

## Окислительно-восстановительные реакции в аналитической химии

**1. Основные понятия.** Реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов, называются **окислительно-восстановительными**. Окислительно-восстановительными являются большинство лабораторных, промышленных и природных процессов, они являются основой жизнедеятельности (дыхание, обмен веществ, фотосинтез). О-в реакции лежат в основе многих аналитических методов: разложение металлических образцов кислотами, о-в титрование, потенциометрические методы.

**Окислители и восстановители.** Атомы, молекулы или ионы, *отдающие электроны*, называются *восстановителями*, а сам процесс отдачи электронов – *окислением*, т.е. во время реакции восстановитель окисляется и переходит в сопряженную окисленную форму. Атомы, молекулы или ионы, *принимающие электроны*, называются *окислителями*, а сам процесс присоединения электронов – *восстановлением*, т.е. окислитель, принимая электроны, восстанавливается и переходит в сопряженную восстановленную форму.



В о-в реакциях эти два процесса происходят одновременно. При этом окислители и восстановители всегда взаимодействуют в таких соотношениях, чтобы *число принимаемых и отдаваемых электронов были одинаковы*. Процесс окисления сопровождается увеличением степени окисления соответствующих элементов, а восстановления – наоборот, понижением степени окисления.

Проявление о-в свойств атомов различных элементов зависит от положения элемента в периодической системе, его степени окисления в веществе и от характера свойств, проявляемых другими участниками реакции. Металлы в свободном состоянии могут быть только восстановителями, а в своих соединениях проявляют только положительные степени окисления. Наиболее часто в технике в качестве *восстановителей* применяются: Na, Ca, Zn, Al, C, CO и H<sub>2</sub>.

В периодах ПС с повышением порядкового номера элемента понижаются восстановительные свойства простых веществ, а окислительные свойства

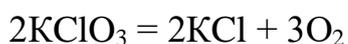
возрастают и становятся максимальными у галогенов. Самый сильный окислитель фтор ( $F_2$ ), но на практике чаще пользуются в качестве окислителей кислородом, хлором и бромом. Неметаллы (исключая фтор) в свободном виде способны проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства.

Соединения, в состав которых входят атомы элементов в своей максимальной положительной степени окисления, могут только восстанавливаться, выступая в качестве *окислителей*, например:  $HNO_3$  ( $N^{5+}$ ),  $K_2Cr_2O_7$  ( $Cr^{6+}$ ),  $PbO_2$  ( $Pb^{4+}$ ),  $KMnO_4$  ( $Mn^{7+}$ ). Соединения, содержащие элементы в их минимальной степени окисления, могут только окисляться, выступая в качестве *восстановителей*, например:  $H_2S$  ( $S^{2-}$ ),  $NH_3$  ( $N^{3-}$ ). Вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления, способны проявлять как окислительные свойства (при взаимодействии с более сильными восстановителями), так и восстановительные (при взаимодействии с более сильными окислителями), например:  $HNO_2$ ,  $H_3PO_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $S$ ,  $I_2$ ,  $Cl_2$ , нитриты, сульфиты.

Основным принципом при составлении уравнений о-в реакций, как и любой другой химической реакции, является равенство числа одних и тех же атомов до и после реакции, а также равенство суммы зарядов исходных и конечных веществ. Общее уравнение всего процесса составляется таким образом, чтобы число электронов, отданных восстановителем, было равно числу электронов, присоединенных окислителем. При составлении уравнений о-в реакций применяются методы электронного баланса и метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций).

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций:

1. *Межмолекулярные реакции*, в ходе которых окислитель и восстановитель находятся в разных веществах:  $C + H_2O = CO + H_2$
2. *Внутримолекулярные реакции* - окислитель и восстановитель (атомы разных элементов) находятся в составе одного вещества:

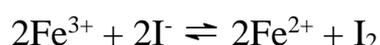


3. **Реакции диспропорционирования** (самоокисления – самовосстановления) - атомы одного и того же элемента являются и окислителем, и восстановителем:



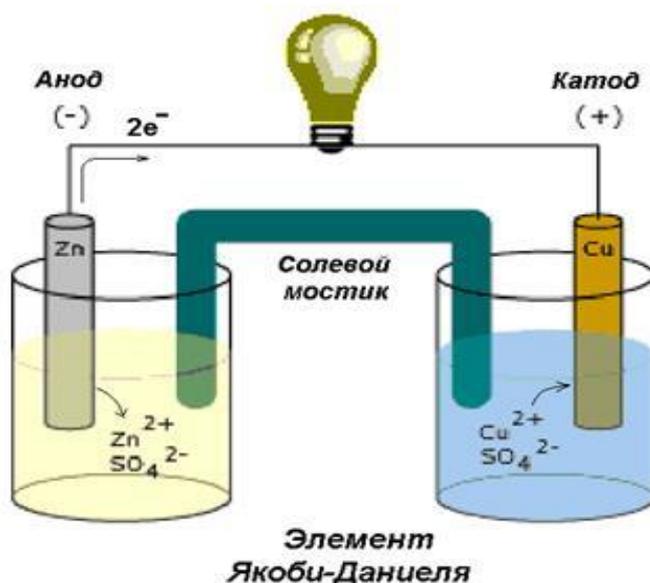
2. **Оценка о-в способности веществ.** Способность отдавать (или принимать) электроны у разных веществ различна. Для оценки этой способности, как и в случае любой другой химической реакции, могут служить константы равновесия.  $\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \rightleftharpoons \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$   $K = \frac{[\text{Ox}_1] \cdot [\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2] \cdot [\text{Red}_1]}$

Для оценки о-в способности более удобной оказалась другая т/д величина – потенциал. Это связано с уникальной особенностью данного типа реакций. Разделение о-в реакции на полуреакции является не только формальным приемом, облегчающим толкование процесса передачи электронов или подбора стехиометрических коэффициентов, но имеет вполне определенный физический смысл. В отличие от обычных химических реакций при протекании о-в реакций прямой контакт между реагирующими частицами можно заменить контактом каждого из участников реакции с проводником первого рода (металл, графит и т.д.). Например, реакция между хлоридом железа и иодистым калием:



Компоненты каждой полуреакции можно поместить в разные сосуды и соединить их солевым мостиком (полоской фильтровальной бумаги, смоченной раствором KCl, или стеклянной трубкой, заполненной раствором KCl). Если в

каждый сосуд опустить инертные электроды (платиновые или пластинки) и на гальванометр замкнуть их прибор подключить к потенциометру, то покажет наличие

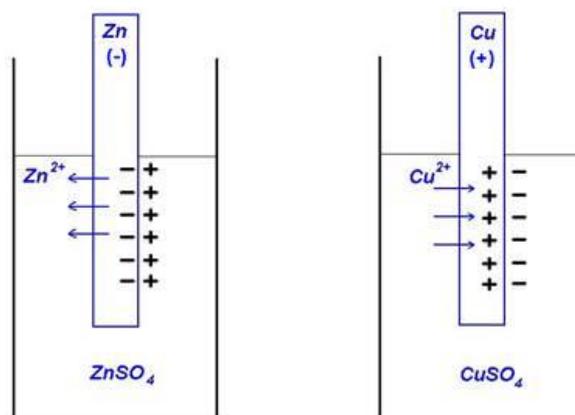


каждый сосуд опустить инертные электроды (платиновые или пластинки) и на гальванометр подключить к потенциометру, то покажет наличие

тока.

При погружении металла в раствор его соли также возникает двойной электрический слой, но в этом случае возможны два варианта. Если концентрация катионов в растворе мала или металл достаточно активный, то металлическая пластинка заряжается отрицательно (Zn – ZnSO<sub>4</sub>). В том случае, когда концентрация катионов металла в растворе велика или металл малоактивный, металлическая пластинка заряжается положительно (Cu – CuSO<sub>4</sub>).

В любом случае на границе раздела двух фаз образуется двойной электрический слой. **Разность (скачок) потенциалов**, возникающий между металлом и жидкой фазой, называется **электродным потенциалом  $E$** . Потенциалу металла приписывается тот знак, который возникает на его поверхности в двойном электрическом слое.



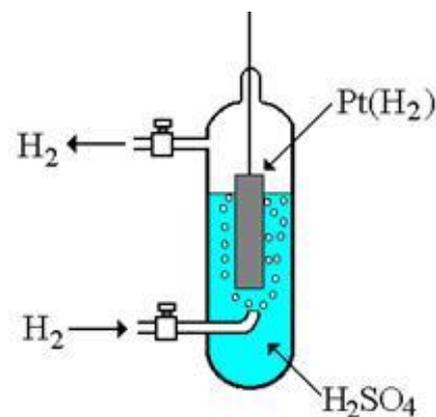
**Стандартные электродные потенциалы.** Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента может быть измерена с помощью *потенциометра*. ЭДС является разностью потенциалов двух электродов:  $ЭДС = E_1 - E_2$ ,

где  $E_1$  — потенциал окислителя;  $E_2$  — потенциал восстановителя.

Величина ЭДС непосредственно характеризует способность электронов данного восстановителя переходить к данному окислителю.

Потенциал отдельной о-в пары измерить невозможно. Однако относительные электродные потенциалы можно легко получить, если комбинировать ее с другой о-в парой так, чтобы получился гальванический элемент, и затем измерить возникающую ЭДС этого гальванического элемента. Для того чтобы получать сравнимые результаты необходимо измерять о-в потенциал различных пар относительно одной и той же о-в пары. Поэтому на практике измеряется разность потенциалов между электродным потенциалом исследуемой системы и потенциалом электрода сравнения. В качестве **стандартного электрода сравнения** обычно используют **водородный электрод**. Он изготавливается из губчатой платины, погруженной в раствор  $H_2SO_4$  с активностью ионов водорода равной 1 (что соответствует примерной их концентрации 1 моль/л).

Механически водородный электрод представляет собой платиновую проволоку, покрытую слоем мелкоизмельченной платины («платиновая чернь»), через которую пропускают газообразный водород под давлением в 1 атмосферу. В результате газообразный водород адсорбируется на поверхности губчатой платины и получается, что электрод как будто сделан из газообразного водорода. В результате чего в системе устанавливается равновесие:  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ , оно характеризуется определенным значением скачка потенциала на межфазной границе.



Электродный потенциал, отвечающий данным условиям, получил название **стандартного водородного потенциала**  $E^0_{2H^+/H_2}$ , а его численное значение условно принято равным **нулю**. Сочетая электрод, представляющий исследуемую о-в систему, со стандартным водородным электродом,

определяют стандартный электродный потенциал ( $E^0$ ) данной системы. Они часто называются *редокс-потенциалами*, представляя собой разность между потенциалом системы при стандартных условиях и потенциалом стандартного водородного электрода. Знак конкретного  $E^0$  соответствует заряду электрода по отношению к стандартному водородному электроду. **Система с большим электродным потенциалом всегда является окислителем по отношению к системе с меньшим потенциалом.**

Для многих о-в систем имеются справочные таблицы. Расположение металлов согласно изменению стандартного электродного потенциала, называется *электрохимическим рядом напряжений металлов*.



Чем дальше расположен металл в ряду напряжений, тем более сильным окислителем в водном растворе являются его ионы, и наоборот, чем ближе металл к началу ряда, тем более сильные восстановительные свойства проявляет простое вещество – металл.

**Таблица 1**

**Классификация окислителей и восстановителей по их силе согласно величинам  $E^0$**

Сильные окислители	$E^0 > 1,4 \text{ В}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , $\text{MnO}_4^-$ , $\text{Ag}^{2+}$ , $\text{Au}^{3+}$ , $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Co}^{3+}$ , $\text{F}_2$
Окислители средней силы	$1,0 \text{ В} < E^0 < 1,4 \text{ В}$	$\text{MnO}_2$ , $\text{Cl}_2$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{Br}_2$ , $\text{IO}_3^-$
Слабые окислители	$0,5 \text{ В} < E^0 < 1,0 \text{ В}$	$\text{Ag}^+$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{I}_2$ , $\text{Cu}^+$ , $\text{ClO}_3^-$
Слабые восстановители	$0 \text{ В} < E^0 < 0,5 \text{ В}$	$\text{Sn}^{2+}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{HCHO}$ , $\text{Cu}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
Восстановители средней силы	$-0,6 \text{ В} < E^0 < 0 \text{ В}$	$\text{Fe}$ , $\text{Cd}$ , $\text{Ni}$ , $\text{Pb}$ , $\text{N}_2\text{H}_5^+$
Сильные восстановители	$E^0 < -0,6 \text{ В}$	$\text{Zn}$ , $\text{Al}$ , $\text{Na}$

Таким образом, стандартный потенциал редокс-системы является объективной характеристикой «силы» данного окислителя или восстановителя.

Чем больше положительное значение потенциала, тем более сильным является окислитель. В таблице 2 приведены стандартные о-в потенциалы для ряда галогенов. Наиболее сильным окислителем в этом ряду, как известно, является фтор, наименее сильный окислитель среди галогенов - иод.

*Таблица 2*

$X_2/2X^-$	$F_2/2F^-$	$Cl_2/2Cl^-$	$Br_2/2Br^-$	$I_2/2I^-$
$E^0, V$	2,87 В	1,36 В	1,07 В	0,51 В

Восстановленная форма сильного окислителя обладает очень слабо выраженными восстановительными свойствами, и, например, у фторид-иона  $F^-$  их практически нет. В свою очередь, у окисленной формы сильного восстановителя практически отсутствуют окислительные свойства. Например, металлические алюминий и цинк являются сильными восстановителями ( $E^0_{Al^{3+}/Al} = -1.70 V$ ;  $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 V$ ), но их ионы в растворе окислительными свойствами не обладают. Редокс-пары, не являющиеся сильными окислителями или восстановителями, могут проявлять в зависимости от партнера реакции или окислительные, или восстановительные свойства.

Например,  $I_2$  окисляет сильные восстановители:  $I_2 + H_2S \rightarrow 2I^- + S$ ;

но  $I^-$  легко окисляется до  $I_2$ :  $2I^- + 2Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$

Итак, чтобы протекала о-в реакция, необходимо наличие разности потенциалов двух о-в пар, причем пары с более высоким стандартным потенциалом могут окислять системы, обладающие меньшим стандартным потенциалом.

Для количественного протекания окислительно-восстановительной реакции (на 99.9 %) разность потенциала должна быть  $\Delta E > 0,31V$ . Если в системе возможны несколько о-в реакций, то в первую очередь идет та реакция, которой соответствует *наибольшая разность потенциалов*.

Эта зависимость может быть использована для предсказания направления о-в реакции. Однако оценки по этому правилу не всегда реализуются на практике, так как стандартные потенциалы характеризуют направление реакций в системах, где активность каждого участника составляет 1 М. При

изменении концентрации реагентов, рН раствора и других факторов направление реакции может меняться. Существенное влияние на редокс-потенциал системы оказывают также процессы образования комплексов, осадков и т. д.

**3. Уравнение Нернста.** Величина потенциала зависит не только от выбранного уровня стандартного потенциала, но и от активности окисленной и восстановленной форм измеряемой пары и температуры. Как для гомогенных, так и гетерогенных систем электродные потенциалы описываются *уравнением Нернста*. Для о-в системы, записанной в форме:  $Ox + ne \rightarrow Red$

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + RT/nF \cdot \ln a_{Ox}/a_{Red}$$

где  $E^0_{Ox/Red}$  – стандартный электродный потенциал – равновесный потенциал полуреакции при активностях всех участвующих в равновесии частиц, равных 1 М, n – число электронов, участвующих в о-в процессе, F – постоянная Фарадея – 96485 Кл. При подстановке числовых значений констант в уравнение и переходе к десятичным логарифмам и температуре 25°C получаем:

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + 0.059/n \cdot \lg a_{Ox}/a_{Red}$$

Для разбавленных растворов (для идеальных), когда ионную силу раствора можно считать нулевой при 25°C  $E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + 0.059/n \cdot \lg c_{Ox} / c_{Red}$

Стандартный потенциал системы является константой. Он не зависит от ионной силы раствора, но характеризует систему в стандартных условиях, а в реальных системах условия отличаются от стандартных, кроме того, могут протекать конкурирующие реакции. Для учета этих факторов используют формальный потенциал. **Формальный потенциал** ( $E'$ ) – это потенциал системы, в которой общая концентрация окисленной формы и общая концентрация восстановленной формы равны 1 моль/л.  $c_{ox} = c_{red} = 1$  моль / л

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{ox} \gamma_{ox} \alpha_{ox}}{c_{red} \gamma_{red} \alpha_{red}} \quad E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{ox}}{c_{red}}$$

$$E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}} = E' \quad E = E' + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{ox}}{c_{red}}$$

$\lg \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}}$  - учет физического взаимодействия,

$\lg \frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}}$  - учет химического взаимодействия

Формальный потенциал ( $E'$ ) не является константой, т.к. зависит от многих факторов (от ионной силы раствора и глубины протекания конкурирующих реакций). Для каждой системы может быть один стандартный потенциал и множество формальных. В таблицах формальные потенциалы не приводятся.