

## Расчет формального (реального) потенциала

В реальной системе в отличие от стандартного состояния имеют место межионные взаимодействия  $I_c > 0$  ( $f_{\text{акт}} < 1$ ) и конкурирующие реакции, тогда:

$$a_A \neq [A] \neq C_A (\alpha < 1).$$

В реальных условиях окислительно–восстановительную способность пары характеризует величина полного  $E^0$  и формального (реального) потенциала  $E^{0'}$ .

Для полуреакции:



окислительно-восстановительный потенциал пары равен:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + 0,059/n \cdot \lg C_{\text{Ox}} \cdot f_{\text{Ox}} \cdot \alpha_{\text{Ox}} / C_{\text{Red}} \cdot f_{\text{Red}} \cdot \alpha_{\text{Red}}$$

или:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + 0,059/n \cdot \lg f_{\text{Ox}} / f_{\text{Red}} + 0,059/n \cdot \lg \alpha_{\text{Ox}} / \alpha_{\text{Red}} + 0,059/n \cdot \lg C_{\text{Ox}} / C_{\text{Red}}$$

При постоянном значении ионной силы раствора, для данного типа конкурирующей реакции, протекающей на данную глубину, значение коэффициента активности  $f_{\text{Ox}}$ ,  $f_{\text{Red}}$  и мольных долей  $\alpha_{\text{Ox}}$ ,  $\alpha_{\text{Red}}$  для окисленной и восстановленной форм имеют постоянные значения. Следовательно, три первых слагаемых правой части равенства будут сохранять постоянное значение и составляют величину которая носит название **реального потенциала  $E^{0'}$** :

$$E^{0'}_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + 0,059/n \cdot \lg f_{\text{Ox}} / f_{\text{Red}} + 0,059/n \cdot \lg \alpha_{\text{Ox}} / \alpha_{\text{Red}}$$

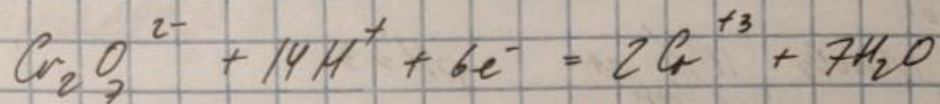
Реальный потенциал – равен равновесному потенциалу системы, когда аналитические (общие) концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 моль/л, а концентрации всех других веществ, участвующих в окислительно-восстановительном равновесии, известны.

1. При отсутствии конкурирующих реакций формальный потенциал зависит от коэффициентов активности окисленной и восстановленной форм, т.е. от ионной силы раствора:

$$E^{0'}_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + 0,059/n \cdot \lg f_{\text{Ox}} / f_{\text{Red}}$$

Пример1. Рассчитать формальный потенциал пары  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}$  в присутствии 0,1М NaCl. Уравнение полуреакции:

Пример 1



$$C(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ M}$$

$$\mu_c = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1 + 0,1 \cdot 1) = 0,1 \text{ M}$$

$$\lg f_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{-0,509 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -\frac{1,449}{1,316} = -1,10$$

$$f_{\text{Cr}^{3+}} = 0,079 \quad \alpha_{\text{Cr}^{3+}} = 0,0079$$

$$\lg f_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{-0,509 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -\frac{0,64}{1,31} = -0,49$$

$$f_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,32 \quad \alpha_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,032$$

$$E'_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,32}{0,079^2} =$$
$$= 1,527 \text{ В}$$

Если влиянием ионной силы раствора пренебречь, то формальный потенциал равен стандартному.

2. В реальной системе с учетом межйонных взаимодействий и конкурирующих реакций формальный потенциал равен:

$$E^0_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + 0,059/n \cdot \lg f_{\text{Ox}}/f_{\text{Red}} + 0,059/n \cdot \lg \alpha_{\text{Ox}}/\alpha_{\text{Red}}$$

Полный окислительно-восстановительный потенциал:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + 0,059/n \cdot \lg f_{\text{Ox}}/f_{\text{Red}} + 0,059/n \cdot \lg \alpha_{\text{Ox}}/\alpha_{\text{Red}} + 0,059/n \cdot \lg C_{\text{Ox}}/C_{\text{Red}}$$

На практике в присутствии конкурирующих реакций влиянием ионной силы, как правило, пренебрегают, и для расчетов вместо активностей используют равновесные концентрации.

### 2.1. Учет конкурирующей реакции кислотно-основного взаимодействия

Изменение концентрации ионов водорода, т.е. pH раствора, в ряде случаев оказывает весьма значительное влияние на интенсивность и даже направление электродного процесса. При этом следует различать два вида воздействия:

- 1) для пар, в полуреакции окисления-восстановления которых участвуют ионы водорода:



Уравнение Нернста имеет вид:

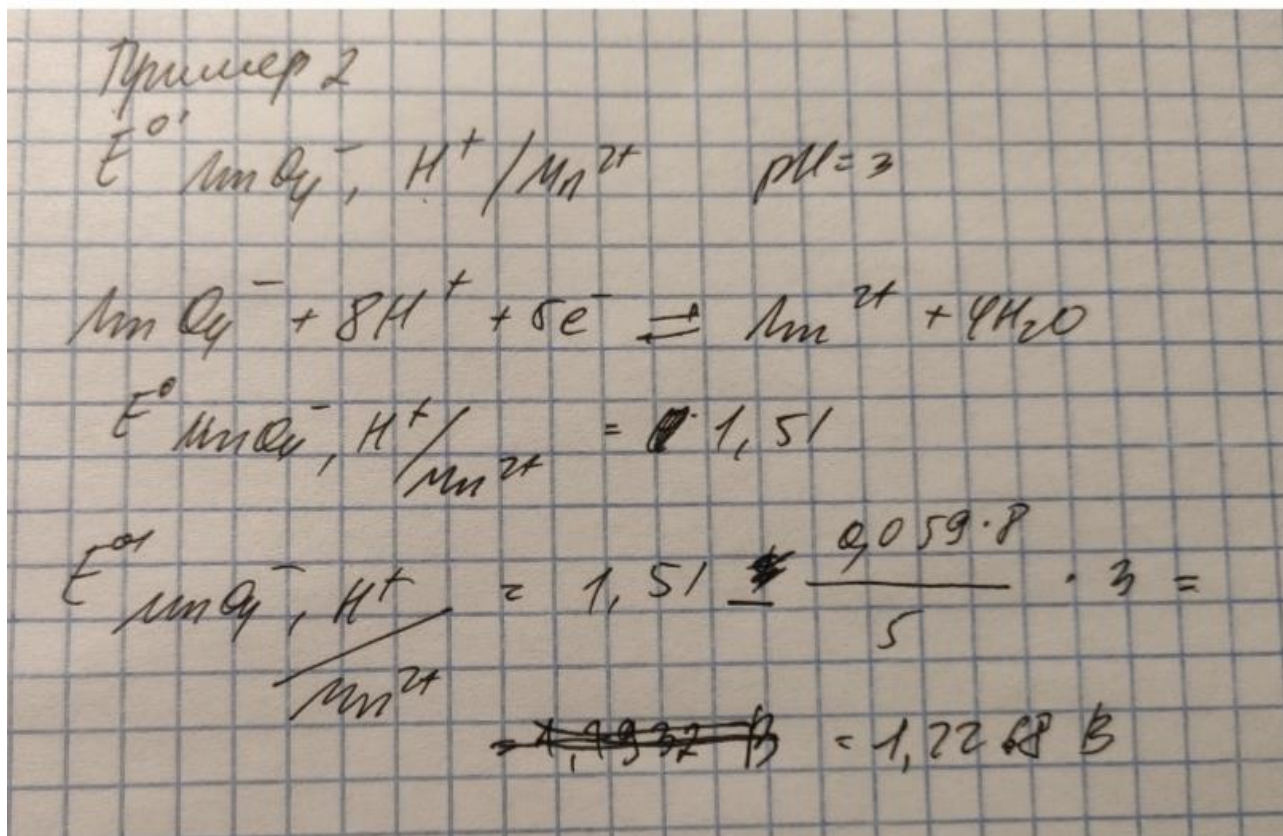
$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + 0,059/n \cdot \lg\left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right) \cdot [\text{H}]^m$$

При равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм 1M, получаем уравнение для расчета формального потенциала:

$$E^{\circ'}_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + 0,059/n \cdot \lg[\text{H}]^m$$

$$E^{\circ'}_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} - 0,059 m/n \cdot \text{pH}$$

Пример 2: Рассчитать формальный потенциал пары:  $\text{MnO}_4^- , \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}$  при pH = 3



- 2) для пар, компоненты которых могут принимать участие в конкурирующей реакции протонизации. В этом случае влияние кислотности учитывается с

помощью  $\alpha$ - коэффициента для этой формы (или обеих), которая принимает в ней участие. Если окисленная и восстановленная формы являются слабыми протолитами, то наряду с окислительно-восстановительной реакцией протекают реакции протонирования и депротонирования.

- При протонизации окисленной формы ( $\alpha_{Ox} < 1$ ):



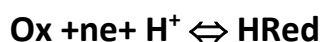
окислительно-восстановительный потенциал равен:

$$E_{HOx/Red} = E^0_{Ox/Red} + 0,059/n \cdot \lg K^a_{HOx} \cdot a_{HOx} / a_{H^+} \cdot a_{Red}$$

При равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм 1M, получаем уравнение для расчета формального потенциала:

$$E^0'_{HOx/Red} = E^0_{Ox/Red} + 0,059/n \cdot \lg K^a_{HOx} - 0,059/n \cdot \lg a_{H^+}$$

- При протонировании восстановленной формы ( $\alpha_{Red} < 1$ ):



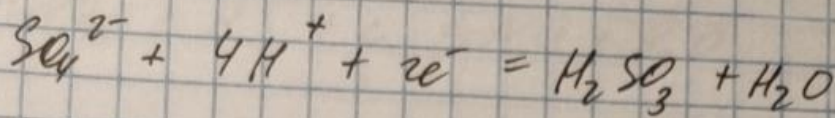
формальный потенциал системы:

$$E^0'_{Ox/HRed} = E^0_{Ox/Red} - 0,059/n \cdot \lg K^a_{HRed} + 0,059/n \cdot \lg a_{H^+}$$

Пример 3: Рассчитать формальный потенциал полуреакции:  $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SO_3 + H_2O$  при pH=3



Пример 3



$$\text{pH} = 3 \quad [\text{H}^+] = 10^{-3}$$

$$E_{\text{Ox/Red}}^{o'1} = E_{\text{Ox/Red}}^o - \frac{0,059}{n} \cdot \lg K_{\text{HRed}}^a +$$

$$\frac{0,059}{n} \cdot \lg \alpha_{\text{H}^+}$$

$$K_{\text{H}_2\text{SO}_3}^a = 1,4 \cdot 10^{-2}$$

$$E_{\text{Ox/Red}}^o = 0,17$$

$$M_c = \frac{1}{2} (10^{-3} \cdot 4 + 10^{-3} \cdot 1) = 0,0025 \text{ M}$$

$$\lg f_{\text{H}^+} = -0,509 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,0025} = -0,0255$$

$$f_{\text{H}^+} = 0,943$$

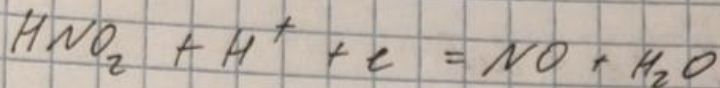
$$\alpha = f_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] = 9,4 \cdot 10^{-4}$$

$$E_{\text{Ox/Red}}^{o'1} = 0,17 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg 1,4 \cdot 10^{-2} +$$

$$+ \frac{0,059}{2} \cdot \lg 9,4 \cdot 10^{-4} = 0,1354 \text{ В}$$

Пример 4: Рассчитать формальный потенциал полуреакции:  $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  при  $\text{pH}=2$

Пример 4



$$\text{pH} = 2 \quad [\text{H}^+] = 10^{-2}$$

$$E_{\text{HNO}_2/\text{red}}^{0'} = E_{\text{Ox/red}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg K_{\text{HNO}_2}^a - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \alpha_{\text{H}^+}$$

$$K_{\text{HNO}_2}^a = 6,9 \cdot 10^{-4} \quad E_{\text{Ox/red}}^0 = 1$$

$$\mu_c = \frac{1}{2} (10^{-2} \cdot 1 + 10^{-2} \cdot 1) = 0,01 \text{ M}$$

$$\lg f_{\text{H}^+} = \frac{-0,509 \cdot \sqrt{0,01}}{1 + \sqrt{0,01}} = -0,8989$$

$$\alpha_{\text{H}^+} = 0,008989$$

$$E_{\text{HNO}_2/\text{red}}^0 = 1 + 0,059 \cdot \lg 6,9 \cdot 10^{-4} +$$

$$+ 0,059 \cdot \lg 0,008989 = 0,9352 \text{ В}$$

## 2.2. Влияние образования малорастворимых соединений на величину окислительно-восстановительного потенциала

Формальный потенциал системы, в которой одна из форм (или обе) представлена малорастворимым соединением, зависит от концентрации осадителя [A].

- Если окисленная форма образует малорастворимое соединение:

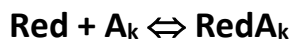




Формальный (реальный) потенциал, характеризующий состояние системы, при равенстве аналитических концентраций окисленной и восстановленной форм 1 моль/л, можно рассчитать по следующей формуле:

$$E^{0'}_{\text{OxAm/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + 0,059/n \cdot \lg K^0_{s(\text{OxAm})} - 0,059/n \cdot \lg[A]$$

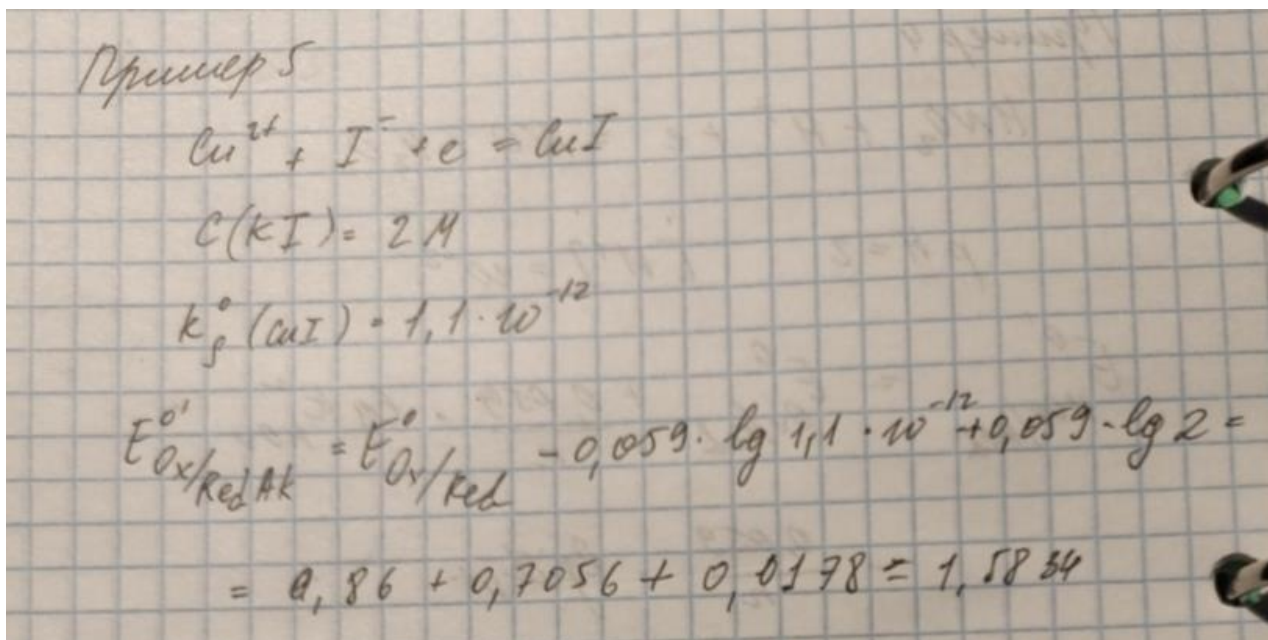
- При условии образования малорастворимого соединения восстановленной формой  $\text{RedA}_k$ :



величину формального потенциала можно вычислить по формуле:

$$E^{0'}_{\text{Ox/RedA}_k} = E^0_{\text{Ox/Red}} - 0,059/n \cdot \lg K^0_{s\text{RedA}_k} + 0,059/n \cdot \lg[A]$$

Пример 5: Рассчитать формальный потенциал системы:  $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e = \text{CuI}$  в 2M растворе иодида калия.



### 2.3. Влияние комплексообразования на величину окислительно-восстановительного потенциала

Процессы комплексообразования, в которых участвуют равновесные формы редокс-системы, уменьшают их равновесные концентрации, что обуславливает изменение окислительно-восстановительного потенциала системы по сравнению с потенциалом той же системы при тех же условиях, но при отсутствии комплексообразующих агентов (L – лиганд).

- В условиях комплексообразования окисленной формы  $\text{OxL}_m$  при условии  $C_L \gg C_0$  для полуреакции:



$$E^{0'}_{\text{OxLm/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} - 0,059/n \cdot \lg \beta^0_m - 0,059/n \cdot \lg [L]^m$$

- При связывании в комплекс восстановленной формы:



$$E^{0'}_{\text{Ox/RedL}_k} = E^0_{\text{Ox/Red}} + 0,059/n \cdot \lg \beta^0_k + 0,059/n \cdot \lg [L]^k$$

- Для редокс-системы, в которой обе формы представлены комплексным соединением, формальный потенциал зависит от степени закомплексованности равновесных форм системы:

$$E^{0'}_{\text{OxLm/RedLk}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + 0,059/n \cdot \lg \beta^0_k / \beta^0_m - 0,059/n \cdot \lg [L]^{m-k}$$

Пример 6. Рассчитать формальный потенциал полуреакции:  $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$  в 2M растворе фторида натрия в условиях доминирования комплекса  $\text{FeF}_5^{2-}$

Пример 6

$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$  в р-ре NaF 2M

при зав.  $\text{FeF}_5^{2-}$   $K_f(\text{FeF}_5^{2-}) = 16,01$

$$E^{0'}_{\text{OxLm/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} - 0,059 \cdot \lg \beta^0_m - 0,059 \cdot \lg [L]^m$$

$$E^{0'}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - 0,059 \cdot \lg \frac{1}{16,01} - 0,059 \cdot \lg \frac{1}{2^5} =$$

$$= 0,77 - 0,059 \cdot \lg \frac{1}{16,01} - 0,059 \cdot \lg \frac{1}{2^5} =$$

$$= 0,929 \text{ В}$$