

Лекція 9. Окисно – відновні реакції.

План

1. Окисно – відновна рівновага.
2. Вплив електростатичних взаємодій.

1. Окисно – відновна рівновага.

Окисно – відновні реакції відбуваються з переносом електрона, тобто супроводжуються зміною ступеня окислення елемента:



O_{X1} та O_{X2} – окиснені форми елементів, Red_1 та Red_2 – відновлені форми елементів. Сукупність окисленої та відновленої форми являє собою окисно – відновну пару (O_{X1} / Red_1 ; O_{X2} / Red_2).

Напівреакції практично неможливі. Протікає повна реакція, що є сумою напівреакцій :



Для характеристики окисно – відновних властивостей пари використовують величину окисно – відновного потенціалу (E).

Експериментально визначити E будь – якої пари неможливо, тому визначають різницю потенціалів двох пар, одну з яких можна прийняти за точку відліку. Такою парою домовились рахувати систему $2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$ (водневий електрод). При $a_{H^+} = 1$ та тиску

$H_2 = 1$ атм E_{2H^+ / H_2} прийнято рахувати за 0 (при будь – якій температурі).

Водневий електрод являє собою посуд, наповнений розчином HCl (1,25 М), в який занурений електрод з платини, вкритий малодисперсійною платиною.

В посуд пропускають газоподібний водень під тиском 1 атм.

Якщо скласти гальванічний елемент з водневого електрода, являючого будь-яку окисно – відновну пару, то ЕРС такого елемента слугує кількісною оцінкою окисно – відновної властивості пари і називається потенціалом E .

Величина потенціалу залежить від температури й активностей окисленої та відновленої форми. Ця залежність виражається рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}},$$

де E – потенціал у момент рівноваги (В);

E^0 – стандартний потенціал, тобто потенціал при $\alpha_{Ox} = \alpha_{Red} = 1$;

R – універсальна газова стала (8,3144 Дж град⁻¹ моль⁻¹)

F – число Фарадея (96493 Кл моль⁻¹);

T – абсолютна температура (К);

n – число електронів, що беруть участь у напівреакціях

Постійні величини та коефіцієнт переходу від натуральних логарифмів до десятичних можна замінити температурним коефіцієнтом, рівним при + 20⁰ С 0,058. Рівняння Нернста тоді можна подати так:

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}}$$

Якщо в напівреакції беруть участь m йонів H^+ , то

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} \cdot \alpha_{H^+}^m,$$

де $E = E^0$ при $\alpha_{H^+} = 1$.

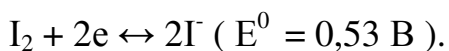
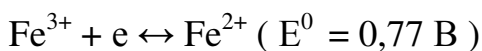
Якщо окислена чи відновлена форми являють собою тверду речовину чи газ, то їх активність рівна 1.

Величини стандартних потенціалів, виміряні відносно стандартного водневого електрода, наведені у довідниках і не залежать від концентрацій

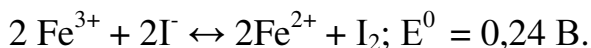
реагентів та йонної сили. Чим більше E^0 , тим більшим окисником є окислена форма пари і тим більш слабким відновником є її відновлена форма.

Окисно – відновна реакція між двома речовинами протікає у напрямку більш слабких окислених та відновлених форм. Для визначення напрямку необхідно порівняти E^0 обох пар, що беруть участь у реакції. Для цього необхідно написати напівреакції у формі напівреакцій відновлення та розрахувати значення E^0 . Якщо $E^0 = E_1^0 - E_2^0$, реакція (1) протікає зліва направо, якщо $E^0 < 0$ – справа наліво.

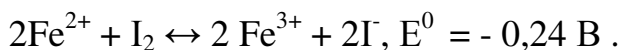
П р и к л а д. В якому напрямку протікають реакції між Fe^{3+} та I^-
Напівреакції



Віднімаємо другу реакцію від першої і переносимо члени:



Відповідно, реакції протікають зліва направо, тобто з виділенням I_2 . до цього ж висновку ми б дійшли віднімаючи першу реакцію від другої:



Реакція протікає справа наліво, тобто з виділенням I_2 .

Для кількісної оцінки глибини протікання реакції слугує константа рівноваги.

Для реакції (1)

$$K = \frac{\alpha_{OX2} \cdot \alpha_{Red1}}{\alpha_{OX1} \cdot \alpha_{Red2}}$$

Потенціали напівреакцій зображується рівнянням Нернста:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{OX1}}{\alpha_{Red1}}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{OX2}}{\alpha_{Red2}}$$

При рівновазі $E_1 = E_2$, відповідно

$$E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{OX2}}{\alpha_{Red2}} = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{OX2}}{\alpha_{Red2}}$$

Звідси

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{OX2}}{\alpha_{OX1}} \cdot \frac{\alpha_{Red1}}{\alpha_{Red2}} = \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$\ln K = \frac{(E_1^0 - E_2^0) nF}{RT}$$

На величину потенціалу впливають електростатичні та хімічні фактори. Потенціал з урахуванням цих факторів (при рівності концентрацій окисленої та відновленої форм) називається реальним (чи формальним) потенціалом.

2. Вплив електростатичних взаємодій.

В даному випадку рівняння Нернста можна представити так :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{OX}}{\alpha_{Red}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{OX} [OX]}{\gamma_{Red} [Red]} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{OX}}{\gamma_{Red}} +$$

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{[OX]}{[Red]}.$$

Сума перших двох членів являє собою реальний потенціал $E^{0'}$. $E^{0'}$ залежить від йонної сили розчину.