

I ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) широко распространены в природе, имеют большое значение в физиологии человека, животных и растений и применяются в клинических, санитарно-гигиенических исследованиях. С ОВР связаны дыхание и обмен веществ, гниение и брожение, фотосинтез и нервная деятельность живых организмов.

Окислительно-восстановительные процессы играют исключительно важную роль в живых системах: снабжают их энергией, необходимым строительным материалом и участвуют в механизмах биорегуляции.

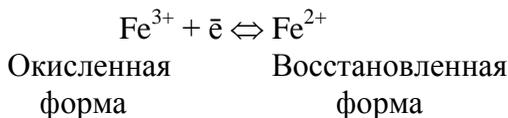
Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются **окислительно-восстановительными (ОВР)**. Под степенью окисления понимают тот условный заряд атома, который вычисляют, исходя из предположения, что молекула состоит только из одноатомных ионов.

Реакции окисления и восстановления протекают одновременно: если один элемент, участвующий в реакции, окисляется, то другой должен восстанавливаться.

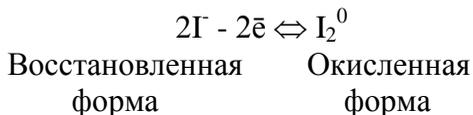
Окислитель – это вещество, содержащее элемент, который принимает электроны и понижает степень окисления. Окислитель в результате реакции восстанавливается. Так, в реакции

$2\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3^{1-} + 2\text{K}^+\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2^0 + 2\text{Fe}^{2+}\text{Cl}_2^- + 2\text{K}^+\text{Cl}^-$

окислителем является ион Fe^{3+} :



Восстановитель – вещество, содержащее элемент, который отдает электроны и повышает степень окисления. Восстановитель в результате реакции окисляется. Восстановителем в данной реакции является ион Γ^- :



Приведенные отдельно для окислителя и восстановителя уравнения называются **полуреакциями**. Окисленная (oxydation – окисление) и восстановленная (reduction – восстановление) формы, участвующие в полуреакции, составляют так называемую **редокс-пару**.

Соединения, содержащие атом какого-либо элемента в низшей степени окисления, могут быть только восстановителями, так как они способны отдавать электроны и повышать свою степень окисления. К ним относятся, например, металлы, галогенид-ионы, сульфиты, аммиак и др.

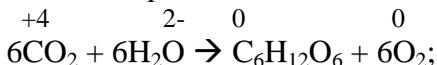
Соединения элемента в высшей степени окисления могут быть только окислителями, так как они способны принимать электроны и понижать свою степень окисления, например, HNO_3 , KMnO_4 , PbO_2 , Cr_2O_3 .

Соединения, в которых содержатся атомы элементов с промежуточными степенями окисления, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, сульфиты, нитриты, SO_2 , Co , MnO_2 и т.д.

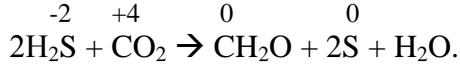
Окислительно-восстановительные реакции делятся на три группы:

1 Межмолекулярные, в которых степени окисления изменяют атомы разных молекул, например:

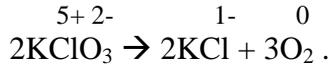
– фотосинтез зеленых растений



- фотосинтез некоторых бактерий

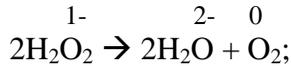


- 2 Внутримолекулярные, в которых изменяют степени окисления атомы, входящие в состав одной молекулы, например:

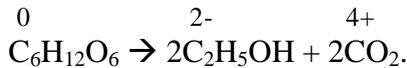


- 3 Диспропорционирование, в котором атом одного и того же элемента принимают и отдают электроны, например:

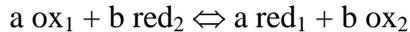
- эндогенное разложение пероксида водорода



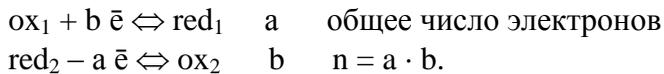
- спиртовое брожение глюкозы



В ОВР окислитель (ox₁) принимает n электронов, превращаясь в восстановленную форму (red₁), а восстановитель (red₂), отдает n электронов и окисляется в окисленную форму (ox₂)



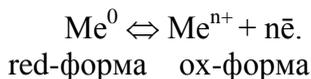
или в виде двух полуреакций



ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Возникновение окислительно-восстановительного потенциала φ можно рассмотреть на примере металлического электрода. Если металлическую пластинку опустить в воду, то металл частично растворяется в ней. Это известно с древности – бактерицидные свойства ионов серебра, переходящих в раствор при помещении серебряной пластинки в воду.

При растворении металла в воду переходят катионы металла, а свободные электроны остаются на металлической пластинке:



На границе металл – раствор устанавливается равновесный двойной электрический слой (ДЭС) (см.рис.1). Одна часть этого слоя находится на поверхности металла (отрицательно заряженная поверхность металла), а другая – в жидкости, прилегающей к поверхности (положительно заряженный раствор).

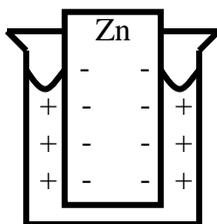


Рисунок 1 – Двойной электрический слой на границе металл-жидкость (диффузное строение слоя)

В результате образования ДЭС положительные и отрицательные заряды на границе металл-раствор обуславливают в области раздела возникновение разности потенциалов, которая в данной системе называется **электродным потенциалом φ** .

Условное обозначение такой системы $\text{Me} / \text{Me}^{n+}$, где вертикальной чертой отмечено наличие границы раздела твердая фаза – раствор. Система, в которой металл погружен в раствор собственной соли, называется **электродом, или полужлементом**.

Значение электродного потенциала φ , возникающего на границе металл – раствор, зависит от природы металла, активности ионов этого металла в растворе и температуры и выражается уравнением Нернста

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (1)$$

где $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ - стандартный электродный потенциал

при активности катионов Me^{n+} , равной 1 моль/л, и стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$); R – универсальная газовая постоянная; T – температура, K ; n – заряд потенциалопределяющих ионов металла; F – число Фарадея, равное 96500 кл/моль; $a_{\text{Me}^{n+}}$ - актив-

ность (концентрация) потенциалопределяющих ионов металла в растворе, моль/л.

Если ввести численные значения постоянных величин и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, уравнение Нернста при стандартной температуре 298 К примет вид

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}], \quad (2)$$

где $[\text{Me}^{n+}]$ - концентрация ионов металла, моль/л.

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Если в уравнении Нернста (2) активность потенциалопределяющих ионов в растворе равна 1 моль/л, то $\varphi = \varphi^0$, и тогда потенциал, кото-



рый возникает на металлической пластинке, находящейся в контакте с одноименными ионами в растворе, называется **стандартным (нормальным) электродным потенциалом**. Абсолютное значение электродного потенциала измерить или рассчитать невозможно, но можно определить его значения относительно какого-либо электрода, выбранного в качестве стандарта. Таким стандартным электродом сравнения служит водородный электрод, потенциал которого условно принят за нуль:

$\varphi = 0,0\text{В}$. Стандартный водородный электрод $2\text{H}^+/\text{H}_2$

представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью, обладающей большой активной поверхностью и способной поглощать большое количество водорода. Пластинка опущена в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода $[\text{H}^+] = 1$ моль/л и омывается струей газообразного водорода под давлением 1 атм (101,3 кПа). Сама платина в электродном процессе не участвует и ее роль сводится к поглощению и переносу электронов. Условное обозначение стандартного водородного электрода Pt, $\text{H}_2/2\text{H}^+$. Молекулы водорода на платине распадаясь на атомы, переходят в раствор в виде ионов $\text{H}_2(\text{газ}) \Leftrightarrow 2\text{H} \Leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$, поэтому платина, насыщенная водородом, при погружении в водный раствор кислоты ведет себя как водородный электрод (см.рис.2). При этом между атомами водорода на платине и ионами водорода в растворе устанавливается равновесие $\text{H}_2(\text{газ}) \Leftrightarrow \Leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$. Потенциал водородного электрода выражается

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + 0,0591 \lg a_{\text{H}^+}, \quad (3)$$

где $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ - стандартный электродный потенциал водородного электрода, равный нулю. Поскольку

$$- \lg a_{\text{H}^+} = \text{pH}, \text{ то } \text{pH} = - \frac{\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}}{0,059} \dots \quad (4)$$

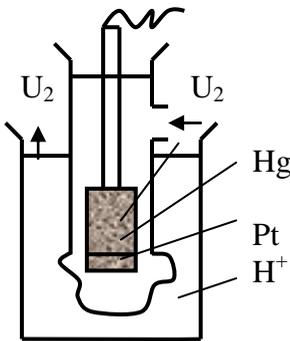


Рисунок 2 – Водородный электрод

Электродный потенциал любого металла, измеренный по отношению к стандартному водородному электроду, является **стандартным потенциалом** данного электрода. Если стандартный потенциал какого-либо металла больше

водородного, его принято считать положительным, если меньше – отрицательным. Стандартные потенциалы электродов (ряд напряжений) приводятся в справочной литературе.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Из двух электродов (полуэлементов) можно составить цепь, которая называется **гальваническим элементом**. Гальванический элемент – это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции непосредственно превращается в электрическую. Различают следующие типы

гальванических элементов: химические (биметаллические) и концентрационные.

Химические гальванические элементы. Химические или биметаллические, гальванические элементы конструируют из двух металлов, погруженных в растворы электролитов. Если эти полуэлементы (электроды) разделить диафрагмой (мембраной) и соединить медной проволокой, то гальванометр в цепи укажет наличие электрического тока.

Рассмотрим работу никелево-цинкового гальванического элемента (Ni-Zn). Электрический ток в нем возникает вследствие окислительного процесса, протекающего на границе цинка и раствора, содержащего ион Zn^{2+} (на цинковом электроде), и восстановительного на границе никеля и раствора, содержащего ионы Ni^{2+} (на никелевом электроде).

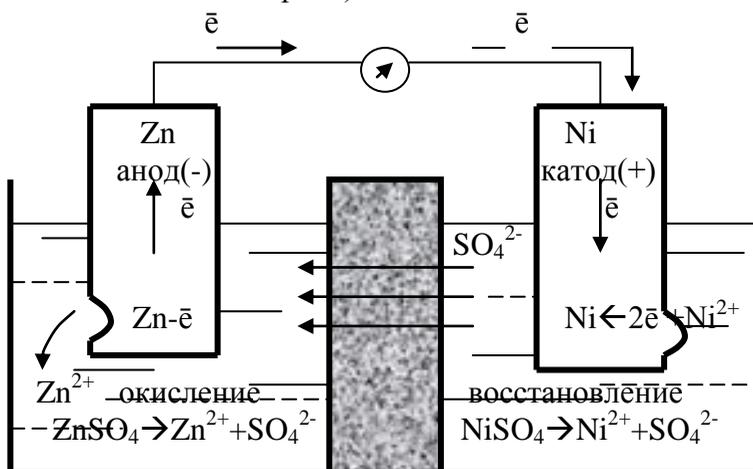


Рисунок 3 – Работа никелево-цинкового гальванического элемента (ГЭ)

На цинковом электроде (аноде) протекает реакция окисления цинка $Zn^0 - 2\bar{e} = Zn^{2+}$, электроны от цинковой пластинки переходят к никелевой. На никелевом электроде

(катоде) протекает реакция восстановления катионов никеля $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$. Протекание реакции в одном направлении обеспечивается постоянным поступлением на катод электронов по медной проволоке, представляющей собой внешнюю цепь. Катионы никеля, принимая электроны, осаждаются на никелевом электроде, масса катода увеличивается, и в катодном пространстве остаются в избытке анионы SO_4^{2-} . Некомпенсированные анионы SO_4^{2-} движутся из раствора сульфата никеля в раствор сульфата цинка. Таким образом, во *внешней цепи* электрический ток обусловлен движением электронов от анода к катоду, а во *внутренней цепи* (растворы электролитов) – движением ионов: анионы движутся к аноду, а катионы – к катоду. Суммарное уравнение электрохимической реакции состоит из двух полуреакций: анодный процесс (процесс окисления) $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$; катодный процесс (процесс восстановления) $\text{Ni}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$. Или в молекулярной форме $\text{Zn} + \text{NiSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Ni}$.

Условно принята такая схематическая запись гальванического элемента:



Слева записывается анод - электрод, на котором происходит реакция окисления; справа – катод - электрод, на котором происходит реакция восстановления. Поверхность раздела фаз, между которыми имеет место скачок потенциала, обозначается вертикальной чертой. Двойная черта означает, что в месте соприкосновения двух растворов скачок потенциала, обусловленный различной скоростью диффузии ионов (диффузионный потенциал), снят и его можно не учитывать при вычислении электродвижущей силы (ЭДС) этого элемента.

Гальванический элемент может быть составлен из пар самых разнообразных металлов, каждый из которых погружен в раствор своей соли. Например, медно-

цинковый элемент (элемент Якоби-Даниэля)
 $Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$.

Максимальная разность потенциалов катода и анода характеризует ЭДС гальванического элемента. Без учета диффузионного потенциала основное уравнение ЭДС имеет вид:

$$E = \varphi_k - \varphi_A, \quad (5)$$

где E – ЭДС гальванического элемента; φ_k – потенциал катода; φ_A – потенциал анода. Если ЭДС гальванического элемента измеряется при активностях ионов в растворе, равных единице, то она называется **стандартной ЭДС гальванического элемента** и обозначается E^0 . Например, стандартная ЭДС никелево-цинкового гальванического элемента при стандартных условиях равна

$$E^0 = \varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,23 - (-0,76) = 0,53В.$$

На величину ЭДС гальванического элемента влияют природа электродов, активность ионов в растворе, температура. Из перечисленных факторов наибольшее влияние на величину ЭДС оказывает природа электродов. Чем дальше друг от друга удалены металлы в ряду напряжений, тем больше ЭДС гальванического элемента, в котором эти металлы использованы. Так, если заменить в элементе Якоби-Даниэля медь серебром, то ЭДС при стандартных условиях возрастет до 1,5 В, а если составить элемент из магниевого электрода и серебряного, то ЭДС достигнет 3 В. Влияние концентраций и температуры на величину ЭДС гальванического элемента существенно меньше.

Уравнение (5) широко используется в электрохимии, и на нем основаны все расчеты, связанные с работой гальванических элементов.

ДИФФУЗИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Причина возникновения диффузионных потенциалов заключается в неодинаковой подвижности ионов в растворе. Например, в сосуд с концентрированной соляной кислотой осторожно, так, чтобы не перемешивались растворы, приливают разбавленную соляную кислоту. В этом случае ионы H^+ и Cl^- должны диффундировать из нижнего раствора в верхний. Однако экспериментально установлено, что подвижность ионов H^+ примерно в 5 раз больше, чем ионов Cl^- . Это объясняется тем, что протоны малы по размерам и двигаются значительно быстрее. Поэтому в единицу времени в верхний раствор будет переходить больше ионов H^+ , чем ионов Cl^- . За счет этого явления верхний раствор приобретает положительный, а нижний – отрицательный заряд.

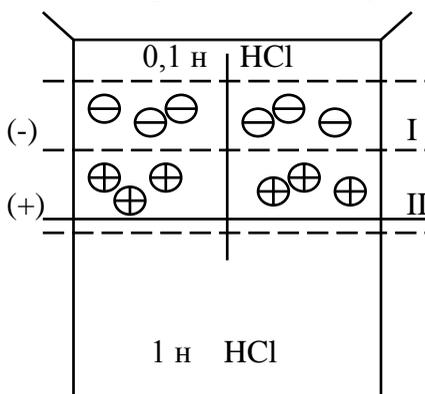


Рисунок 4 – Возникновение диффузионного потенциала: I – «быстрые» ионы, заряженные отрицательно; II – «медленные» ионы, заряженные положительно

Таким образом, если ионы электролита обладают разной скоростью диффузии, то более подвижные ионы постепенно оказываются впереди менее подвижных. Образуются как бы две волны разнозаряженных ионов. Разность потенциалов на границе соприкосновения двух растворов электролитов различной концентрации или различного состава, обусловленная различными подвижностями ионов, называется **диффузионным потенциалом**, который усредняет скорость движения

ионов (тормозит быстрые и ускоряет медленные). Диффузионные потенциалы возникают и в биологических объектах, например, при повреждении поверхностного слоя (или оболочки клеток). Нарушается избирательность их проницаемости и электролиты начинают диффундировать в клетку или из нее в зависимости от разности потенциалов. При этом возникает потенциал повреждения (диффузионный потенциал по своей сути) и величина его достигает 30-40 мВ. Постепенно, с завершением процесса диффузии, потенциал снижается до 0 (~ 1 час). Как правило, поврежденная ткань заряжается отрицательно по отношению к неповрежденной.

МЕМБРАННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Диффузионный потенциал может сильно возрасти, если растворы электролитов разных концентраций разделить специальной мембраной, проницаемой только для ионов какого-либо знака. Такая мембрана называется **селективной**. На рисунке 5 приведено схематическое изображение селективной мембраны, проницаемой только для катионов.

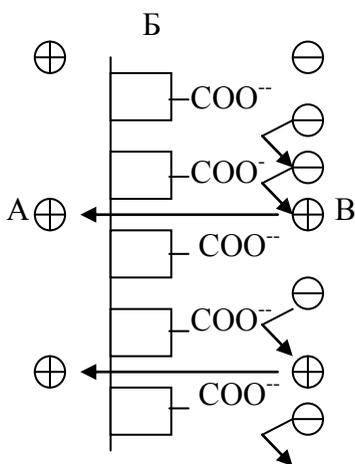


Рисунок 5 – Возникновение разности потенциалов на полупроницаемой мембране:

А – раствор с низкой концентрацией ионов; Б - полупроницаемая мембрана; В – раствор с высокой концентрацией ионов

Это свойство мембраны обусловлено тем, что имеющиеся на ее поверхности отрицательно заряженные свободные карбоксильные группы $-\text{COO}^-$ притягивают и пропускают только катионы, а анионы как отрицательно заряженные частицы - отталкивают.

С другой стороны, существуют мембраны, проницаемые только для анионов. Примером подобных мембран является, например, оболочка эритроцитов, в которых избирательность мембран обуславливается

+

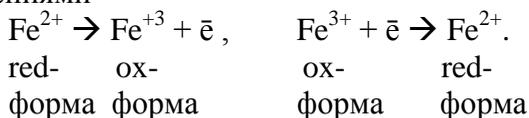
положительно заряженными аминогруппами $-\text{NH}_3^+$. Кроме того, возникновение мембранного потенциала связано не только с особенностями химической структуры и строением мембран, но и с возможным несоответствием размеров ионов и пор в мембране.

Величину мембранного потенциала живой клетки можно рассчитать, исходя из того, что соотношение концентраций ионов калия K^+ внутри и снаружи клетки составляет 20:1. Отсюда $E = 0,059 \cdot \lg 20 = 0,0767 \text{ В}$, что близко к экспериментально определенному значению для живой клетки в состоянии покоя. Изменения мембранного потенциала, сопровождающие передачу нервных импульсов или мышечное сокращение, вызваны потоком катионов калия из клетки и катионов натрия внутрь клетки, что приводит к изменению потенциала.

Межфазовые потенциалы возникают в системах, состоящих из двух и более несмешивающихся друг с другом фаз. Примером такой системы может служить протоплазма клеток. Если в одной фазе более растворимы катионы, то пограничная область фазы приобретает положительный заряд. В другой фазе более растворимы анионы и пограничная область заряжается отрицательно. На границе фаз возникает ЭДС, обуславливающая появление межфазового потенциала. Межфазовые потенциалы наиболее характерны для липидно-белковых систем клеток.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ (ОВ-ПОТЕНЦИАЛЫ)

Окислительно-восстановительным потенциалом называется потенциал, возникающий в системе, состоящей из инертного металла и раствора, содержащего окислительно-восстановительную пару. Он обозначается $\varphi_{\text{ox/red}}$. Наличие запятой между формами показывает, что между ними в растворе нет поверхности раздела. Для лучшего понимания возникновения ОВ-потенциала рассмотрим процессы, протекающие на платиновой пластинке, опущенной в раствор, содержащий двухзарядные Fe^{2+} и трехзарядные Fe^{3+} ионы железа. Окислитель Fe^{3+} и восстановитель Fe^{2+} , находясь в растворе, непрерывно взаимодействуют друг с другом. Электроны переносятся от частиц восстановителя к частицам окислителя. Этот обменный процесс описывается уравнениями



Платина не участвует в электродном процессе и служит лишь переносчиком электронов, а в растворе происходит изменение величины заряда ионов.

ОВ-потенциал, измеренный по отношению к стандартному водородному электроду при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$) и активности окисленных и восстановленных форм, равных 1 моль/л, называется **стандартным окислительно-восстановительным потенциалом** $\varphi_{\text{ox, red}}$. Значения ОВ-потенциалов приводятся в таблицах.

Принято все окислительно-восстановительные полуреакции записывать в виде реакций восстановления и только в этом случае можно сравнивать значения электродных потенциалов. Чем выше положительная величина ОВ-потенциала, тем более сильным окислителем

является ок-форма редокс-пары. Увеличение отрицательной величины потенциала соответствует увеличению восстановительной способности ред-формы.

Величина ОВ-потенциала в реальных условиях рассчитывается по уравнению Нернста – Петерса

$$\varphi_{\text{ок,ред}} = \varphi^0_{\text{ок,ред}} + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{a(\text{окисл.форма})}{a(\text{восстан.форма})}, \quad (6)$$

где $\varphi_{\text{ок,ред}}$ – потенциал редокс-пары, участвующей в полуреакции; n – число электронов, участвующих в обратимой окислительно-восстановительной реакции;

a (окисл.форма) и a (восстан. форма) – активность окисленной и восстановленной форм в растворе;

$\varphi^0_{\text{ок,ред}}$ – стандартный электродный потенциал.

Если в сопряженную ОВ-систему входят ионы H^+ или OH^- , то потенциал такой системы зависит и от их активности. В общем виде зависимость ОВ-потенциала от рН для уравнения $\text{ок} + m\text{H}^+ + n\bar{e} \Leftrightarrow \text{ред}$ можно записать так:

$$\varphi_{\text{ок,ред}} = \varphi^0_{\text{ок,ред}} + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{[\text{ок}][\text{H}^+]^m}{[\text{ред}]},$$

откуда

$$\varphi_{\text{ок,ред}} = \varphi^0_{\text{ок,ред}} + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} (\lg \frac{[\text{ок}]}{[\text{ред}]} + \lg [\text{H}^+]^m).$$

При температуре 298 К уравнение примет вид:

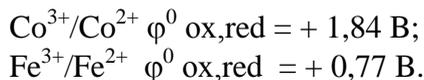
$$\varphi_{\text{ок,ред}} = \varphi^0_{\text{ок,ред}} + \frac{0,059}{n} (\lg \frac{[\text{ок}]}{[\text{ред}]} + \lg [\text{H}^+]^m).$$

Таким образом, на значение ОВ-потенциала влияют природа сопряженной ОВ-пары, соотношение активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм в растворе, температура и рН-раствора – при подкислении ОВ-потенциал увеличивается. Окислительно-восстановительные полуреакции, для которых ОВ-потенциал зависит от концентрации ионов водорода $[H^+]$, называют **рН-зависимыми**.

Величина ОВ-потенциала служит мерой интенсивности процессов окисления-восстановления, протекающих в данной системе.

По величине ЭДС окислительно-восстановительной системы можно прогнозировать направление ОВ-реакций как в окружающей среде, так и в процессах биологического окисления. Существует следующее правило: окисленная форма одной редокс-пары будет взаимодействовать с восстановленной формой другой редокс-пары, если редокс-потенциал последней имеет меньшее значение.

Критерием самопроизвольного протекания ОВР является положительная разность потенциалов (ΔE или ЭДС) окислительной и восстановительной редокс-пары, т.е. $\Delta E > 0$. ОВ-система, ОВ-потенциал которой выше, всегда играет роль окислителя по отношению к ОВ-системе, ОВ-потенциал которой ниже. Так, например:



В каждой паре есть свой окислитель и восстановитель. Из приведенных данных видно, что Co^{3+} является более сильным окислителем, чем Fe^{3+} и, значит, реакция протекает в направлении



Отсюда $\Delta E = \varphi^0_{ox} - \varphi^0_{red} = 1,84 - (+0,77) = + 1,07 \text{ В}$.

Следовательно, реакция идет самопроизвольно слева направо. Итак, если ЭДС, полученная путем вычитания из потенциала редокс-пары, используемой в данной реакции в качестве окислителя, потенциала редокс-пары, используемой в качестве восстановителя, будет иметь положительное значение ($\Delta E > 0$), то данная реакция осуществима.

Если же вычисленная таким образом ЭДС окажется отрицательной ($\Delta E < 0$), то предполагаемая реакция не осуществляется: принципиально возможной является обратная реакция, для которой ЭДС будет иметь то же самое абсолютное значение, но с обратным знаком.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Все многообразие электрохимических процессов в организме можно разделить на две группы:

- 1 Процессы, связанные с переносом ионов без изменения их зарядов и образованием биоэлектрических потенциалов.
- 2 Процессы, связанные с межмолекулярным переносом электронов и возникновением окислительно-восстановительных потенциалов, включая процессы биологического окисления.

Особенностью биологических ОВ-процессов второй группы является их многостадийность. Они протекают через ряд промежуточных стадий с образованием множества кислородсодержащих соединений (спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и т.д.), которые затем окисляются до конечных продуктов – CO_2 и H_2O .

Процессы с переносом ионов. Одной из наиболее характерных особенностей живых клеток является значительное различие между концентрацией и составом ионов внутри клетки и в окружающей среде.

Для большинства клеток характерны высокая внутренняя концентрация ионов K^+ и низкая – ионов Na^+ и

Cl⁻. Содержание катионов лишь частично компенсируется неорганическими анионами (Cl⁻, НРО₄²⁻), поэтому баланс ионов, необходимый для электронейтральности, восполняется различными органическими анионами (уксусной, молочной, пировиноградной, фумаровой, глутаминовой; аспарагиновой кислот и др.). Таким образом, в клетке содержатся, с одной стороны, недиффундирующие ионы белков, фосфолипидов, анионов аминокислот и т.д., а с другой стороны, свободно диффундирующие ионы K⁺ и Na⁺. Это создает предпосылки для доннановского равновесия, которое всегда возникает при соприкосновении клетки с раствором электролита. Эффект Доннана – неравномерное распределение электролитов между клетками и омывающей их жидкостью – оказывает большое влияние на жизнедеятельность клеток, величину биопотенциалов и т.д.

Однако следует отметить, что доннановский эффект не является единственным фактором, определяющим неравномерное распределение ионов в клетке. Распределение ионов Na⁺ не может объясняться доннановским эффектом. В живой клетке, помимо доннановского распределения, важное значение имеет активный перенос ионов против градиента концентрации. Неравномерное распределение ионов, обусловленное как доннановским эффектом, так и активным переносом и другими метаболическими процессами, является причиной появления разности потенциалов между внутренней частью клетки и внешней средой, которая для клеток, находящихся в состоянии покоя, получила название **потенциала покоя**.

Величина потенциала покоя для большинства клеток лежит в пределах 60-90 мВ. В конечном счете для возникновения биопотенциалов основное значение имеют потенциалы, обусловленные неравномерным распределением ионов.

Мембраны нервных клеток в покое (невозбужденном) состоянии примерно в 100 раз более проницаемы для ионов K^+ , чем для ионов натрия Na^+ . Если нервную клетку возбуждать электрически, химически или механически, то клеточная мембрана становится более проницаемой для ионов натрия Na^+ , чем для ионов K^+ . Ионы натрия Na^+ движутся внутрь клетки, что приводит к изменению мембранного потенциала. В течение весьма короткого времени (около 10^{-4} с) мембранный потенциал меняется от значения -75 до $+50$ мВ. Непосредственно после этого изменения мембрана вновь становится проницаемой для ионов K^+ и непроницаемой для ионов Na^+ . При равновесии (после того, как избыток Na^+ был «откачан» из клетки наружу) мембранный потенциал возвращается к своему исходному значению. Внезапное повышение и падение мембранного потенциала называется **потенциалом действия**. Каждому биению сердца предшествует генерация потенциала действия, создающего ток, который можно регистрировать с помощью электродов. После усиления сигналов они регистрируются на самописце или осциллографе в виде электрокардиограммы. Биопотенциалы мозга регистрируются на электроэнцефалограмме, а электрические потенциалы мышц – на электромиограмме. Процессы возбуждения клеток непрерывно сопровождают все явления жизнедеятельности. Излучение биопотенциалов сердца в электрокардиографии и мозга в электроэнцефалографии имеет чрезвычайно большое значение в физиологии и медицине.

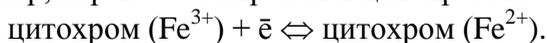
Процессы с переносом электронов. В биохимических процессах огромную роль играет перенос электронов между различными молекулами или ионами с изменением заряда, лежащий в основе возникновения окислительно-восстановительных потенциалов.

Окислительно-восстановительные процессы в организме осуществляются путем переноса электронов или

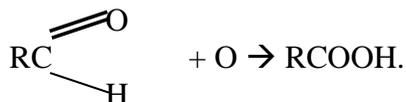
протонов в присутствии ферментов – дегидрогеназ, оксидаз, пероксидаз и т.д. Биохимические реакции окисления протекают ступенчато, что дает возможность физиологического контроля образования веществ на каждой стадии. Тем самым организм предотвращает нежелательные для него изменения в процессе метаболизма, которые благодаря многоступенчатости процесса возникают не резко, а плавно, постепенно. Вследствие ступенчатости биохимических окислительно-восстановительных реакций облегчается поддержание гомеостаза в организме.

Все ОВР с переносом электронов можно разделить на три типа:

1 Непосредственный перенос электронов между веществами без участия атомов кислорода и водорода, например, перенос электронов в цитохромах



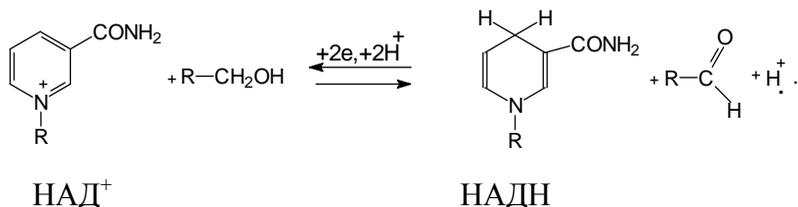
2 Окислительный, связанный с участием атома кислорода и ферментов оксидаз, например, окисление альдегидной группы субстрата в кислотную:



3 рН-зависимый, происходящий в присутствии ферментов дегидрогеназ и коферментов.

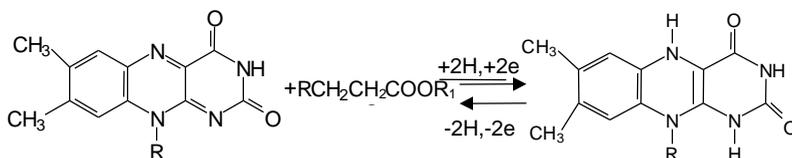
К ним относятся:

1 Пиридинзависимые дегидрогеназы, для которых коферментами служат НАД⁺ (никотинамидаденин-нуклеотид) или его фосфат НАДФ⁺:



С участием НАД⁺ осуществляется одна из наиболее универсальных реакций биоокисления – дегидрирование спирта в альдегид или кетон.

2 Флавинзависимые дегидрогеназы, коферментом которых служит флавинадениндинуклеотид (ФАД), присоединяющий два электрона и два протона

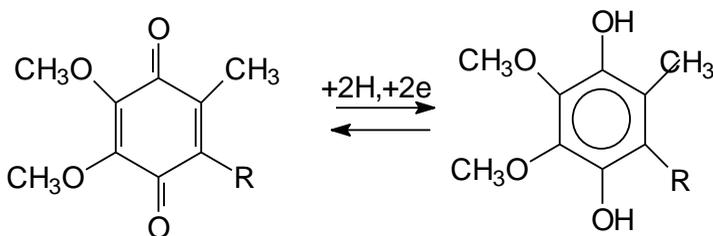


ФАД (окисленная форма)

ФАДН₂
+R-CH=CH-COOR₁.

Флавинзависимые дегидрогеназы всегда несут ответственность за образование двойных связей в ходе реакции. Примером может служить образование ненасыщенных карбоновых кислот в цикле β-окисления насыщенных жирных кислот.

Убихинон, или кофермент Q (КоQ), присоединяет два электрона и два протона:

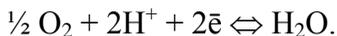


Окисленная форма

Восстановленная форма

Все окислительно-восстановительные процессы происходят при окислении субстратов в митохондриях, на внутренних мембранах которых размещаются агрегаты из

митохондрий поставляются катионы водорода (см.табл. 1), то есть в результате многоступенчатых ОВ-процессов в организме в процессе дыхания реализуется реакция



Самопроизвольно в организме протекают те ОВ-реакции, в которых ΔE реакции > 0 .

Таблица 1 – Стандартные редокс-потенциалы биологических дыхательной цепи

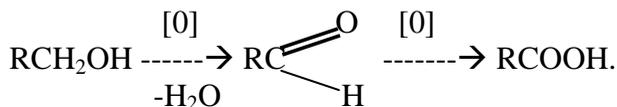
Система	Полуреакция	$\varphi^{01}, \text{В}^*$
НАД ⁺ /НАДН ₂	НАД ⁺ +2Н ⁺ +2ē⇌НАДН + Н ⁺	-0,32
ФАД/ФАДН ₂	ФАД+2Н ⁺ +2ē ⇌ФАДН ₂	-0,30
КоQ/КоQH ₂	КоQ +2Н ⁺ +2ē⇌ КоQH ₂	-0,04
Цитохром В		+0,07
Цитохром С ₁	Цитохром(Fe ³⁺)+ē ⇌ ⇌ цитохром Fe ²⁺	+0,23
Цитохром С		0,25
Цитохром-оксидаза	Cu ²⁺ + ē ⇌ Cu ¹⁺	+0,55
O ₂ /H ₂ O	O ₂ +4Н ⁺ +4ē ⇌ 2Н ₂ O	+0,82

* φ^{01} – величина потенциала в стандартных биологических условиях (t = 37⁰С, рН раствора = 7.4).

Энергия, выделяемая в процессе биологического окисления, накапливается в клетках за счет синтеза аденозинтрифосфата (АТФ), причем по пути переноса катионов водорода и электронов между НАД⁺ и кислородом в клеточной дыхательной цепи образуется три молекулы АТФ. Таким образом, за счет окислительно-восстановительных процессов организм получает до 99% энергии, необходимой для жизнедеятельности.

К реакциям окисления, необходимым для синтеза жизненно важных кислородсодержащих органических

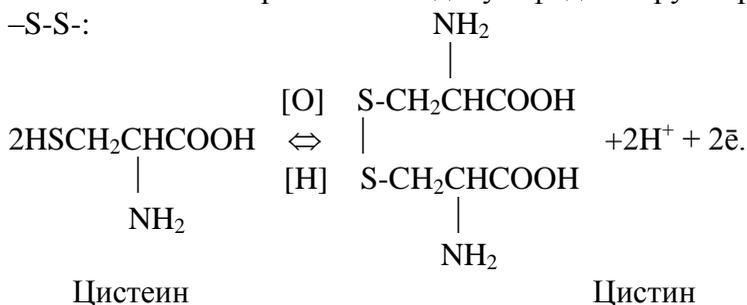
биомолекул (углеводы, аминокислоты, гормоны и др.), относятся реакции ферментативного С-гидроксилирования $R-H + [O] \rightarrow ROH$; окисление спиртовой группы в альдегидную и в дальнейшем – в кислотную:



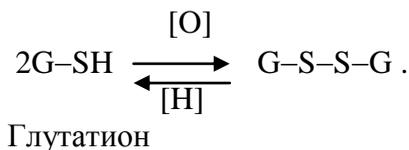
Чужеродные органические вещества – ксенобиотики – в тканях также подвергаются ферментативному окислению.

К числу биохимических ОВР относятся реакции пероксидного окисления липидов, β -окисление жирных кислот, окисление аминокислот под действием ферментов аминоксидаз и многие другие.

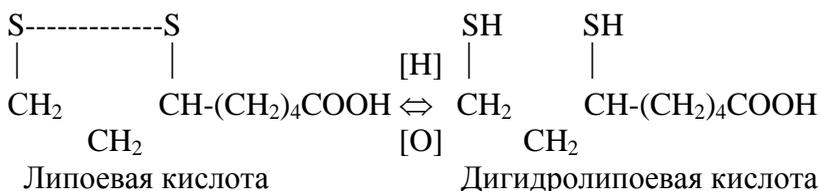
В ряде окислительно-восстановительных процессов, протекающих *in vivo*, большое значение имеют биомолекулы, содержащие группу $-SH$ (тиольная группа). К ним относятся цистеин, которого особенно много в каротине (белок волос и шерсти), глутатион, липоевая кислота и многие другие. Тиольная группа $-SH$ легко окисляется с образованием дисульфидной группировки $-S-S-$:



Глутатион выполняет функцию протектора белков, то есть вещества, предохраняющего белки со свободными тиольными группами $-SH-$ от окисления.



Липоевая кислота участвует в биохимическом окислении, например, окислительном декарбоксилировании пировиноградной кислоты и других α -кетокислот:



Величина окислительно-восстановительного потенциала этих полупревращений очень невелика (-0,2В), и поэтому в организме они идут легко и обратимо и играют важнейшую роль в регуляции биохимических механизмов.

С помощью ОВР в организме разрушаются токсичные вещества, как образующиеся в ходе метаболизма, так и попавшие в него извне. Так, при окислении ряда субстратов кислородом воздуха образуется токсичное вещество пероксид водорода, которое разрушается под действием фермента каталазы:



Окислительно-восстановительные свойства различных лекарственных препаратов позволяют решать вопросы совместимости при одновременном их назначении. Во многих случаях фармацевтические действия медицинских препаратов связаны с их окислительно-восстановительными свойствами. Так, многие из антисептических противомикробных и дезинфицирующих средств, например, йод, пероксид водорода, перманганат калия,

соли меди, серебра и ртути являются сильными окислителями.

ОВР лежат в основе ряда методов количественного анализа, которые объединяются общим названием **оксидиметрия (редоксиметрия)**. Например, перманганатометрия (рабочий раствор перманганата калия KMnO_4) применяется для количественного определения содержания мочевой кислоты в моче, ионов Ca^{2+} в плазме крови, фермента каталазы и т.д. Содержание ацетона, хинина, гидрохинона, сахара в крови, окислительного фермента пероксидазы определяют йодометрическим методом.

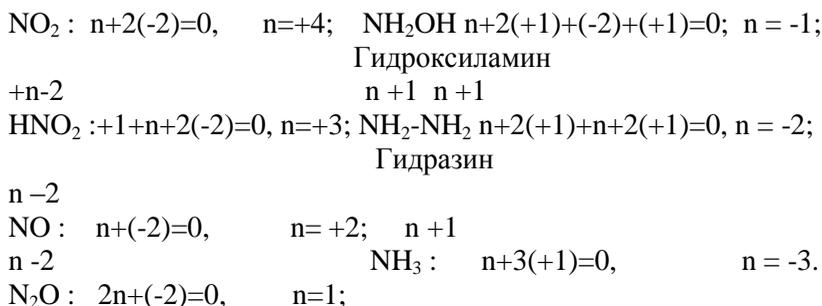
Таким образом, ОВР имеют большое значение в технике клинических, токсикологических и санитарно-гигиенических исследований, а также при синтезе и аналитических испытаниях фармацевтических препаратов.

ОБУЧАЮЩИЕ ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Задача 1 Определите степень окисления (n) азота в следующих соединениях: HNO_3 , NO_2 , HNO_2 , NO , N_2O , NH_2OH , $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, NH_3 .

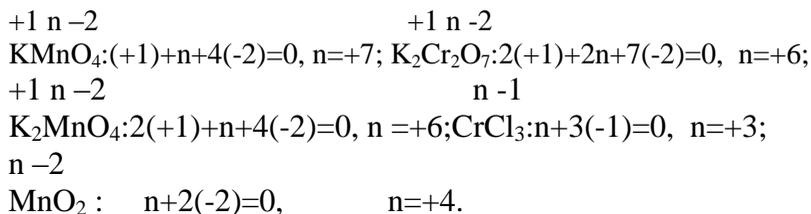
Решение. Под степенью окисления понимают тот условный заряд атома, который вычисляют, исходя из предположения, что молекула состоит только из одноатомных ионов. Чтобы определить степень окисления азота, нужно учитывать, что кислород во всех соединениях, кроме пероксидных и фторида кислорода OF_2 , имеет степень окисления -2 , а водород, за исключением гидридов металлов, $+1$. Нейтральные атомы и молекулы имеют степень окисления, равную 0. Таким образом, зная, что алгебраическая сумма степеней окисления элементов, входящих в соединение, равна нулю, нетрудно подсчитать n:

$$\begin{array}{l}
 +1n-2 \\
 \text{HNO}_3 : +1+n+3(-2)=0, \quad n=+5; \\
 n=0, n-2
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{l}
 0 \\
 \text{N}_2 : \quad \text{Нейтральная молекула} \\
 n+1-2+1
 \end{array}$$

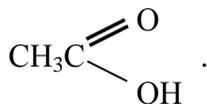


Задача 2 Определите степень окисления марганца и хрома в соединениях: KMnO_4 , K_2MnO_4 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrCl_3 .

Решение. Калий, находящийся в первой группе периодической системы, проявляет степень окисления +1; хлор в соединениях с металлами и водородом имеет степень окисления -1. Исходя из этого, определяем степени окисления марганца и хрома:



Задача 3 Определите степень окисления углерода в соединениях: $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{---} \text{H} \end{array}$,



Решение. В органических соединениях, участвующих в ОВР, изменяют степень окисления только те атомы углерода, которые входят в реагирующую функ-

циональную группу или непосредственно связаны с ней химической связью. Степень окисления атома углерода вычисляют исходя из того, что электронные пары связи сдвигаются к атому более электроотрицательного элемента. Отсюда следует, что химическая связь между атомами углерода неполярна и, следовательно, степень окисления атомов углерода в связях С-С равна нулю. В полярной связи между атомом углерода и атомом водорода С-Н степень окисления водорода +1. В полярной одинарной

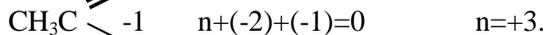
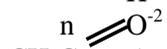
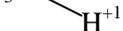
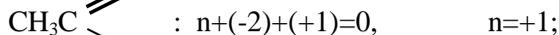
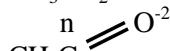
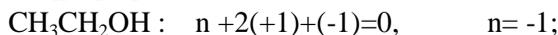
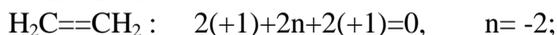
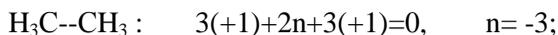
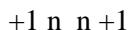


связи между атомом углерода и атомом кислорода С-О атом кислорода приобретает отрицательный заряд -1 , а в



двойной связи С=О – отрицательный заряд -2 .

Исходя из этого, определяем степени окисления атома углерода:



Задача 4 Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) PH_3 и HBr , б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_3PO_3 ; в) HNO_3 и H_2S ?

Решение. Окислительно - восстановительные (редокси-) реакции сопровождаются изменением степени

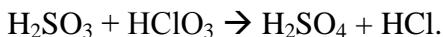
окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

1 В соединениях PH_3 и HBr фосфор и бром имеют низшие степени окисления, проявляют только восстановительные свойства, поэтому взаимодействовать друг с другом не могут.

2 Хром в $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ находится в высшей степени окисления, а фосфор в H_3PO_3 – в промежуточной, следовательно, взаимодействие этих веществ возможно; причем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ будет окислителем, а H_3PO_3 – восстановителем.

3 HNO_3 содержит азот в высшей степени окисления и проявляет только окислительные свойства; сера в H_2S имеет низшую степень окисления и проявляет только восстановительные свойства. Значит, взаимодействие между этими веществами возможно.

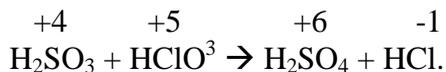
Задача 5 Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



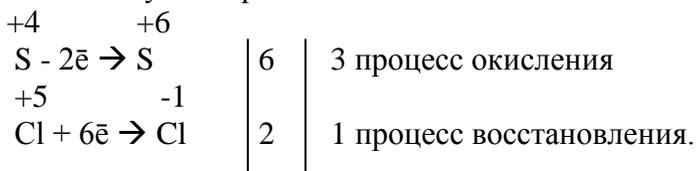
Укажите окислитель и восстановитель, окислительный и восстановительный процессы.

Решение. Воспользуемся методом электронного баланса, в котором подсчет числа присоединяемых и теряемых электронов (сбалансирование) производят на основании сравнения величин степеней окисления атомов элементов до и после реакции. При этом общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, присоединяемых окислителем.

Определим степени окисления атомов элементов до и после реакции:

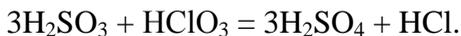


Видно, что степени окисления изменяются у серы и хлора. Степень окисления серы изменяется от +4 до +6, то есть его атом отдает два электрона, а степень окисления хлора понижается от +5 до -1, то есть атом принимает шесть электронов. На основании вышесказанного составляем схему электронного баланса.



Чтобы количество электронов, отдаваемых восстановителем и присоединяемых окислителем, было одинаковым, нужно взять наименьшее общее кратное двух чисел (2 и 6). Частные от деления наименьшего общего кратного (в данном случае 6) на количество электронов составляют числа, являющиеся основными коэффициентами в уравнении реакции перед окислителем и восстановителем.

В схеме электронного баланса их записывают за вертикальной чертой справа или слева напротив соответствующих компонентов. Полученные коэффициенты переносят в молекулярное уравнение реакции



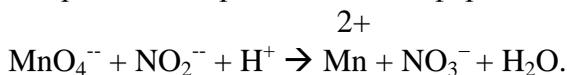
HClO_3 - окислитель; H_2SO_3 - восстановитель.

Задача 6 С помощью ионно-электронных уравнений расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель в реакции, идущей по схеме



Решение. В основе метода ионно-электронных уравнений лежат составление ионных уравнений для процессов окисления и восстановления (частные уравнения) и последующее суммирование их в общее уравнение. При составлении ионной схемы следует пользоваться правилами составления кратких ионных уравнений: формулы сильных электролитов записывать в виде ионов, а слабых электролитов, газов, осадков – в виде молекул; не вносить в схему ионы, не изменяющиеся в результате реакции.

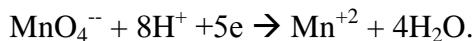
Учитывая сказанное выше, запишем данное уравнение реакции в краткой ионной форме



Из уравнения следует, что ион MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} ; в кислом растворе атомы кислорода, входящие в состав MnO_4^- , вместе с ионами водорода образуют молекулу воды



В правильно записанном уравнении отражается сохранение не только атомов, но и числа электрических зарядов в исходных веществах и продуктах реакции. Алгебраическая сумма зарядов ионов слева составляет +7, а справа +2, поэтому к левой части уравнения прибавляем пять электронов:



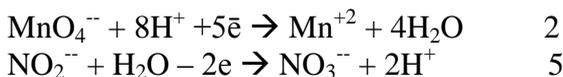
Ион NO_2^- окисляется до NO_3^- . Чтобы количество всех атомов в обеих частях совпадало, необходимо добавить к левой части молекулу H_2O , а к правой – два иона водорода:



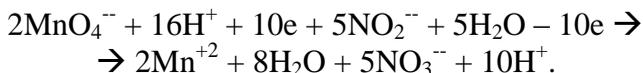
Для уравнения алгебраической суммы зарядов слева и справа добавим к правой части $2\bar{e}$ или вычтем их из левой части:



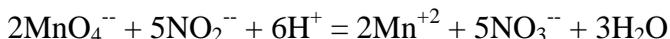
Чтобы определить коэффициенты перед окислителем и восстановителем, запишем обе полуреакции:



Умножаем все составляющие первой полуреакции на 2, а второй – на 5 и складываем последовательно левые и правые части:



После сокращения подобных членов получим краткое ионное уравнение с готовыми коэффициентами



или в молекулярном виде



Задача 7 3% раствор пероксида водорода применяется в медицине в качестве кровоостанавливающего и дезинфицирующего средства. Какое превращение пероксида водорода лежит в основе его дезинфицирующего действия?

Решение. Пероксид водорода H_2O_2 может быть как окислителем, так и восстановителем. В зависимости от

характера среды возможны следующие превращения пероксида водорода:

H_2O_2 – окислитель:

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{OH}^-$ – в щелочной среде;

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ – в кислой среде,

H_2O_2 – восстановитель:

$\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}_2$ – в кислой среде;

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ – в щелочной среде.

Выделяющийся в данных реакциях кислород оказывает антисептическое действие.

Задача 8 Рассчитайте величину окислительно-восстановительного потенциала электрода, составленного из окисленной и восстановленной форм, если $\varphi^0_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0,771 \text{ В}$, при 25°C , а отношение окисленной и восстановленной форм 10:1.

Решение. Потенциал окислительно-восстановительного электрода при 25°C определяют по формуле Нернста-Петерса

$$\varphi_{\text{ок/восст}} = \varphi^0_{\text{ок/восст}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C(\text{окисл.})}{C(\text{восст.})},$$

где $\varphi^0_{\text{ок/восст}}$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал; $C(\text{окисл.})$ и $C(\text{восст.})$ – концентрация окисленной и восстановленной форм в растворе; n – число электронов, участвующих в полуреакциях. Для системы $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ уравнение Нернста-Петерса запишется

$$\varphi_{\text{ок/восст}} = 0,771 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{10}{1} = 0,83 \text{ В.}$$

Ответ: $\varphi_{\text{ок/восст}} = 0,83 \text{ В}$.

Задача 9 Определить рН крови, если ЭДС цепи, составленной из водородного электрода, опущенного в кровь, и насыщенного каломельного электрода, равна 0,677 В при 25⁰С. Потенциал насыщенного каломельного электрода равен + 0,25 В.

Решение. Потенциал водородного электрода равен 0,059

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{H}^+}.$$

Используя значения стандартных потенциалов и исходя из того, что $\varphi_{\text{анода}} < \varphi_{\text{катода}}$, определяем анод и катод. Так как φ^0 положительного электрода (+0,25 В) больше φ^0 водородного электрода (0В), то катодом является каломельный, а анодом водородный потенциалы. Тогда ЭДС цепи равна разности потенциалов $\text{ЭДС} = \varphi_{\text{кал}} - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$. Подставляем известные значения в

это выражение и получаем

$$0,68 = 0,25 - \varphi^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{H}^+}.$$

Но $\varphi^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$, а $-\lg C_{\text{H}^+} = \text{pH}$.

Тогда $\text{pH} = \frac{0,677 - 0,25}{0,059} = 7,24$.

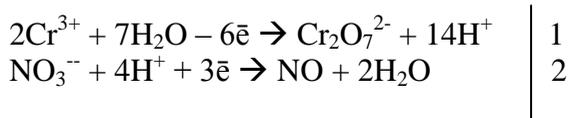
Ответ: рН крови равно 7,24.

Задача 10 На основании ионно-электронных уравнений расставьте коэффициенты в системе

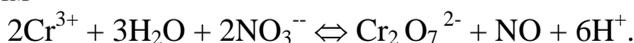


Исходя из стандартных электродных потенциалов, определите направление окислительно-восстановительной реакции при стандартных условиях.

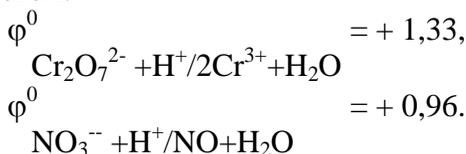
Решение Составляем ионно-электронные уравнения



Суммируем обе полуреакции, предварительно умножив второе уравнение на 2. После сокращения получим



По справочнику находим стандартные электродные потенциалы соответствующих окислительно-восстановительных систем:



Для определения направления реакции рассчитаем величину ЭДС по разности между стандартными электродными потенциалами окислителя и восстановителя. Так как в прямой реакции окислителем является ион NO_3^- , а восстановителем - Cr^{3+} , то ЭДС такого гальванического элемента равен:

$$\text{ЭДС} = \varphi^0_{\text{окислителя}} - \varphi^0_{\text{восстановителя}}$$

$$\begin{aligned} \text{ЭДС}_{\text{прям}} &= \varphi^0_{\text{NO}_3^- + \text{H}^+ / \text{NO} + \text{H}_2\text{O}} - \varphi^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}} = \\ &= 0,96 - 1,33 = - 0,37. \end{aligned}$$

Поскольку ЭДС отрицательна, значит, самопроизвольное протекание прямой реакции при стандартных условиях невозможно и, следовательно, в

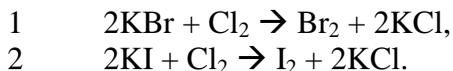
данной системе идет обратная реакция, для которой ЭДС имеет положительное значение

$$E_{\text{обр}} = \varphi^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}} - \varphi^0_{\text{NO}_3^- + \text{H}^+ / \text{NO} + \text{H}_2\text{O}} =$$

$$= 1,33 - 0,96 = + 0,37.$$

Задача 11 Определите, какая из реакций пойдет в первую очередь при добавлении Cl_2 к смеси KBr и KI .

Решение. Составим уравнения реакций:



По справочнику находим стандартные электродные потенциалы соответствующих окислительно-восстановительных полуреакций: $\varphi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ В}$; $\varphi^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,07 \text{ В}$;

$$\varphi^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 1,07 \text{ В}.$$

Расчет ЭДС для первой и второй реакции

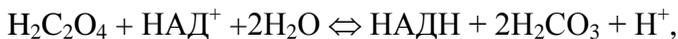
$$\text{ЭДС}_1 = \varphi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - \varphi^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,36 - 1,07 = + 0,29 \text{ В} > 0;$$

$$\text{ЭДС}_2 = \varphi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - \varphi^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 1,36 - 0,54 = + 0,82 \text{ В} > 0.$$

Для таких случаев применимо общее правило: пойдет в первую очередь реакция, для которой значение ЭДС имеет большую величину (реакция 2 в нашем примере).

Ответ: в первую очередь будет окисляться иодид-ион, так как $\text{ЭДС}_2 > \text{ЭДС}_1$.

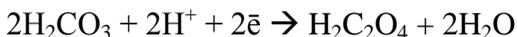
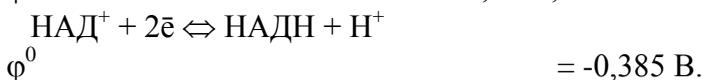
Задача 12 Определить направление реакции



если концентрация реагирующих веществ, моль/л,
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 0,01$, $\text{H}_2\text{CO}_3 - 0,001$, $\text{НАДН} - 0,1$, $\text{НАД}^+ - 0,1$,

а стандартные электродные потенциалы полуреакций

$$\varphi^0 = -0,32 \text{ В};$$



Решение. Для определения направления реакции рассчитываем ЭДС по разности между электродными потенциалами окислителя и восстановителя. В прямой реакции окислителем является НАД^+ , а восстановителем – НООС-СООН ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – щавелевая кислота) и поэтому ЭДС данной реакции

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{окислителя}} - \varphi_{\text{восстановителя}}.$$

Для расчета потенциала φ окислителя используем уравнение Нернста-Петерса

$$\varphi_{\text{НАД}^+/\text{НАДН}} = \varphi^0_{\text{НАД}^+/\text{НАДН}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл}]}{[\text{восстан}]},$$

где $\varphi^0_{\text{НАД}^+/\text{НАДН}} = -0,32 \text{ В}$, n – число электронов,



участвующих в реакции и равных 2,

$[\text{окисл}]$ – концентрация окисленной формы НАД^+ , равная 0,1 моль/л; $[\text{восст}]$ – концентрация восстановленной формы НАДН , равная 0,1 моль/л.

$$\varphi_{\text{НАД}^+/\text{НАДН}} = -0,32 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{0,1} = -0,32 \text{ В.}$$

Аналогично рассчитываем потенциал φ восстановителя:

$$\varphi_{\text{H}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = -0,385 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,001}{0,01} =$$

$$= -0,385 + 0,0295 \lg 0,1 = -0,385 - 0,0295 = -0,4145 \text{ В.}$$

Определяем ЭДС прямой реакции:

$$\text{ЭДС прямой} = \varphi_{\text{окисл}} - \varphi_{\text{восст}} = -0,32 - (-0,4145) = +0,0945 \text{ В.}$$

ЭДС прямой реакции – величина положительная, и, следовательно, реакция в данных условиях протекает самопроизвольно слева направо.