Лекция 5. Окислительно-восстановительные реакции

План лекции:

1. *Электродный потенциал.*
2. *Уравнение Нернста.*
3. *Стандартный и формальный потенциалы.*
4. *Связь константы равновесия со стандартными потенциалами.*
5. *Направление реакции окисления и восстановления.*
6. *Факторы, влияющие на направление окислительно-восстановительных реакций.*
7. *Понятие о смешанных потенциалах.*
8. *Механизмы окислительно-восстановительных реакций.*
9. *Основные неорганические и органические окислители и восстановители, применяемые в анализе.*

1. Электродный потенциал

Одним из важнейших (центральных) в электрохимии является понятие *электродного потенциала*, который обусловлен возникновением двойного электрического слоя на границе «металл-раствор». Поэтому необходимо рассмотреть понятия «электрод» и «потенциал».

Электродом *в электрохимии называют такую систему, в которой токопроводящее вещество помещено в раствор или расплав электролита.* В качестве токопроводящего материала может быть использован твердый металл (в виде кусочка, пластины, проволоки, порошка, монокристалла), жидкий металл (ртуть, расплавы металлов, амальгамы – сплавы ртути), неметаллические материалы (уголь, графит и др.) и различные соединения (оксиды, карбиды и др.). Носителями заряда в электродах являются электроны, а в электролите – ионы. Электролит содержит заряженные частицы: катионы и анионы; чаще всего электролитом является водный раствор соли, но расплавы солей – это тоже электролиты (большинство редких элементов в металлическом состоянии получают именно электролизом расплавов солей).

Что же такое электродный потенциал?

В контакте с раствором находится только поверхностный слой материала электрода, поэтому *физическое состояние атомов, молекул или ионов, находящихся внутри твердой фазы и на ее границе с любой иной фазой, неравноценно.*

В первом случае (внутри фазы) *силовое поле межчастичных взаимодействий* ***изотропно****, то есть однородно по всем направлениям.* Иная ситуация имеет место для частиц, расположенных на поверхности раздела. Воздействие на них со стороны *собственной фазы и со стороны другой фазы* теперь не скомпенсировано, но переходу частицы из поверхностного слоя внутрь твёрдой фазы препятствует отталкивание со стороны уже имеющихся там.

Равновесие системы в целом достигается разными путями, в том числе и за счет более упорядоченного расположения поверхностных частиц.

В настоящее время существует несколько теорий, объясняющих возникновение скачка потенциала на границе раствор – металл. Наиболее современной является *сольватационная теория электродного потенциала*. В соответствии с этой теорией скачок потенциала на границе раствор – металл вызван следующими процессами:

1) ионизацией атомов металлов на ионы и электроны внутри металла. Согласно современным представлениям о строении металлов в узлах кристаллической решетки расположены ионы металла, находящиеся в равновесии с электронами, которые образуют *электронный газ*, обеспечивающий электрическую проводимость металлов;

2) сольватацией ионов металла, находящихся на его поверхности, при соприкосновении с раствором, содержащим молекулы растворителя L.

Обе стадии и общую реакцию на границе раствор/металл можно записать в виде реакций:

На границе раствор-металл формируется двойной электрический слой (ДЭС) (рассмотрен ниже), которому соответствует скачок потенциала, называемый равновесным.

Электродный потенциал – это разность электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом.

Измерить абсолютное значение электродного потенциала, возникающего на границе «металл-раствор», невозможно, т.к. для подключения измерительного прибора необходим второй металлический электрод, на котором при погружении в раствор сразу же образуется свой собственный двойной электрический слой, то есть скачок потенциала. В этом случае измеряют только относительную величину потенциала по отношению к электроду, принятому за стандарт, при этом будет измерена разность потенциалов двух электродов, называемая электродвижущей силой (ЭДС) цепи.

Таким образом, *электродным потенциалом называют ЭДС электрохимической цепи, составленной из исследуемого электрода и стандартного.*

2. Уравнение Нернста

В ходе химической реакции при работе гальванического элемента на каждом электроде растворяется или выделяется n молей вещества. В соответствии с законом Фарадея во внешней цепи протекает nF кулонов электричества. (F — постоянная Фарадея, Кл/моль).

Для равновесного обратимого и самопроизвольного процесса, протекающего в гальваническом элементе при постоянных температуре и давлении, уменьшение энергии Гиббса равно максимальной полезной работе.

$A'_{max} = -\Delta G$

Эта максимально полезная работа эквивалентна электрической энергии, равной nFE, получаемой при работе гальванического элемента.

$A_{эл} = nFE$, где

n — число электронов, пронимающих участие в процессе,

F — постоянная Фарадея (96 500 Кл),

E — ЭДС элемента.

Тогда $A'_{max} = A_{эл}$ и получим:

$\Delta G = -nFE$ (1)

Из формулы (1) получим выражение для ЭДС гальванического элемента:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (2)$$

Представим окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в гальваническом элементе, в общем виде:

$$bB + dD \in rR + qQ,$$

где B, D, R и Q — атомы или ионы, входящие в состав растворов электролитов, электродов и участвующие в окислительно-восстановительной реакции (для медно-цинкового гальванического элемента это ионы Cu^{2+} и Zn^{2+}); b, d, r и q — стехиометрические коэффициенты.

Если обозначать активность реагирующих веществ через активности a_B, $a_Д$, a_R, a_Q, то по уравнению изотермы химической реакции можно написать:

$$-\Delta G = RT(\ln Ka - \ln \frac{(a'_R)^r \cdot (a'_Q)^q}{(a'_B)^b \cdot (a'_D)^d}), \quad (3)$$

где Ка — константа равновесия окислительно-восстановительной реакции гальванического элемента, выраженная через активность; a'_R, a'_Q, a'_B, a'_D — начальные и конечные неравновесные концентрации веществ в виде активности, определяющие химическую реакцию в гальваническом элементе.

Подставив выражение для энергии Гиббса ΔG из уравнения (3) в уравнение (2), получим:

$$E = \frac{A'_{max}}{nF} = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF}(\ln Ka - \ln \frac{(a'_R)^r \cdot (a'_Q)^q}{(a'_B)^b \cdot (a'_D)^d}) \quad (4),$$

$$E = \frac{RT}{nF}\ln Ka - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{(a'_R)^r \cdot (a'_Q)^q}{(a'_B)^b \cdot (a'_D)^d} \quad (5),$$

$$\frac{(a'_R)^r \cdot (a'_Q)^q}{(a'_B)^b \cdot (a'_D)^d} = Ka'.$$

Уравнения (4) и (5) представляет собой промежуточные варианты уравнения Нернста для выражения ЭДС гальванического элемента.

Проведем дальнейшее преобразования уравнения (5). Первый член этого уравнения (RT/nF)lnKa при данной температуре есть величина постоянная. Если начальная активность веществ, участвующих в химической реакции при работе гальванического элемента, равна единице, т.е. $a'_R = a'_Q = a'_B = a'_D = 1$, то второй член уравнения (5) обращается в нуль:

$$\ln \frac{(a'_R)^r \cdot (a'_Q)^q}{(a'_B)^b \cdot (a'_D)^d} = \ln 1 = 0$$

В этих условиях ЭДС гальванического элемента принята за стандартную и обозначается через E^0

$$E^o = \frac{RT}{nF} \ln Ka \quad (6)$$

Стандартная ЭДС определяется как разность стандартных электродных потенциалов гальванического элемента

$$E^o = \varphi_+^o - \varphi_-^o$$

С учетом равенства (6) уравнение Нернста можно представить следующим образом:

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a'_B)^r \cdot (a'_Q)^q}{(a'_B)^b \cdot (a'_D)^d}$$

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln Ka' \quad (7) \text{ - уравнение Нернста}$$

где E^0 — стандартная ЭДС элемента; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; n — число электронов (валентность ионов) в соответствии со стехиометрическим уравнением реакций; F — постоянная Фарадея.

Величины R и F — постоянные, а при данной температуре и RT/F тоже будет постоянной. Перейдем от натуральных логарифмов к десятичным и освободимся от отрицательного знака перед вторым членом уравнения (7) (напомним, что для этого необходимо воспользоваться обратным логарифмом — короче говоря, поменять местами числитель со знаменателем). После преобразования вместо уравнения (2) ЭДС гальванического элемента при 298К будет равна

$$E = E^o + \frac{0.059}{n} \lg \frac{(a'_B)^b \cdot (a'_D)^d}{(a'_B)^r \cdot (a'_Q)^q} \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) можно считать окончательным вариантом записи уравнения Нернста.

3. Стандартный и формальный потенциалы

Сущность возникновения электродного потенциала заключается в следующем. Если пластинку металла M погрузить в раствор, содержащий его ионы

M^{n+} (p) + ne^- ↔ M (k)

то между металлом и раствором возникает разность потенциалов, называемая *электродным потенциалом.* Эта разность зависит от природы металла и концентрации ионов в растворе, а также от температуры. Для реакции,

протекающей в стандартных условиях, связь энергии Гиббса т электродного потенциала выражается уравнением $\Delta G^0 = nFE^0$.

Величину E^0 называют стандартным электродным (ОВ) потенциалом. Значения стандартного электродного потенциала растворенных веществ относят к 1М растворам, а для газообразных веществ – к 101 325 Па. В качестве стандартной температуры принимают 250С. Значения электродных потенциалов берутся относительно системы H^+ (р) + e^- ↔ ½ H_2 (г), у которой принято считать $E^0 = 0$. Эта система называется водородным электродом. Металлы располагают в ряд напряжения металлов относительно водородного электрода. Например, E^0 цинка равен -0,76 В, а меди +0,34В. Цинк - более сильный восстановитель, чем мель, и будет вытеснять медь из растворов, содержащих ионы меди Zn (к) + Cu^{2+}(р) = Cu (к) + Zn^{2+} (р). Электродные потенциалы зависят соотношений концентраций окисленной и восстановленной форм веществ, температуры, природы растворителя, pH среды и др.

В таблице стандартных электродных потенциалов потенциалы расположены в порядке возрастания, что соответствует уменьшению восстановительной и повышению окислительной активности систем. Ряд металлов, расположенных в порядке возрастания их стандартных потенциалов Е0 называют рядом напряжения металлов. Чем меньше (более отрицательное) значение Е0, тем выше восстановительная способность восстановленной формы (металла) и ниже окислительная способность его ионов. Так, в ряду напряжений металл способен вытеснять, отдавая е, следующие за ним в ряду металлы из растворов их солей. Стандартный потенциал Е0 частный случай равновесного Ер при стандартном состоянии электрохимической системы. Величины Ер Ox/Red и ЭДС , ЕЭ, зависят от : природы электрода; состава электролита; температуры.

Стандартные потенциалы пригодны для расчетов равновесий в системах, когда можно пренебречь электростатическими взаимодействиями и конкурирующими химическими реакциями с участием окисленной или восстановленной формы. Для уменьшения погрешностей в расчетах, проводимых для реальных условий, используются формальные потенциалы.

СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ РЯДА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 25 °С

Электрод	Электродная р-ция	E^0, В
Li^+; Li	$Li^+ + e = Li$	− 3,045
K^+; K	$K^+ + e = K$	− 2,925
Ba^{2+}; Ba	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	− 2,92
Na^+; Na	$Na^+ + e = Na$	− 2,714
Mg^{2+}; Mg	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	− 2,356
Al^{3+}; Al	$Al^{3+} + 3e = Al$	− 1,67
Ti^{2+}; Ti	$Ti^{2+} + 2e = Ti$	− 1,63
Mn^{2+}; Mn	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	− 1,18
OH^-, H_2; Pt	$2H_2O + 2e = 2OH^- + H_2$ (газ)	− 0,828
Zn^{2+}; Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	− 0,763
I^-, TlI; Tl	$TlI + e = Tl + I^-$	− 0,74
Br^-, TlBr; Tl	$TlBr + e = Tl + Br^-$	− 0,658
Cl^-, TlCl; Tl	$TlCl + e = Tl + Cl^-$	− 0,557
Fe^{2+}; Fe	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	− 0,440
Cr^{3+}, Cr^{2+}; Pt	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	− 0,424
Cd^{2+}; Cd	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	− 0,402
SO_4^{2-}, $PbSO_4$; Pb	$PbSO_4 + 2e = Pb + SO_4^{2-}$	− 0,351
Tl^+; Tl	$Tl^+ + e = Tl$	− 0,336
Ni^{2+}; Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	− 0,257
H^+, CO_2, HCOOH; Pt	$CO_2 + 2H^+ + 2e = HCOOH$	− 0,16
I^-, AgI; Ag	$AgI + e = Ag + I^-$	− 0,152
Pb^{2+}; Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	− 0,125
H^+, H_2; Pt	$2H^+ + 2e = H_2$ (газ)	0,000
UO_2^{2+}, UO_2^+; Pt	$UO_2^{2+} + e = UO_2^+$	0,05
H^+, HCOOH, CH_2O; Pt	$HCOOH + 2H^+ + 2e = CH_2O + H_2O$	0,056
Br^-, AgBr; Ag	$AgBr + e = Ag + Br^-$	0,071
Cu^{2+}, Cu^+; Pt	$Cu^{2+} + e = Cu^+$	0,159
Cl^-, AgCl; Ag	$AgCl + e = Ag + Cl^-$	0,222
H^+, CH_2O, CH_3OH; Pt	$CH_2O + 2H^+ + 2e = CH_3OH$	0,232
H^+, UO_2^{2+}, U^{4+}; Pt	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e = U^{4+} + 2H_2O$	0,27
Cu^{2+}; Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,340
$Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$; Pt	$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	0,361
Cu^+; Cu	$Cu^+ + e = Cu$	0,520
I_2, I^-; Pt	$I_2 + 2e = 2I^-$	0,535
I_3^-, I^-; Pt	$I_3^- + 2e = 3I^-$	0,536
H^+, CH_3OH, CH_4; Pt	$CH_3OH + 2H^+ + 2e = CH_4 + H_2O$	0,59
SO_4^{2-}, Hg_2SO_4; Hg	$Hg_2SO_4 + 2e = 2Hg + SO_4^{2-}$	0,615
Fe^{3+}, Fe^{2+}; Pt	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0,771
Hg^{2+}; Hg	$Hg^{2+} + 2e = 2Hg$	0,796
Ag^+; Ag	$Ag^+ + e = Ag$	0,799
Hg^{2+}, Hg_2^{2+}; Pt	$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$	0,911
Br^-, Br_2; Pt	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1,065
H^+, O_2; Pt	$4H^+ + O_2 + 4e = 2H_2O$	1,229
H^+, MnO_2, Mn^{2+}; Pt	$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
Tl^{3+}, Tl^+; Pt	$Tl^{3+} + 2e = Tl^+$	1,25
Cl^-, Cl_2; Pt	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1,358
H^+, $Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{3+}; Pt	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,36
H^+, Pb^{2+}, PbO_2; Pt	$PbO_2(\alpha) + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,468
H^+, MnO_4^-, Mn^{2+}; Pt	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
Au^{3+}; Au	$Au^{3+} + 3e = Au$	1,52
H^+, SO_4^{2-}, $PbSO_4$, PbO_2; Pt	$PbO_2(\alpha) + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$	1,698
H^+, MnO_4^-, MnO_2; Pt	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1,70
Ce^{4+}, Ce^{3+}; Pt	$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	1,72
Au^+; Au	$Au^+ + e = Au$	1,83
H^+, F_2; Pt	$F_2 + 2H^+ + 2e = 2HF(aq)$	3,053

Формальный электродный потенциал E Ox/Red0′ - *это потенциал полуреакции, измеренный при условии, что концентрации окисленной и восстановленной формы равны 1 моль/л, а концентрации посторонних ионов известны.*

Формальный электродный потенциал является аналогом условной концентрационной константы равновесия.

Величина формального потенциала зависит от ионной силы раствора, природы и концентрации посторонних электролитов. По величине форм электрод потенциала можно судить о протекании процессов комплексообразования, выпадения осадков.

$$E_{Ox/Red} = \mathbf{E^0_{Ox/Red}} + \frac{0,059}{\mathbf{n}} \mathbf{lg} \frac{\mathbf{y^a_{Ox}}}{\mathbf{y^b_{Red}}} + \frac{\mathbf{0,059}}{\mathbf{n}} \mathbf{lg} \frac{\mathbf{\alpha^a_{Ox}}}{\mathbf{\alpha^b_{Red}}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C^a_{Ox}}{C^b_{Red}}$$

Он равен выделенной полужирным шрифтом сумме первых трех членов в приведенном выше уравнении.

Формальным потенциалом принято называть потенциал полуреакции при условии, что концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 М, а концентрации посторонних электролитов известны. Наряду с величинами стандартных потенциалов для многих окислительно-восстановительных систем приводятся значения формальных потенциалов и указываются условия, в которых они измерены, т. е. состав и концентрация электролита.

4. Связь константы равновесия со стандартными потенциалами

Если химическая реакция достигает состояния динамического равновесия (состояние, при котором прямая и обратная реакции протекают с одинаковой скоростью), то это состояние полностью описывается температурой, концентрацией (давлением в случае газофазовой реакции) и химическим составом системы. Зная равновесную концентрацию Ci (парциональное давление Pi), химический состав, можно подсчитать для данной температуры константу равновесия К. Для реакции аА + вВ + ... = дД + еЕ константа равновесия определяется следующим образом:

$$K_C = \frac{C_D^d}{C_A^a} \cdot \frac{C_E^e \ldots}{C_B^b \ldots} \quad (1)$$

Реакция в растворе

$$K_P = \frac{P_Д^д}{P_В^в} \cdot \frac{P_E^e \dots}{P_A^a \dots} \quad (2)$$

Реакция в газовой среде

Высоким значениям К соответствует большое количество продуктов реакции в равновесной смеси (большая часть исходных веществ прореагировала). Малым значениям К соответствует малое количество продуктов. По константе равновесия судят о степени прохождения химической реакции.

Изменение изобарного потенциала связано с константой равновесия уравнением:

$\Delta G = - 2{,}303\ RT\lg K$ (3)

При Т = 298,15 К_ $\Delta G = - 5.71 \lg K\ 298$(кДж/моль) (4)

С помощью уравнений (3) и (4) можно вычислить К для реакции, протекающей при температуре Т, если известно ΔG. С учетом уравнений

$$\Delta G^o = [д(\Delta G^o{}_{обр.})_Д + e(\Delta G^o{}_{обр.})_E + \dots] - [a(\Delta G^o{}_{обр.})_A + в(\Delta G^o{}_{обр.})_B + \dots]$$

и (4) нетрудно дополнить соотношение:

$$2{,}303\ lgK = \frac{\Delta H}{PT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

Это уравнение применяют для двух различных целей.

Если известно изменение энтальпии реакции (ΔН) и ее константа равновесия при какой-либо одной температуре, то. можно вычислить значение константы равновесия этой реакции при любой другой температуре. И наоборот, если известны значения K_1 и K_2 при двух различных температурах это позволяет найти изменение энтальпии для рассматриваемой реакции.

Величина К весьма чувствительна к значениям ΔН и ΔS. При низких температурах, как это видно из уравнения (5), константа равновесия для однотипных реакций будет определяться в первую очередь энтальпией реакции, при высоких температурах - энтропией реакции.

Изобарный потенциал - мера количественной, оценки направленности окислительно-восстановительных реакции

Важным примером термодинамики в химии является установление соотношения между изменением изобарного потенциала в окислительно-восстановительной реакции и электрохимическими потенциалами соответствующих "полуреакций" окисления и восстановления. Такого рода процессы протекают, в частности, в гальваническом элементе. Для таких же

окислительно-восстановительных реакций изменение изобарного потенциала определяется произведением протекающего через гальванический элемент электрического заряда n · F (n - количество электронов, участвующих в электрохимической реакции, F=96500 Кл - число Фарадея) на электродвижущую силу элемента E:

$\Delta G = - nFE$. (6)

Уравнение (6) указывает, что возможны только те окислительно-восстановительные процессы, которые обеспечивают положительное значение E. Электродвижущая сила - это разность потенциалов гальванического элемента при бесконечно медленном течении реакции (когда сила во внешней грани гальванического элемента равна нулю).

Величина E рассчитывается по разности электродных потенциалов окисления и восстановления:

$E = \gamma_{окисл} - \gamma_{восст}$ (7)

Для стандартных условий (концентрация ионов или молекул, участвующих в реакции, равны единице) электродный потенциал называется стандартным и обозначается E^0.

5. Направление реакции окисления и восстановления

Процессы окисления и восстановления неразрывны друг от друга и протекают всегда одновременно. Окислитель, присоединяя электроны, превращается в соответствующий восстановитель, и каждому восстановителю соответствует определенный окислитель.

Таким образом, *окислитель (О) и восстановитель (В) образуют сопряженную окислительно-восстановительную пару,* равновесие между компонентами которой выражается схемой:

$$O + ne^- \rightleftharpoons B,$$

где:

– О — окисленная форма (окислитель);

– В — восстановленная форма (восстановитель);

– ne^- — n электронов, принимаемых окислителем;

– ⇌ — символ обратимости процесса (равновесие).

Можно сформулировать общий принцип, определяющий окислительно-восстановительные свойства пары О/В: *чем сильнее окислитель, тем слабее восстановитель и, наоборот.*

Относительная активность различных окислителей и восстановителей количественно характеризуется величиной **стандартного электродного потенциала E°о/в*):** *чем выше значение E°о/в, тем сильнее окислитель и тем слабее восстановитель пары О/В.*

Кроме этого, окислительно-восстановительные пары зависят от концентраций окислителя ($C_о$), восстановителя ($C_в$) и температуры в соответствии с уравнением Нернста:

$$Eо/в = E^{\circ}о/в+(RT/Fn)\ln C_о/C_в = E^{\circ} + (0.059/n)\lg C_о/C_в,$$

Окислительно-восстановительные процессы подчиняются общим законам термодинамики, т.е. могут протекать самопроизвольно при выполнении условия $\Delta G < 0$.

Изменение энергии Гиббса реакции связано с ЭДС (Е) гальванического элемента, в котором идет данная окислительно-восстановительная реакция, соотношением: $\Delta G = -nFE$,

где F = 96500 Кл/моль - постоянная Фарадея. Учитывая это, условие возможности самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции может быть записано в виде:

Е = Еок - Евос > 0 или Еок > Евос

Иными словами, окислительно-восстановительная реакция возможна, если электродный потенциал пары, содержащей данный окислитель, больше электродного потенциала пары, содержащей данный восстановитель.

Пример:

Определить возможность протекания реакции между растворами бихромата калия и нитритом натрия (разобрана в предыдущем разделе).

Выписываем уравнения отдельно процессов окисления и восстановления и величины электродных потенциалов, соответствующие этим окислительно-восстановительным парам:

1. Полуреакция восстановления (окислитель — $Cr_2O_7^{2-}$)

В кислой среде дихромат-ион восстанавливается до Cr^{3+}:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Стандартный потенциал:

$$E^{\circ}_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = +1{,}33\ \text{В}$$

2. Полуреакция окисления (восстановитель — NO_2^-)

Нитрит-ион окисляется до нитрат-иона:

$$NO_2^- + H_2O - 2e^- \rightarrow NO_3^- + 2H^+$$

Стандартный потенциал (обратная реакция восстановления NO_3^-/NO_2^-):

$$E^\circ_{NO_3^-/NO_2^-} = +0{,}94\ \text{В}$$

Сопоставляя значения потенциалов, делаем вывод, что $Cr_2O_7^{2-}$ более сильный окислитель, чем NO_3^-, следовательно, данная реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении.

6. Факторы, влияющие на направление окислительно-восстановительных реакций

Температура: Температура влияет как на константу равновесия окислительно- восстановительных реакций, так и на их скорость. Как правило, окислительно-восстановительные реакции обладают большим тепловым эффектом, поэтому изменение температуры оказывает значительное влияние на константу равновесия. Многие окислительно-восстановительные реакции идут при комнатной температуре медленно и для их проведения требуется нагревание.

Посторонние ионы: Анионы влияют на реакцию между катионами, катионы - на реакцию между анионами. Иногда посторонние ионы могут являться катализаторами окислительно-восстановительных реакций.

Влияние pH: Ионы H^+ могут, во-первых, сами участвовать в окислительно-восстановительной реакции, во-вторых, окисленная или восстановленная форма может протонироваться, образуя новые окислительно-восстановительные пары.

Образование малорастворимых соединений:

Образование малорастворимых соединений приводит к уменьшению концентрации окисленной или восстановленной формы и, следовательно, к изменению величины электродного потенциала.

Комплексообразование:

Окисленная или восстановленная форма либо они обе вместе могут связываться в комплексные соединения с ионами, присутствующими в растворе. Это приводит к изменению величины электродного потенциала.

Характер протекания ОВ реакции зависит от химической природы взаимодействующих веществ и от условий проведения реакции: концентрации реагентов, температуры, наличия катализатора, характера среды. Рассмотрим примеры:

Влияние концентрации реагента:

$Zn + H_2SO_{4(разб.)} = ZnSO_4 + H_2\uparrow$	**$3Zn + 4H_2SO_{4(конц.)} = 3ZnSO_4 + S + 2H_2O$**
$Zn^0 - 2e = Zn^{+2}$	$Zn^0 - 2e = Zn^{+2}$
$2H^+ + 2e = H_2^0$	$S^{+6} + 6e = S^0$

Разбавленная серная кислота является окислителем за счет катиона H^+, а концентрированная – за счет атома серы S^{+6}.

Влияние температуры:

- на холоду-	**при нагревании**
$Cl_2^0 + 2KOH = KCl + KClO + H_2O$	**$3Cl_2^0 + 6KOH = 5KCl^- + KCl^{+5}O_3 + 3H_2O$**
$Cl^0 - e = Cl^+$	$Cl^0 - 5e = Cl^{+5}$
$Cl^0 + e = Cl^-$	$Cl^0 + e = Cl^-$

При нагревании окисление хлора происходит более глубоко (до степени окисления +5), по сравнению с реакцией, протекающей на холоду (до степени окисления +1).

Влияние катализатора:

- без катализатора:	**- с катализатором:**
$4N^{-3}H_3 + 3O_2^0 = 2N_2^0 + 6H_2O^{-2}$	$4N^{-3}H_3 + 5O_2^0 = 4N^{+2}O + 6H_2O$
$2N^{-3} - 6e = N_2^0$	$N^{-3} - 5e = N^{+2}$
$O_2^0 + 4e = 2O^{-2}$	$O_2^0 + 4e = 2O^{-2}$

Катализатор способствует более глубокому окислению азота в аммиаке.

Влияние характера среды: - кислая среда:

Влияние характера среды:

- кислая среда:

$2KMn^{+7}O_4 + 5Na_2S^{+4}O_3 + 3H_2SO_4 = 2Mn^{+2}SO_4 + 5Na_2S^{+6}O_4 + 3H_2O + K_2SO_4$

$Mn^{+7} + 5e = Mn^{+2}$

$S^{+4} - 2e = S^{+6}$

- нейтральная среда:

$2KMn^{+7}O_4 + 3Na_2S^{+4}O_3 + H_2O = 2Mn^{+4}O_2 + 3Na_2S^{+6}O_4 + 2KOH$

$Mn^{+7} + 3e = Mn^{+4}$

$S^{+4} - 2e = S^{+6}$

- щелочная среда:

$2KMn^{+7}O_4 + Na_2S^{+4}O_3 + 2KOH = 2K_2Mn^{+6}O_4 + Na_2S^{+6}O_4 + H_2O$

$Mn^{+7} + e = Mn^{+6}$

$S^{+4} - 2e = S^{+6}$

Как видно из приведенных реакций, один и тот же окислитель $KMnO_4$ принимает наибольшее число электронов в кислой среде, где он проявляет наиболее сильные окислительные свойства по сравнению с нейтральной и щелочной средой.

Поэтому, прежде чем написать уравнение реакции, протекающей в смеси заданных веществ, нужно ответить на следующие вопросы:

Возможна ли в принципе ОВР между данными веществами? Если да, то установить продукты реакции.

7. Понятие о смешанных потенциалах

Смешанный потенциал — понятие в электрохимии, которое означает электродный потенциал, возникающий в результате одновременного действия двух или более разных окислительно-восстановительных пар, при этом суммарный электродный ток равен нулю.

Согласно определению IUPAC, смешанный потенциал — это потенциал электрода (относительно подходящего электрода сравнения, часто стандартного водородного электрода), когда значительная доля анодного или катодного тока возникает от двух или более разных окислительно-восстановительных пар, но, когда общий ток на электроде остаётся равным нулю.

Также смешанный потенциал может называться гальваническим потенциалом пары.

Измерить абсолютное значение смешанного потенциала невозможно, так как для подключения измерительного прибора необходим второй металлический электрод, на котором при погружении в раствор сразу же образуется свой собственный двойной электрический слой (скачок потенциала). В этом случае измеряют относительную величину потенциала по отношению к электроду, принятому за стандарт. При этом измеряют разность потенциалов двух электродов, которая называется электродвижущей силой (ЭДС) цепи.

8. Механизмы окислительно-восстановительных реакций

Особенностью реакций окисления-восстановления является, как правило, сравнительно низкая скорость достижения равновесия. Это связано со сложным механизмом передачи электронов. Непосредственный перенос электрона может происходить только в *газовой фазе* между атомом и его ионом при перекрывании электронных орбиталей частиц, подошедших на близкое расстояние друг к другу: $M + M^+ = M^+ + M$, скорость переноса электрона $\sim 10^{-15}$ с. Ядра атомов за такое короткое время не успевают переместиться, т.е. при самом акте передачи электрона структура частиц вещества не изменяется.

В конденсированных фазах, в том числе в растворах, механизм переноса электрона сложнее и непосредственно перенос электрона неосуществим, так как сольватные оболочки ионов и молекулы растворителя препятствуют перекрыванию орбиталей атомов, участвующих в обмене электронами. Механизм окислительно-восстановительных реакций в растворах включает сначала предварительную перестройку взаимодействующих частиц с образованием переходного состояния (активированного комплекса), а затем уже перенос электрона. На образование активированного комплекса затрачивается энергия.

Возможны два механизма окисления – восстановления: *внешнесферный и внутрисферный.* При внешнесферном механизме окислитель и восстановитель взаимодействуют непосредственно друг с другом. Такой механизм характерен для О-В реакций с участием инертных комплексов: обмен лигандов у них идет медленнее, чем перенос электронов. Достаточное условие обмена электронами в этом случае – перестройка комплексных ионов с образованием промежуточного соединения с тем же пространственным расположением лигандов, например систем $Fe(H_2O)_6^{3+}/Fe(H_2O)_6^{2+}$; $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$; MnO_4^-/MnO_4^{2-} и др.

При внутрисферном переносе окислитель и восстановитель соединены через мостик (например, лиганд комплекса), по которому и идет перенос электрона. В этом случае процесс состоит из трех стадий: образование мостикового соединения, передача электрона и разрыв мостиковой связи:

$M–X + M^I = M–X–M^I = M + X–M^I$.

Можно выделить несколько типов реакций, протекающих медленно.

1. Скорость реакций обычно мала, если количество отдаваемых и принимаемых ионами электронов больше одного и различно для разных ионов.

ПРИМЕР. $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$,

$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0{,}77$ В,

$E^0(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = +0{,}15$ В.

2. Очень медленными являются реакции многоэлектронного переноса со значительной структурной перестройкой, а также реакции с участием газообразных веществ.

ПРИМЕР. $2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$,

$E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +1{,}53$ В,

$E^0(CO_2/C_2O_4^{2-}) = -0{,}47$ В.

ПРИМЕР. Стандартный потенциал редокспары $E^0(ClO_4^-/Cl^-)$ = +1,38 В, что свидетельствует о достаточно сильных окислительных свойствах перхлорат-иона в водных растворах. Но реально они не проявляются в значительной степени, что объясняется большой устойчивостью тетраэдрической внутренней сферы оксокомплекса ClO_4^-. Поэтому реакции с участием редокспары ClO_4^-/Cl^- протекают медленно.

3. Скорость реакций типа «катион + катион» ($Sn^{2+}+Fe^{3+}\rightarrow$) и «анион + анион» ($IO_3^-+I^-\rightarrow$) обычно существенно меньше, чем скорость реакций «катион + анион». Используют специфические химические способы превращения одного из реагирующих ионов в ион противоположного знака.

ПРИМЕР. Реакцию $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$ проводят в солянокислой среде, которая способствует превращению катиона Fe^{3+} в анионный комплекс $[FeCl_4]^-$. Далее взаимодействие идет по схеме: $Sn^{2+} + 2[FeCl_4]^- \rightarrow Sn[FeCl_4]_2$ (окислитель и восстановитель соединяются через мостики Cl^-, внутрисферный перенос электрона) $\rightarrow$ разрыв мостиков связи $\rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+} + 8Cl^-$.

4. В растворах медленно протекают также многие реакции с участием газообразных веществ.

9. Основные неорганические и органические окислители и восстановители, применяемые в анализе

Химические вещества можно разделить на типичные окислители, типичные восстановители, и вещества, которые могут проявлять и окислительные, и восстановительные свойства. Некоторые вещества практически не проявляют окислительно-восстановительную активность.

В анализе используют как неорганические, так и органические окислители и восстановители в окислительно-восстановительных реакциях.

Окислители — атомы, молекулы или ионы, которые принимают электроны (восстанавливаются).

В лабораторной практике наиболее часто используются следующие окислители:

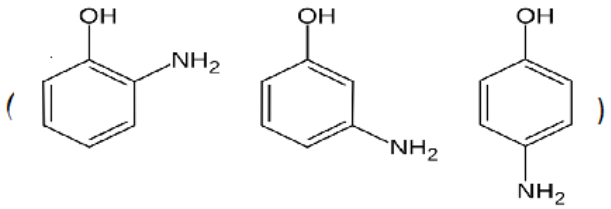
- *перманганат калия ($KMnO_4$);*
- *дихромат калия ($K_2Cr_2O_7$);*
- *азотная кислота (HNO_3);*
- *концентрированная серная кислота (H_2SO_4);*
- *пероксид водорода (H_2O_2);*
- *оксиды марганца (IV) и свинца (IV) (MnO_2, PbO_2);*
- *расплавленный нитрат калия (KNO_3) и расплавы некоторых других нитратов.*
- *йод (I_2)*

К восстановителям, которые применяются в лабораторной практике относятся:

Неорганические:

- *магний (Mg), алюминий (Al), цинк (Zn) и другие активные металлы;*
- *водород (H_2) и углерод (C);*
- *иодид калия (KI);*
- *сульфид натрия (Na_2S) и сероводород (H_2S);*
- *сульфит натрия (Na_2SO_3);*
- *хлорид олова ($SnCl_2$).*

Органические:

- *гидрохинон* 
- *аминофенолы* 

Контрольные вопросы:

1. Что такое окислительно-восстановительная реакция?

2. Что такое электродный потенциал?

3. Какие факторы влияют на ОВР?

Рекомендуемая литература:

1. Никитина, Н. Г. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебник и практикум для вузов / Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханина; под редакцией Н. Г. Никитиной. — 5-е изд., испр. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 451 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-18193-7. — Текст: электронный. - URL: https://urait.ru/bcode/582531/p.1

2. Апарнев, А. И. Аналитическая химия: учебное пособие для вузов / А. И. Апарнев, Г. К. Лупенко, Т. П. Александрова, А. А. Казакова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 77 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-17110-5. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. с. 60 — URL: https://urait.ru/bcode/585257/p.60.

3. Александрова, Э. А. Химические методы анализа: учебник и практикум для вузов / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2025. — 533 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-17719-0. — Текст: электронный. — URL: https://urait.ru/bcode/560067/p.304

4. Смагин, В. П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / В. П. Смагин, Л. В. Щербакова, Е. А. Лейтес [и др.]. — Санкт-Петербург: Лань, 2026. — 208 с. — ISBN 978-5-507-53579-8. — Текст: электронный. — URL: https://e.lanbook.com/book/510238