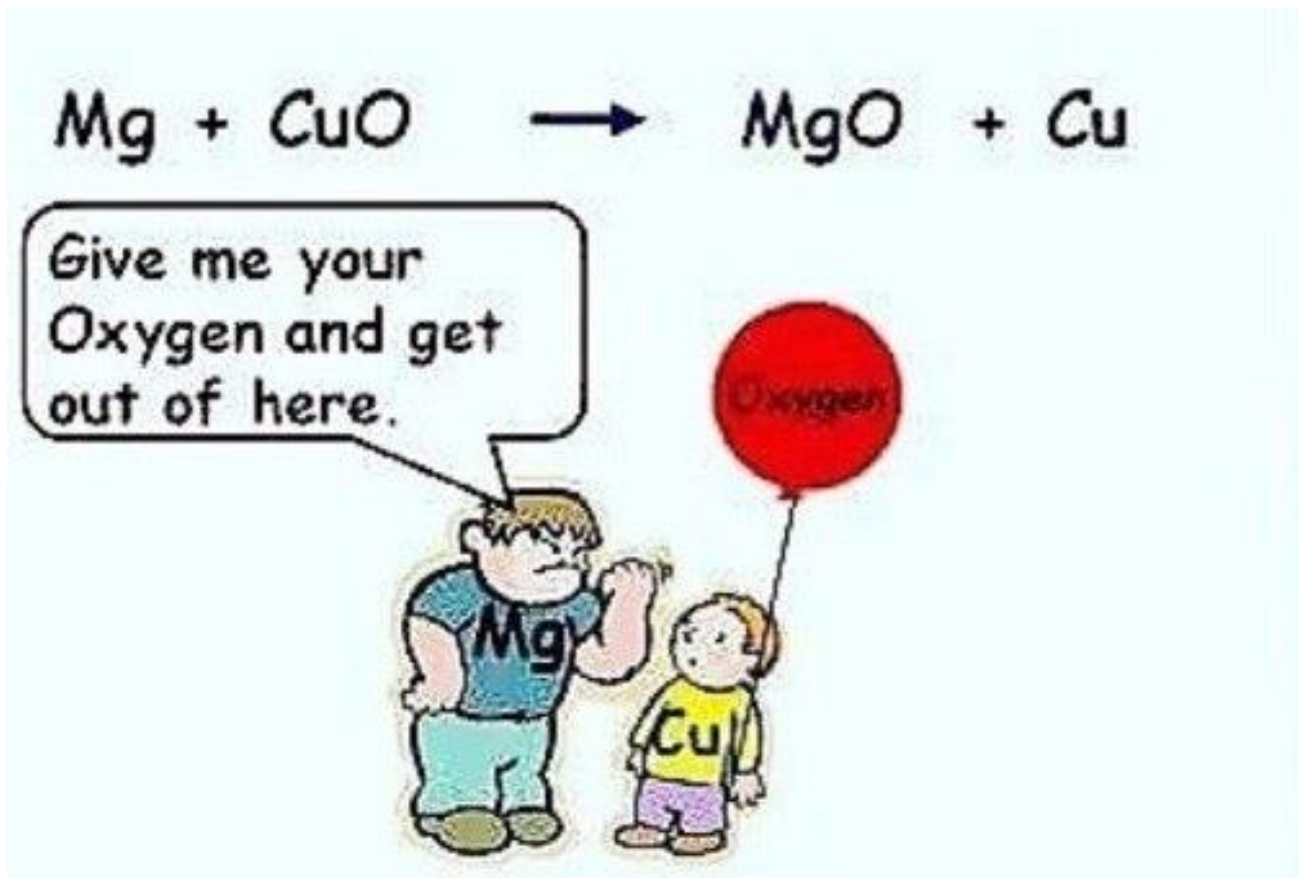
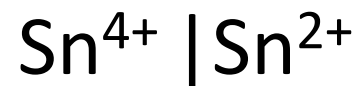
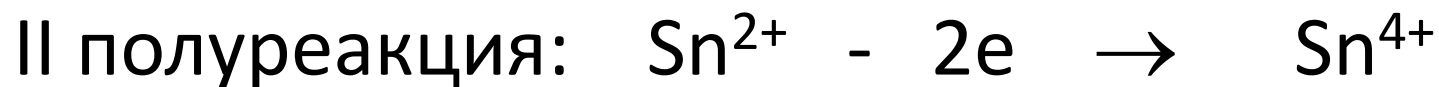
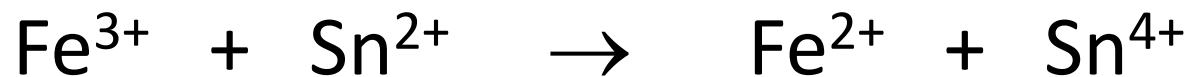


АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

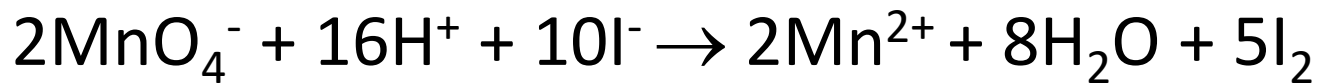
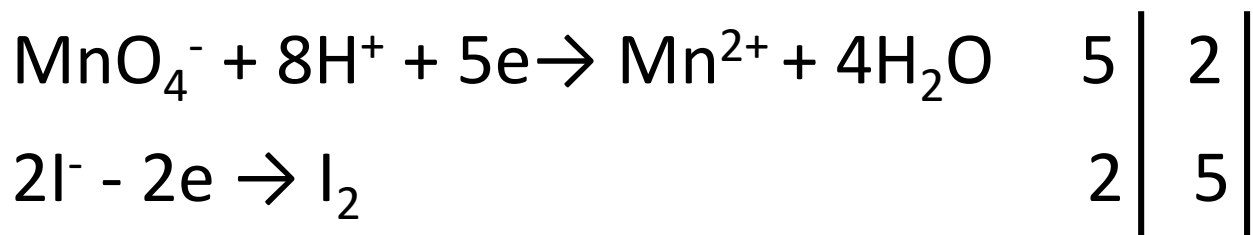
Окислительно- восстановительные реакции в аналитической химии

ОВР – реакции, связанные с переносом электронов





Ионно-электронный способ



Редокс-пара

Редокс-пара – система из окисленной и восстановленной форм данного вещества, в которой окисленная форма (окислитель) является акцептором электронов и восстанавливается, принимая электроны, а восстановленная форма выступает в роли донора электронов и окисляется, отдавая электроны.

Окислительно-восстановительный потенциал

Способность окислителя принимать, а восстановителя отдавать электроны (эффективность окислительных или восстановительных свойств вещества), характеризует величина **окислительно-восстановительного потенциала данной редокс-пары.**

Окислительно-восстановительный потенциал

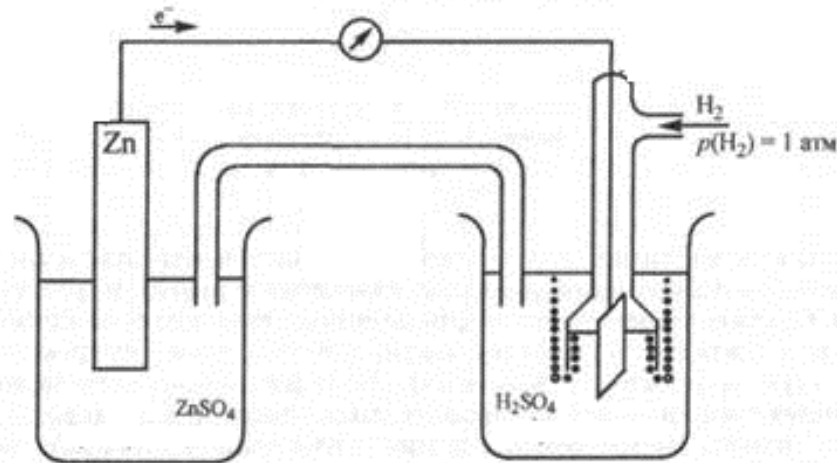
Зависит:

- от природы вещества;
- от условий протекания окислительно-восстановительной реакции

Окислительно-восстановительный потенциал

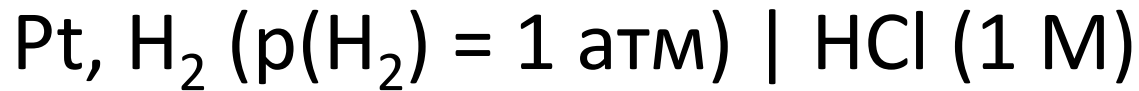
Экспериментально определяют с помощью окислительно-восстановительного электрода – электрод, состоящий из инертного материала (платина, золото, вольфрам, титан, графит), погруженного в водный раствор, в котором имеются окисленная и восстановленная форма данного вещества.

Электрохимическая ячейка

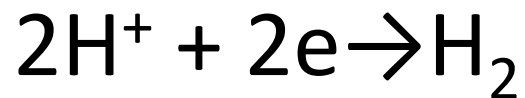


Потенциал измеряют в электрохимической ячейке, состоящей из **стандартного и индикаторного электрода**, на котором происходит электрохимическая реакция восстановления или окисления компонента редокс-пары.

Стандартный водородный электрод



Представляет собой платиновый электрод, опущенный в 1 М раствор кислоты. Через раствор пропускается водород под давлением 1 атм. при комнатной температуре. На электроде происходит реакция:



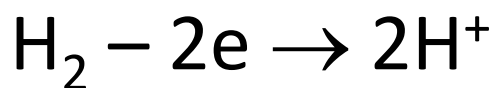
И возникает потенциал окислительно-восстановительной пары $2\text{H}^+ / \text{H}_2$, который условно принят за 0.

$$E (2\text{H}^+ \mid \text{H}_2) = 0$$



анод

катод



$$E_{\text{изм}} = E(\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+}) - E(2\text{H}^+ \mid \text{H}_2)$$

Электроны переходят от СВЭ к ОВЭ, потенциал пары условно принимают за положительную величину.

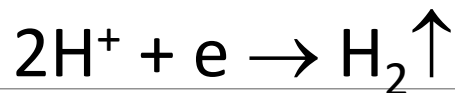
Чем более положительным является потенциал, тем более сильным окислителем является окисленная форма данной редокс-пары.





катод

анод



Электроны переходят от ОВЭ к СВЭ, потенциал пары условно принимают за отрицательную величину.

Чем более отрицательным является потенциал, тем более сильным восстановителем является восстановленная форма данной редокс-пары



-0,14 В



-0,763 В

Уравнение Нернста

$$E = E_0 + \frac{R T}{n F} \ln \frac{[OK]}{[Boc]}$$

E – реальный или равновесный потенциал

E^0 – стандартный электродный потенциал

R – газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль*К))

T – температура по Кельвину

n – число электронов, участвующих в данной полуреакции

F – постоянная Фарадея ($F = 9,65 \cdot 10^7$ Кл)

Стандартный электродный потенциал – это равновесный потенциал полуреакции, когда $[OK] = [Boc] = 1 \text{ M}$ (в этих условиях $E = E^\circ$).

При 25 °С

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OK]}{[Boc]}$$

Реальный или равновесный потенциал зависит от t , природы реагирующих веществ и концентрации окисленной и восстановленной форм.



$$E = E_0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Факторы, влияющие на значение электродных потенциалов

- Кислотность
- Температура (чем выше температура, тем выше значение электродного потенциала)
- Концентрация компонентов редокс-пары

Кислотность влияет в том случае, если в полуреакции участвуют ионы водорода.

Задача. Вычислить значение реального потенциала системы:



А) при $\text{pH} = 1$

Б) при $\text{pH} = 5$

$$E^\circ (\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ В}$$

$$[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ М}$$

$$\text{A) pH} = 1 \quad [\text{H}^+] = 10^{-1}$$

$$E = E_0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_{(\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+})} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg [10^{-1}]^8 = 1,42 \text{ B}$$

$$\text{B) pH} = 5 \quad [\text{H}^+] = 10^{-5}$$

$$E_{(\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+})} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg [10^{-5}]^8 = 1,04 \text{ B}$$

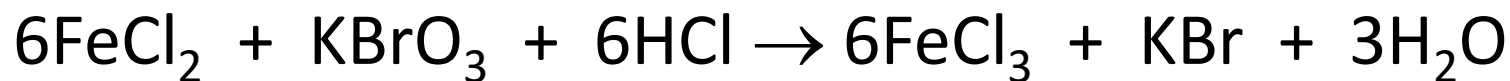
Если в реакции участвуют ионы водорода, то окислительная способность окислителя зависит от рН среды.

Чем ниже рН среды, тем выше окислительная способность окислителя.

Концентрация компонентов редокс-пары

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OK]}{[Boc]}$$

Задача.

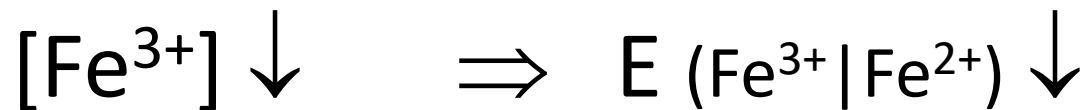
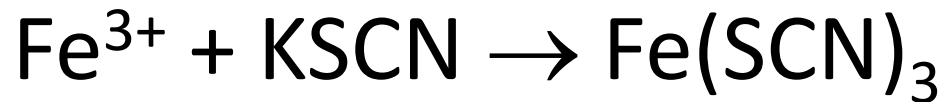


Написать уравнение Нернста для каждой из полуреакций. Изменится ли величина потенциала пар $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ и $\text{BrO}_3^-|\text{Br}^-$, если в раствор добавить KSCN.



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

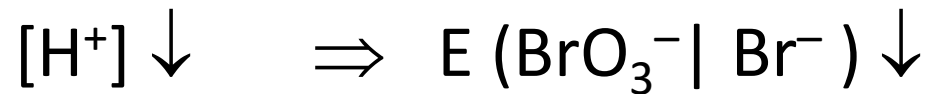
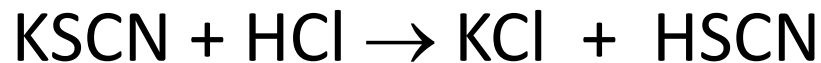
добавим KSCN





$$E_{(\text{BrO}_3^-|\text{Br}^-)} = E_{0(\text{BrO}_3^-|\text{Br}^-)} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Br}^-]}$$

добавим KSCN



Направление протекания окислительно-восстановительных реакций (ОВР)

Направление протекания ОВР определяется разностью потенциалов окислителя и восстановителя

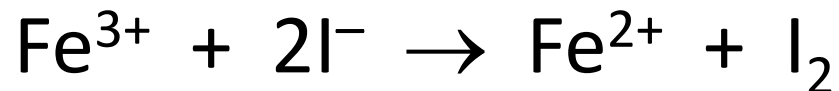
$E = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}} > 0$ – идет прямая реакция

$$(E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} > 0)$$

$E = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}} < 0$ – идет обратная реакция

$$(E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} < 0)$$

Задача. Будет ли самопроизвольно протекать реакция:



$$E^\circ (\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = +0,771 \text{ В}$$

$$E^\circ (\text{I}_2 | 2\text{I}^-) = +0,621 \text{ В}$$

Fe^{3+} – окислитель

I^- – восстановитель

$$E = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}} = 0,771 - 0,621 = 0,15 \text{ В}$$

0,15 В > 0 – идет прямая реакция (реакция протекает самопроизвольно)

Константа равновесия ОВР

Направление и глубина протекания ОВ реакции определяются величиной константы равновесия:

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{n \Delta E^{\circ}}{0,059}$$

ΔE° – разность стандартных потенциалов окислителя и восстановителя

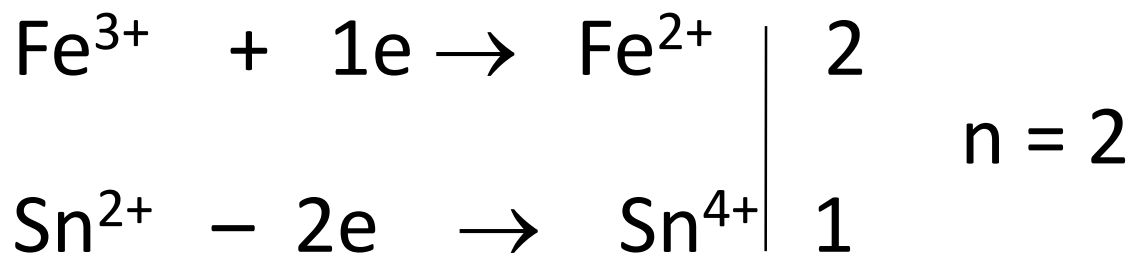
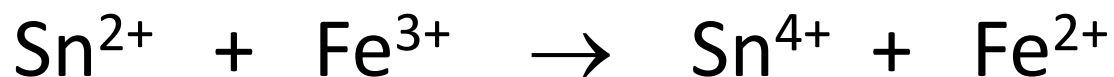
n – общее число электронов, участвующих в реакции окисления-восстановления (наименьшее общее кратное)

Если $K_{\text{равн}} \geq 1$, реакция идет в прямом направлении
(самопроизвольно)

Если $K_{\text{равн}} \leq 1$, реакция идет в обратном направлении

Если $K_{\text{равн}} > 10^8$ – реакция идет практически до конца

Задача. Рассчитайте константу равновесия реакции:



$$E^{\circ} (\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = +0,771 \text{ V}$$

$$E^{\circ} (\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}) = +0,15 \text{ V}$$

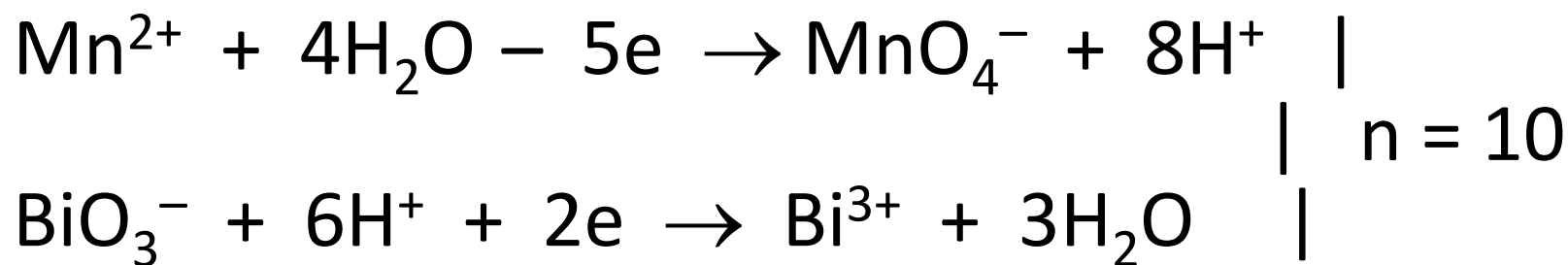
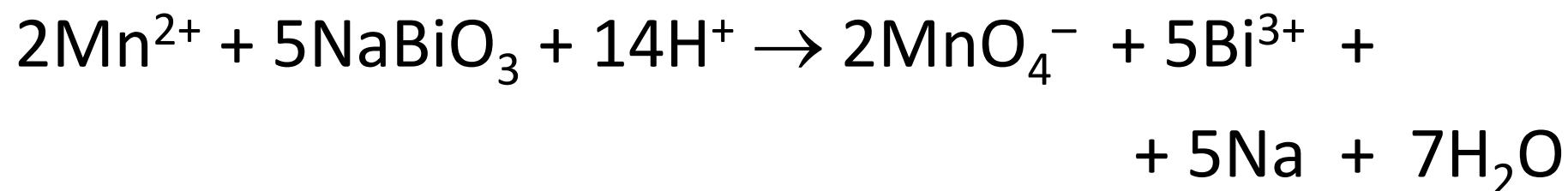
$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{n \Delta E_0}{0,059}$$

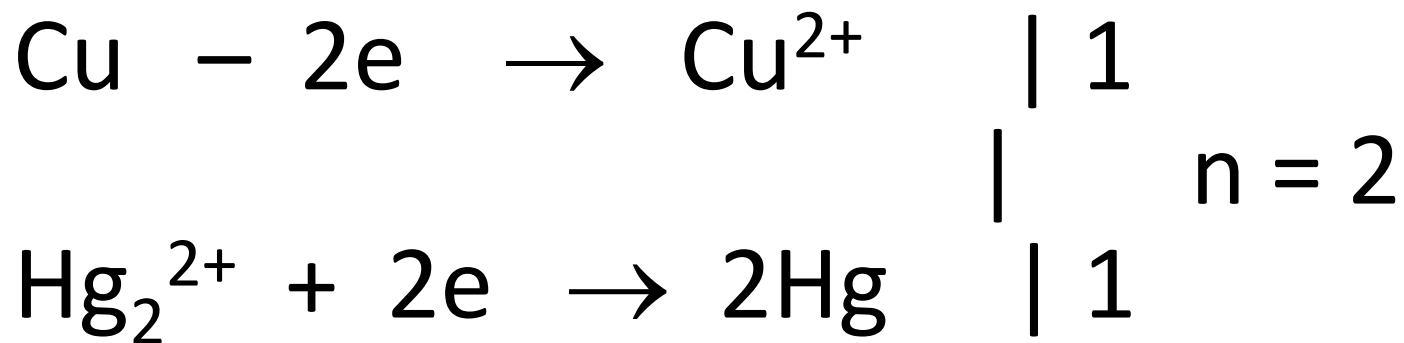
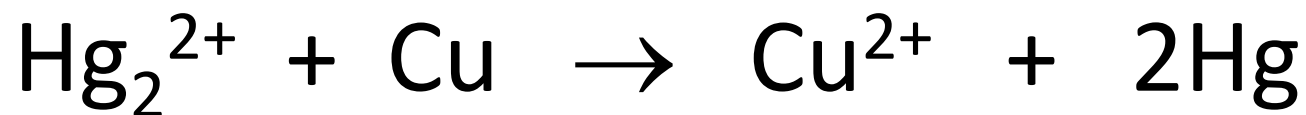
$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{(0,77 - 0,15) \cdot 2}{0,059} = 21$$

$$K_{\text{равн}} = 10^{21}$$

реакция идет в прямом направлении,
реакция идет до конца

Часто $n = z_1 \cdot z_2$





Задача. Вычислите потенциал водородного электрода, помещенного в 1 М раствор уксусной кислоты.



$$E^\circ (2\text{H}^+ | \text{H}_2) = 0 \text{ В}$$

$$E_{(2\text{H}^+ | \text{H}_2)} = E^\circ_{(2\text{H}^+ | \text{H}_2)} + \frac{0,059}{2} \lg[\text{H}^+]^2$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_k \cdot C_k}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 4,17 \cdot 10^{-3}$$

$$E_{(2\text{H}^+|\text{H}_2)} = 0 + \frac{0,059}{2} \lg(4,17 * 10^{-3})^2 = -0,07 \text{ B}$$

Задача. Вычислите потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 100 мл 0,2 М CH_3COOH и 100 мл 0,2 М CH_3COOK

Решение:



$$E^\circ (2\text{H}^+ | \text{H}_2) = 0 \text{ В}$$

$$\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = 100 \cdot 0,2 = 20 \text{ ммоль}$$

$$\nu(\text{CH}_3\text{COOK}) = 100 \cdot 0,2 = 20 \text{ ммоль}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

$$pH = 4,75 + \lg \frac{20}{20} = 4,75$$

$$[H^+] = 10^{-4,75}$$

$$E(2H^+ | H_2) = 0 + \frac{0,059}{2} \lg (10^{-4,75})^2 = - 0,28 \text{ V}$$