

Факторы, влияющие на величину о-в потенциала

Рассмотрим влияние различных факторов: температуры, концентрации и химических взаимодействий (кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования и образования малорастворимых соединений) на протекание реакций окисления – восстановления.

1. Влияние температуры и концентрации веществ, участвующих в электродной реакции, на редокс-потенциал передается уравнением Нернста:

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

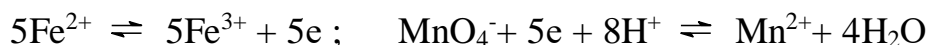
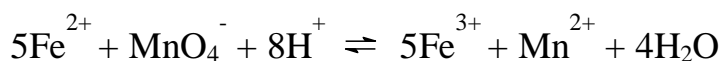
При 100°C отношение «RT/F» имеет значение 0.074, при 30°C – 0.060, при 25°C – 0.059, а при 20°C – 0.058. Как видим, влияние изменения температуры на величину потенциала невелико.

Аналогично сказывается и изменение концентрации окисленной и восстановленной формы. Даже при значительных изменениях концентрации величина E изменяется не столь значительно. Например, для системы Fe³⁺/Fe²⁺:

$E = 0.77 + 0.59 \cdot \lg C_{\text{Fe}^{3+}}/C_{\text{Fe}^{2+}}$. При равном соотношении концентраций редокс-форм $E = 0.77$ В, при $C_{\text{Fe}^{3+}}/C_{\text{Fe}^{2+}} = 100$ $E = 0.89$ В, а при $C_{\text{Fe}^{3+}}/C_{\text{Fe}^{2+}} = 1000$ $E = 0.95$ В.

2. Влияние pH раствора. Различают два случая влияния pH раствора:

1. В реакции участвует кислородсодержащий окислитель. В этом случае ионы водорода принимают непосредственное участие в реакции и активность ионов водорода вводят в формулу Нернста в степени стехиометрического коэффициента в числитель логарифма. Например, потенциал системы MnO₄⁻/Mn²⁺ зависит от концентрации ионов H⁺.



$$E = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{RT}{5F} \cdot \ln [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{MnO}_4^-} \gamma_{\text{H}^+}^8 / \gamma_{\text{Mn}^{2+}}$$

Если концентрации редокс-форм равны, то при разных pH получаем следующие значения равновесных электродных потенциалов:

при $\text{pH} = 1$ $E = 1.51 + (-0.08) = 1.42\text{В}$; при $\text{pH} = 2$ $E = 1.51 + (-0.18) = 1.33\text{В}$;

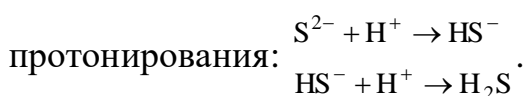
при $\text{pH} = 5$ $E = 1.51 + (-0.47) = 1.04\text{В}$

В общем виде уравнение Нернста для полуреакции $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + m\text{H}^+ + ne^-$

$$E = E^0 + 0.059/n \cdot \lg[\text{Ox}] / [\text{Red}] - 0.059 \cdot m/n \cdot \text{pH}$$

2. Концентрации H^+ или OH^- -ионов не входят в уравнение Нернста, но pH раствора оказывает существенное влияние на о-в потенциал. В этих

случаях кислотность раствора влияет на формы существования ионов, подавляя или усиливая гидролитические процессы или другие химические равновесия в растворе. Например, потенциал системы Fe^{3+}/Fe при увеличении кислотности увеличивается, так как введение кислоты подавляет гидролиз ионов железа (III). Возможно также протекание конкурирующей реакции протонирования окисленной или восстановленной формы. Например, стандартный потенциал пары S^0/S^{2-} находится в отрицательной области и равен -0.48 В. В кислой среде происходят процессы



При этом уменьшается концентрация восстановленной формы, а потенциал пары S^0/S^{2-} увеличивается: $E_{\text{S}^0/\text{S}^{2-}} = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{S}^0]}{[\text{S}^{2-}]}$. Так, формальный потенциал в кислой среде (0.1 М HCl): $E'_{\text{S}^0/\text{S}^{2-}} = +0.15$ В.

Формальный потенциал пары при протонировании *окисленной* формы рассчитывают по уравнению: $E^0_{\text{HOx/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + 0.059/n \cdot \lg K_a$.

Формальный потенциал пары при протонировании *восстановленной* формы рассчитывают по уравнению: $E^0_{\text{Ox/HRed}} = E^0_{\text{Ox/Red}} - 0.059/n \cdot \lg K_a$

3. Влияние процессов комплексообразования

Рассмотрим эффект комплексообразования на примере редокс-пары $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$. В отсутствие комплексообразования при 25°C ее потенциал будет равен: $E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}} = E^0_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}} + 0.059 \cdot \lg a_{\text{M}^{3+}}/a_{\text{M}^{2+}}$

В реальных условиях анализа окисленная и (или) восстановленная формы редокс-системы могут участвовать в реакциях комплексообразования

с содержащимися в растворе комплексообразующими агентами. При комплексообразовании с лигандом L $M^{3+} + L^z \rightleftharpoons ML^{3-z}$ активность иона M^{3+} уменьшается и становится равной: $a_{M^{3+}} = a_{ML} / a_L \cdot \beta_{ML}$, а потенциал пары ML/M^{2+} также уменьшается и рассчитывается по формуле:

$$E^0_{ML/M^{2+}} = E^0_{M^{3+}/M^{2+}} - 0.059 \cdot \lg \beta_{ML}$$

Таким образом, если в комплекс связана *окисленная* форма, то значение формального потенциала рассчитывают по формуле:

$$E^0_{OxL/Red} = E^0_{Ox/Red} - 0.059/n \cdot \lg \beta(OxL)$$

Если в комплекс связана *восстановленная* форма, то значение формального потенциала рассчитывают по формуле:

$$E^0_{Ox/RedL} = E^0_{Ox/Red} + 0.059/n \cdot \lg \beta(RedL)$$

Приведенные уравнения показывают, что чем выше устойчивость комплекса, тем больше изменяется стандартный потенциал. Важно отметить, что *при комплексообразовании окисленной формы E уменьшается, а при комплексообразовании восстановленной формы E увеличивается.*

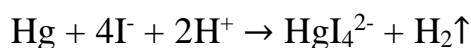
Рассмотрим несколько характерных примеров.

1. Стандартный потенциал пары Co^{3+}/Co^{2+} : $E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = + 1.81$ В. При образовании нитритных комплексов Co^{3+} ($\beta_6 = 1 \cdot 10^{22}$) он значительно понижается –

$$E^0_{[Co(NO_2)_6]^{3-}/Co^{2+}} = + 0.53$$
 В.

2. Потенциал пары Cu^{2+}/Cu при добавлении аммиака ($\lg \beta_4 = 30.0$) изменяется от $+0.346$ В до $- 0.087$ В.

3. Аналогичные изменения потенциала пары Hg^{2+}/Hg наблюдаются в присутствии иодид-аниона. Стандартный потенциал $E^0_{Hg^{2+}/Hg} = 0.85$ В, поэтому растворения металлической ртути в минеральной кислоте с выделением водорода не происходит. В избытке иодид-ионов ртуть образует устойчивый комплексный ион - HgI_4^{2-} ($\lg \beta_4 = 30.0$). Стандартный потенциал $E^0_{HgI_4^{2-}/Hg}$ становится меньше нуля ($- 0.02$), поэтому в присутствии иодида металлическая ртуть растворяется в минеральных кислотах с выделением газообразного водорода.



Приведенные примеры показывают, что использование реакций комплексообразования – мощное средство направленного смещения основной аналитической о-в реакции в нужном направлении.

Методика бихроматометрического определения железа (II) является ярким примером использования совместного влияния pH раствора и комплексообразования на ЭДС реакции: $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$.

Для увеличения разности потенциалов нужно увеличить потенциал системы бихромата и уменьшить потенциал системы железа. Для этого вводят «защитную смесь» (смесь серной и фосфорной кислот).

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}+7\text{H}_2\text{O}} = E^0 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Как видим, потенциал бихромата увеличивается при увеличении концентрации ионов водорода (серная кислота). Используют именно серную кислоту (не соляную, потому что она имеет восстановительные свойства).

Для уменьшения потенциала системы железа вводится фосфорная кислота, которая связывает ионы Fe^{3+} в фосфатный комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$, при этом $c_{\text{Fe}^{3+}} = [\text{Fe}^{3+}] + [[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}]$, соответственно $[\text{Fe}^{3+}] < c_{\text{Fe}^{3+}}$.

Участие равновесных форм редокс-систем в побочных реакциях комплексообразования приводит к изменению равновесных концентраций при неизменной суммарной концентрации всех форм. В данном случае наличие конкурирующей реакции комплексообразования приводит к уменьшению о-в потенциала системы железа. Высокая разность потенциалов необходима для того, чтобы можно было зафиксировать точку эквивалентности с индикатором дифениламином.

4. Влияние процессов осаждения. Существенное влияние на потенциал и направление реакции в о-в-системах оказывает образование малорастворимого соединения. В некоторых случаях восстановленной

формой редокс-системы является твердофазный компонент, например, металл М. Если в качестве восстановителя используют металл (например, $Zn(тв.) - 2e \rightleftharpoons Zn^{2+}$) или восстановленная форма осаждается в виде металла ($Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag\downarrow$), то потенциал такой системы вычисляют по уравнению

$$E_{MOx/MRed} = E^0_{MOx/MRed} + 0.059/n \cdot \lg[M_{Ox}]$$

Однако чаще в аналитических реакциях приходится сталкиваться с ситуацией, когда малорастворимое соединение является продуктом взаимодействия одной из редокс-форм с ионами, присутствующими в растворе.

Типичным примером является взаимодействие ионов Cu^{2+} и I^- . Стандартный потенциал пары Cu^{2+}/Cu^+ составляет 0,159 В, а пары $I_2/2I^-$ равен 0,536 В. Сравнение этих цифр показывает, что ионы Cu^{2+} не могут окислить I^- в растворе. Однако Cu^+ и I^- образуют малорастворимое соединение CuI , что резко снижает концентрацию ионов Cu^+ (произведение растворимости CuI равно $1.1 \cdot 10^{-12}$). Активность ионов Cu^+ становится равной: $a_{Cu^+} = K_s(CuI) / a(I^-)$. Подставляем эту величину в уравнение Нернста:

$$E^0_{Cu^{2+}/CuI} = E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} - 0,059 \cdot \lg K_s(CuI).$$

Новая редокс-пара Cu^{2+}/CuI обладает существенно иным потенциалом по сравнению с потенциалом пары Cu^{2+}/Cu^+ . Числовое значение $E^0_{Cu^{2+}/CuI} = 0.865$ В. Это число намного превышает стандартный потенциал пары I_2/I^- , поэтому ионы Cu^{2+} легко окисляют иодид-ион: $2Cu^{2+} + 4I^- = I_2 + 2CuI$. Эта реакция лежит в основе иодометрического определения меди (II).

Для расчетов формальных потенциалов используют следующие формулы:

если осадок OxA образует *окисленная* форма, то

$$E^0_{OxA/Red} = E^0_{Ox/Red} + 0.059/n \cdot \lg K_s(OxA);$$

если осадок $RedB$ образует *восстановленная* форма, то

$$E^0_{Ox/RedB} = E^0_{Ox/Red} - 0.059/n \cdot \lg K_s(RedB).$$

Таким образом, сопутствующие процессы образования малорастворимых соединений изменяют величины о-в потенциалов тем сильнее, чем меньше произведение растворимости этих соединений.

5. Окислительно-восстановительные свойства воды. Характеристика окислительно-восстановительных свойств воды очень важна для понимания многих о-в реакций в водном растворе, суждения об устойчивости различных окислителей и восстановителей и т. д.

Потенциал стандартного водородного электрода условно принят за нуль, поэтому уравнение Нернста для водородного электрода $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ имеет вид $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \text{RT}/\text{F} \cdot \ln a_{\text{H}^+}/a_{\text{H}_2}$. При условии $a_{\text{H}^+} = 1$ $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$.

В чистой воде $a_{\text{H}^+} = 1.00 \cdot 10^{-7}$, поэтому $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ в воде при 25°C и $p_{\text{H}_2} = 1$ равен -0.413В . Следовательно, восстановители, имеющие $E^0 < -0.413\text{ В}$, могут разлагать воду с выделением водорода. Вода обладает также восстановительными свойствами: $2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ $E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23\text{В}$ В чистой воде $a_{\text{H}^+} = 1.00 \cdot 10^{-7}$ и $E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0.82\text{ В}$. Окислители, у которых $E^0 > 0.82\text{ В}$, могут окислять воду с выделением кислорода.

Таким образом, в водном растворе устойчивы редокс-системы, потенциалы которых находятся в интервале от -0.41 до 0.82В . Окислительно-восстановительные системы, потенциалы которых выходят за указанные пределы, могут разлагать воду с выделением водорода или кислорода, хотя и такие системы нередко в течение длительного времени остаются устойчивыми в связи с малой скоростью реакции взаимодействия.

6. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительная реакция $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightleftharpoons \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$ является сочетанием двух полуреакций: $\text{Ox}_1 + \text{ne}^- \rightleftharpoons \text{Red}_1$ и $\text{Ox}_2 + \text{ne}^- \rightleftharpoons \text{Red}_2$. При этом важно помнить, что обе полуреакции должны быть записаны в форме восстановления.

$$E_1 = E^0_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} + 0.059/\text{n} \cdot \lg a_{\text{Ox}_1}/a_{\text{Red}_1} \quad E_2 = E^0_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} + 0.059/\text{n} \cdot \lg a_{\text{Ox}_2}/a_{\text{Red}_2}$$

Для определения направления процесса необходимо найти разность стандартных потенциалов этих полуреакций. Если разность положительная, то реакция протекает слева направо. Вычитая одну полуреакцию из другой, составляют уравнение полной о-в реакции. В состоянии равновесия потенциалы обеих пар равны: $E_1 = E_2$, после преобразования получаем:

$$E^0_{\text{Ox1/Red1}} - E^0_{\text{Ox2/Red2}} = 0.059/n \cdot \lg a_{\text{Ox2}} \cdot a_{\text{Red1}} / a_{\text{Ox1}} \cdot a_{\text{Red2}}$$

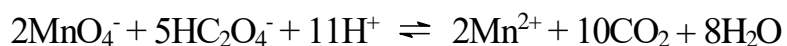
Под знаком логарифма стоит выражение для константы равновесия реакции окисления – восстановления. $\lg K^{\circ}_p = n(E^0_{\text{Ox}} - E^0_{\text{Red}})/0.059$

где E^0_{Ox} - стандартный потенциал пары, выступающей в данной реакции в качестве окислителя, а E^0_{Red} - в качестве восстановителя; n - наименьшее общее кратное из числа отданных и принятых электронов. Уравнение показывает, чем больше разность стандартных потенциалов исходных окислителя и восстановителя, тем больше константа равновесия и, следовательно, тем полнее будет протекать реакция слева направо при прочих равных условиях. Если считать количественным протекание реакции на 99.9%, то ΔE^0 должно быть больше 0.3 В. Константа равновесия дает возможность рассчитать концентрации веществ при наступлении равновесия.

Увеличение концентрации раствора и повышение температуры приводит к увеличению скорости реакции, причем установлено, что рост температуры на 10° ускоряет реакцию в 2-4 раза. Например, реакция взаимодействия перманганата калия со щавелевой кислотой или оксалатом натрия при обычной температуре идет очень медленно, поэтому для ускорения реакции раствор оксалата перед титрованием нагревают. Иногда нагревание раствора нежелательно, поскольку это вызывает окисление кислородом воздуха, например, соединений Fe (II), или увеличивает потери в результате улетучивания компонентов (например, иода или брома) из раствора.

Очень большое влияние на скорость о-в реакций оказывает введение *катализаторов* - веществ, способных в десятки и сотни раз увеличивать скорость реакций. Примеров каталитического ускорения химико-

аналитических реакций известно очень много. Например, пероксид водорода окисляет иодид в растворе с очень небольшой скоростью. Введение незначительных добавок соединений молибдена и некоторых других элементов увеличивает скорость реакции в сотни раз. Катализатором может быть и сам продукт реакции. Исследования показали, что Mn^{2+} является катализатором реакции:



Это так называемая *автокаталитическая реакция* - катализатор появляется в ходе реакции как ее продукт. Использование каталитического эффекта составляет важный раздел *кинетических методов анализа*.