

Лекція 10. Окисно – відновні реакції.

План

1. Вплив концентрації йонів водню.
2. Вплив реакцій утворення малорозчинних сполук з окисленої та відновленої форми.
3. Вплив комплексоутворення окисленої та відновленої форми.
4. Типові задачі.

1. Вплив концентрації йонів водню.

Якщо в окисно – відновній реакції беруть участь йони водню (наприклад, якщо Ox або Red являють собою киснево-водні сполуки кислоти чи основи), то вони

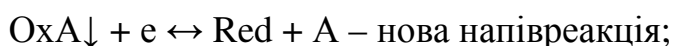
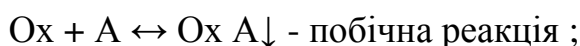
можуть впливати на напрямок реакції і константу рівноваги. В цьому випадку рівняння Нернста можна представити наступним чином:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} \cdot \alpha_{H^+}^m = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{H^+}^m + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}}.$$

Сума перших членів – формальний потенціал E^0 , що залежать від рН.

2. Вплив реакцій утворення малорозчинних сполук з окисленої та відновленої форми.

Якщо у розчин ввести компонент А, що пов'язує одну з форм (чи обидві) в малорозчинну сполуку, то утворюється нова пара, наприклад,



$Ox \cdot A / Red, A$ – нова пара.

Стандартний потенціал пари $Ox \cdot A / Red, A$ пов'язаний з потенціалом пари Ox / Red через потенціал побічної реакції (в даному випадку це добуток розчинності $Ox \cdot A$).

$$K_s \qquad \qquad \qquad RT \qquad \alpha_{Ox}$$

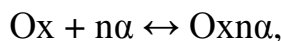
$$\alpha_{\text{Ox}} \cdot \alpha_{\text{A}} = K_{\text{S}} \text{ та } \alpha_{\text{Ox}} = \frac{K_{\text{S}}}{\alpha_{\text{A}}} ; E = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Red}}}{1} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{\text{S}}}{\alpha_{\text{A}} \alpha_{\text{Red}}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{S}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\alpha_{\text{A}} \alpha_{\text{Red}}} .$$

Сума перших двох членів – стандартний потенціал пари Ox/A / Red. Так само, якщо пов'язується відновлена форма

$$E^0_{\text{Ox/RedA}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{K_{\text{S}}} .$$

3. Вплив комплексоутворення окисленої та відновленої форми.

Якщо окислена чи відновлена форма (або обидві відразу) пов'язуються в комплексну сполуку з компонентом α , то утворюється нова пара, стандартний потенціал котрої пов'язаний з потенціалом пари Ox / Red через константу побічної реакції (в даному випадку це константа стійкості комплексу β) :



$$\beta = \frac{[\text{Oxn}\alpha]}{[\text{Ox}] [\alpha]^n} ; [\text{Ox}] = \frac{[\text{Oxn}\alpha]}{\beta [\alpha]^n}$$

(для простоти приймемо, що $\mu = 0$).

Рівняння Нернста можна представити так:

$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Oxn}\alpha]}{\beta [\alpha]^n [\text{Red}]} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\beta} + \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\alpha]^n} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Oxn}\alpha]}{[\text{Red}]} .$$

Сума перших двох членів являє собою стандартний потенціал пари

Oxn α / Red, α , а сума перших трьох членів – формальний потенціал, що залежить від концентрації ліганда α . Як видно, $E^0_{\text{Oxn}\alpha / \text{Red}\alpha}$ менше, ніж $E^0_{\text{Ox/Red}}$, тобто окислювальна властивість зменшується. Аналогічно, якщо пов'язується відновлена форма, окислювальна властивість пари зростає:

$$E^0_{\text{Oxna/Reda}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \beta.$$

4. Типові задачі.

З а д а ч а 1. Розрахуйте формальний потенціал системи $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ при $\text{pH} = 8$.

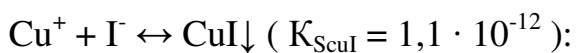
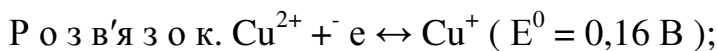


$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = E^0_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]} [\text{H}^+]^2 =$$

$$E^0_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} + \frac{0,058}{2} \lg [\text{H}^+]^2 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]};$$

$$E^0_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = E^0_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} + 0,058 \lg [\text{H}^+] = 0,57 - 0,46 = 0,11 \text{ В.}$$

З а д а ч а 2. Розрахуйте стандартний потенціал системи $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$, якщо відомий стандартний потенціал системи Cu^{2+}/Cu



$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = 0,16 + 0,058 \lg \frac{1}{K_{\text{ScuI}}} = 0,87 \text{ В}$$

З а д а ч а 3. Розрахуйте формальний потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ у дволярному розчині фторида амонія.

Р о з в'я з о к. $\text{Fe}^{3+} + 5\text{F}^- \leftrightarrow [\text{FeF}_5]^{2-}$. Оскільки концентрація F^- велика, можна вважати, що комплекс $[\text{FeF}_5]^{2-}$ домінує:

$$E^0 = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,058 \lg \frac{1}{\beta} + 0,058 \lg \frac{1}{[\text{F}^-]^5} =$$

$$0,77 + 0,058 \lg 1,2 \cdot 10^{17} + 0,058 \lg \frac{\quad}{2^5} = -0,21B.$$