

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ЛЕКЦИЯ 7, часть
2

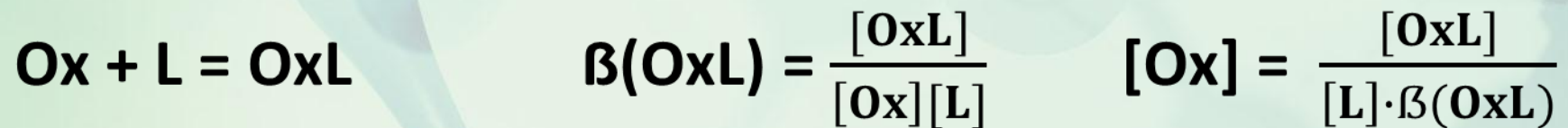
Реакции окисления-восстановления в химическом анализе Лектор Семенова Ирина Николаевна

5. Побочные реакции комплексообразования и осаждения

- Влияние реакций комплексообразования



$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$



$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}]}{[\text{Red}][\text{L}] \cdot \beta(\text{OxL})}$$

Принимая равновесные концентрации участников реакции равными 1 моль/л, получаем:

$$E^0'_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta(\text{OxL})}$$



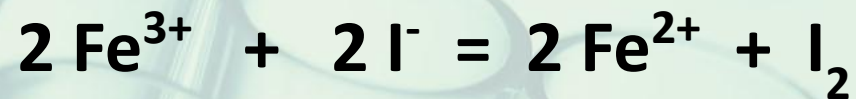
Пример:

Как будет протекать реакция между двумя окислительно-восстановительными парами $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{I}_2/2\text{I}^-$

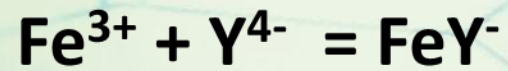
в присутствии ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)?

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{В}; \quad E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,56\text{В}$$

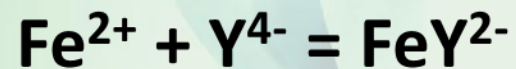
Согласно правилу (окислительно- восстановительная пара вступает в реакцию своей окисленной формой), в отсутствии ЭДТА, реакция пойдет в следующем направлении:



В присутствии ЭДТА обе формы железа образуют с ЭДТА устойчивые комплексы:



$$\beta_{\text{FeY}^{-}} = \frac{[\text{FeY}^{-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Y}^{4-}]}$$



$$\beta_{\text{FeY}^{2-}} = \frac{[\text{FeY}^{2-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$$

$$\lg \beta_{\text{FeY}^{-}} = 25,1$$

$$\lg \beta_{\text{FeY}^{2-}} = 14,4$$

Уравнение Нернста для этой пары :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



В результате комплексообразования в растворе изменяются равновесные концентрации ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , и E^0 не характеризует окислительно-восстановительную способность пары $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$. Следовательно, необходимо рассчитать реальный потенциал $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'}$.

Определяем равновесные концентрации обеих форм железа из выражений для констант устойчивости:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{Y}^{4-}] \beta_{\text{FeY}^-}} \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{FeY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}] \beta_{\text{FeY}^{2-}}}$$

Подставив найденные выражения равновесных концентраций в уравнение Нернста, получим:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{FeY}^-][\text{Y}^{4-}] \beta_{\text{FeY}^{2-}}}{[\text{FeY}^{2-}][\text{Y}^{4-}] \beta_{\text{FeY}^-}}$$

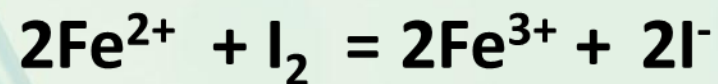


Принимая равновесные концентрации участников реакции равными 1 моль/л, получаем:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{\beta_{\text{FeY}^{2-}}}{\beta_{\text{FeY}^-}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{10^{14,4}}{10^{25,1}} = 0.13\text{В}$$

Запишем уравнение реакции в присутствии ЭДТА в соответствии с правилом:



Следовательно, присутствие веществ, образующих комплексы с компонентами окислительно-восстановительной пары, изменяет ее окислительно-восстановительные свойства, что может привести к изменению направления реакции.



Формулы для расчета реального потенциала в случае участия компонентов окислительно-восстановительных пар в реакциях комплексообразования

В побочном участии	Ox,L		имать и обе
формы с	Red,L		
	Ox,L; Red,L		



Влияние реакций осаждения

Рассмотрим реакцию между двумя окислительно-восстановительными парами $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ и $\text{I}_2/2\text{I}^-$

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,16 \text{ В}; \quad E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 \text{ В}; \quad K_s(\text{CuI}) = 10^{-12}$$

В соответствии с правилом определения направления окислительно-восстановительной реакции ионы Cu^+ должны окисляться I_2 :



Однако реакция идет в противоположном направлении. Связано это с тем, что ионы Cu^+ образуют с I^- малорастворимое соединение CuI , т.е. в системе присутствует побочная реакция осаждения. Поэтому для оценки окислительно-восстановительных свойств пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ необходимо рассчитать реальный потенциал этой пары



- $$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

Т.к. ионы Cu^+ образуют малорастворимое соединение с ионами I^- , то для расчета реального потенциала необходимо знать равновесную концентрацию этих ионов. Равновесную концентрацию ионов Cu^+ выразим через произведение растворимости CuI :

$$K_s(\text{CuI}) = [\text{Cu}^+][\text{I}^-], \text{ отсюда } [\text{Cu}^+] = \frac{K_s(\text{CuI})}{[\text{I}^-]}$$

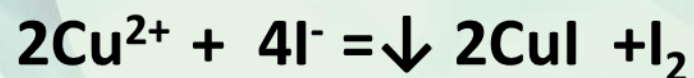
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{K_s(\text{CuI})}$$



Принимая концентрации всех участвующих в реакции компонентов равными 1 моль/л, получаем:

$$E^{\circ'}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \lg \frac{1}{K_S(\text{CuI})} = 0,16 + 0,059 \cdot 12 = 0,87 \text{ В.}$$

Сравнивая потенциалы обеих пар, можно написать уравнение реакции:



Таким образом, образование малорастворимых соединений компонентами окислительно-восстановительных пар приводит к существенному изменению их окислительно-восстановительных свойств, в результате чего может измениться направление реакции.



Формулы для расчета реальных потенциалов для случая образования малорастворимых соединений компонентами окислительно-восстановительной пары

↓Ox	
↓Red	
↓Ox, ↓Red	

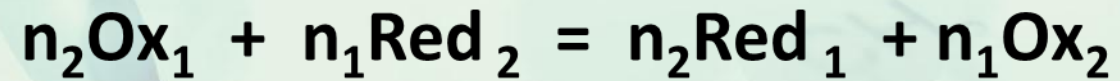


Возможность изменения потенциала определенной окислительно-восстановительной пары путем добавления подходящего осадителя или комплексообразующего реагента или изменения рН позволяет эффективно воздействовать на направление окислительно-восстановительных процессов. Этот способ применяется в аналитической практике для предотвращения нежелательных процессов или для проведения нужных процессов, которые не идут при отсутствии соответствующих реагентов.



Константа химического равновесия окислительно-восстановительных реакций

Константа химического равновесия – мера полноты протекания реакции.



$$K = \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} [\text{Red}_2]^{n_1}}$$

В условиях равновесия $E_1 = E_2$.



- $$\text{Ox}_1 + n_1 e = \text{Red}_1 \quad E_1 = E_1^0 + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]^{n_2}}{[\text{Red}_1]^{n_2}}$$

$$\text{Red}_2 - n_2 e = \text{Ox}_2 \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}}$$

$$E_1^0 + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]^{n_2}}{[\text{Red}_1]^{n_2}} = E_2^0 + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}} - \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]^{n_2}}{[\text{Red}_1]^{n_2}} =$$

$$= \frac{0,059}{n_1 \cdot n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1} [\text{Red}_1]^{n_2}}{[\text{Red}_2]^{n_1} [\text{Ox}_1]^{n_2}} = \frac{0,059}{n_1 \cdot n_2} \lg K$$

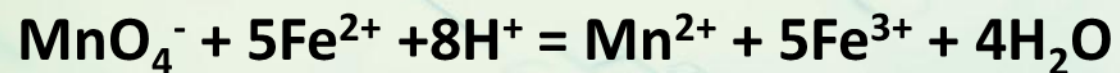
$$\lg K = \frac{n_1 \cdot n_2 (E_1^0 - E_2^0)}{0,059}$$

где $n_1 \cdot n_2$ - наименьшее общее кратное количества электронов, участвующих в реакции.



Пример.

Рассчитать константу равновесия реакции:



$$E^0_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В};$$

$$E^0_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$$

$$\lg K = \frac{n_1 \cdot n_2 (E^0_1 - E^0_2)}{0,059} = \frac{5(1,51 - 0,77)}{0,059} = 62,7$$

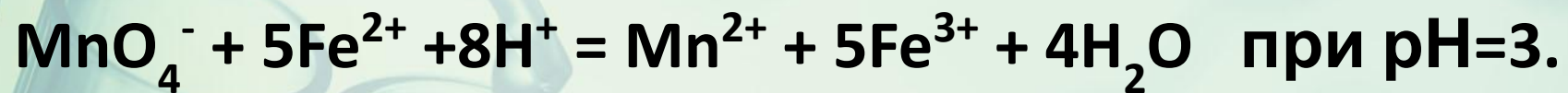
$$K = 10^{62,7}$$



Если в окислительно-восстановительной системе присутствуют факторы, влияющие на величину потенциала, то расчет константы химического равновесия нужно проводить через реальные потенциалы.

Пример.

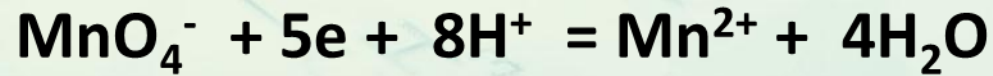
Рассчитать константу равновесия реакции:



$$E^0_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}; \quad E^0_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$$



Ионы водорода принимают участие в реакции, следовательно их концентрация будет влиять на величину потенциала полуреакции



Значит, рассчитывать константу равновесия нужно через реальный потенциал этой пары:

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^{0'} = E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg[\text{H}^+]^8$$

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^{0'} = 1,51 - \frac{0,059 \cdot 8}{5} \cdot 3 = 1,23 \text{ В}$$



- $$\lg K = \frac{n_1 \cdot n_2 (E^0_1 - E^0_2)}{0,059} = \frac{5(1,23 - 0,77)}{0,059} = 39$$

$$K = 10^{39}$$

Следовательно, увеличение рН привело к уменьшению константы химического равновесия на 24 порядка.

В аналитической химии для количественного определения веществ применяют окислительно-восстановительные реакции с $K \geq 10^{10}$

