

***ХАРАКТЕРИСТИКА
ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ
СВОЙСТВ
ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ***

СРАВНЕНИЕ ТЕОРИЙ

Бренстед-Лоури

ОВР

ОБЩЕЕ

- | | |
|--|--|
| • Реакция: передача H^+ | • Реакция: передача e^- |
| • Кислота – донор,
основание – акцептор | • Восстановитель – донор,
окислитель – акцептор |
| • $HA + B \rightleftharpoons HB^+ + A^-$ | • $Red_1 + Ox_2 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_2$ |
| • $pH = pK + \lg([HA]/[A^-])$ | • $E = E_0 + 0.059 \cdot \lg([Ox]/[Red])$ |

РАЗЛИЧИЯ

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| • Быстрые и обратимые | • Часто медленные и
необратимые |
| • В воде $\Delta G < 40$ кДж/моль | • В воде $\Delta G < 120$ кДж/моль |
| • pH не зависит от E | • E зависит от pH |

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОВП

❖ *Измерение потенциала гальванического элемента*

Одна из форм д.б. электропроводной

❖ *Прямая потенциометрия с инертным электродом*

Требуется обратимость редокс-процессов

❖ *ЦВА*

Осложняются процессами на поверхности электрода; приводит к артефактам

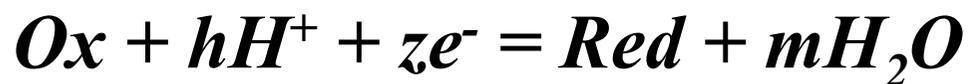
❖ *Потенциометрическое титрование*

Титрант д.б. обратимой редокс-системой; реакции д.б. быстрыми.

❖ *Расчет по термодинамическим данным*
 $E_0 = zF / \Delta G$

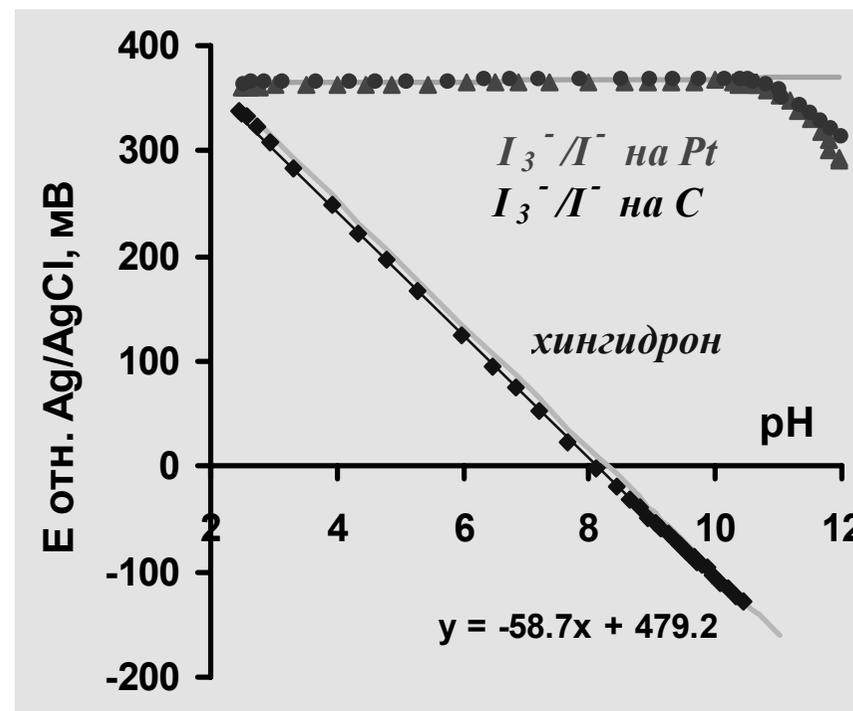
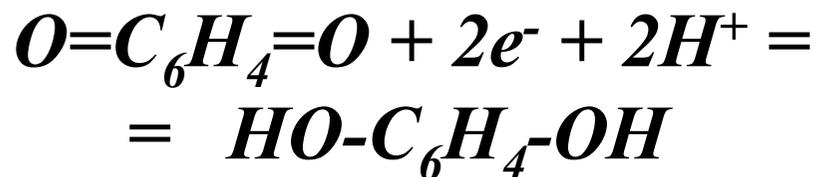
Да где же взять данные по энтропии гумуса, особенно в растворе :-)

рН-ЗАВИСИМОСТЬ

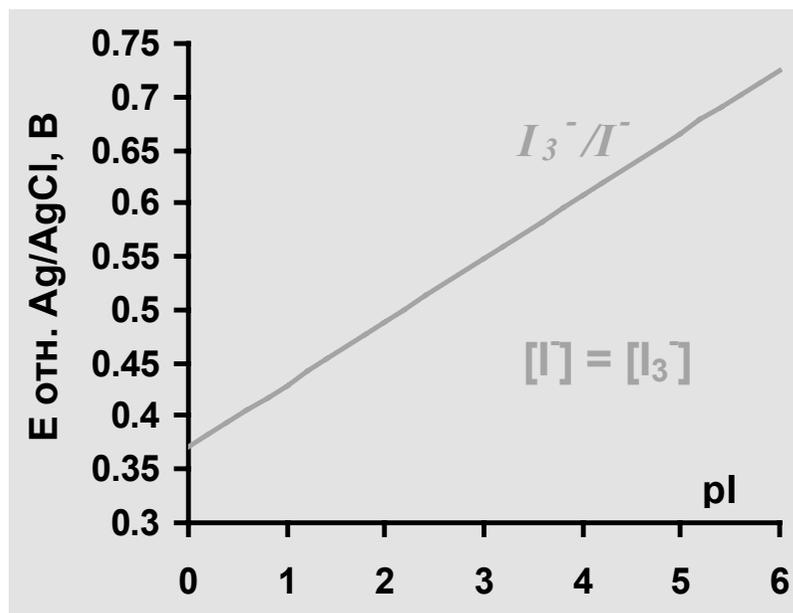


$$E = E_0 + \frac{zF}{RT} \cdot \ln \frac{[Ox][H^+]^h}{[Red]}$$

$$E = E_0 - 0.059 \cdot (z/h)$$



КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ



$$E = E_0 + (0.059/2) \cdot \lg([I_2]/[I^-]^3)$$

ЛОВУШКИ ПРИ РАСЧЕТЕ ОВП

Следите за электродом
сравнения

$$E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.210\text{V}$$

$$\text{при } C(\text{KCl}) = 3\text{M}$$

$$E = E_0 + \frac{zF}{RT} \cdot \ln \frac{\prod a(\text{Ox}) \cdot a^h(\text{H}^+)}{\prod a(\text{Red})}$$

Логарифм
натуральный

Не путать
с pH

Температура в
Кельвинах

Учитывайте
ионную силу

Правильно выбирайте
стандартный потенциал

$$E(\text{I}_2 \downarrow / \text{I}^-) = 0.536\text{V}$$

$$E(\text{I}_2 \text{aq} / \text{I}^-) = 0.621\text{V}$$

$$E(\text{I}_3^- / \text{I}^-) = 0.545\text{V}$$

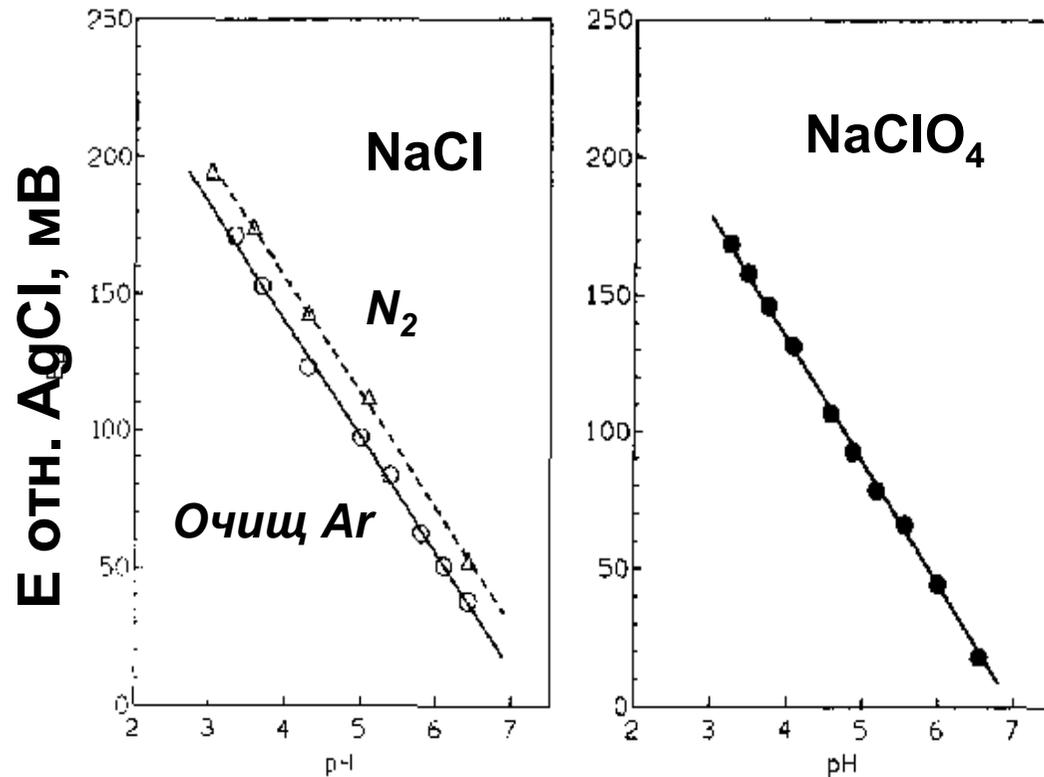
Правильно пишите
уравнения реакции



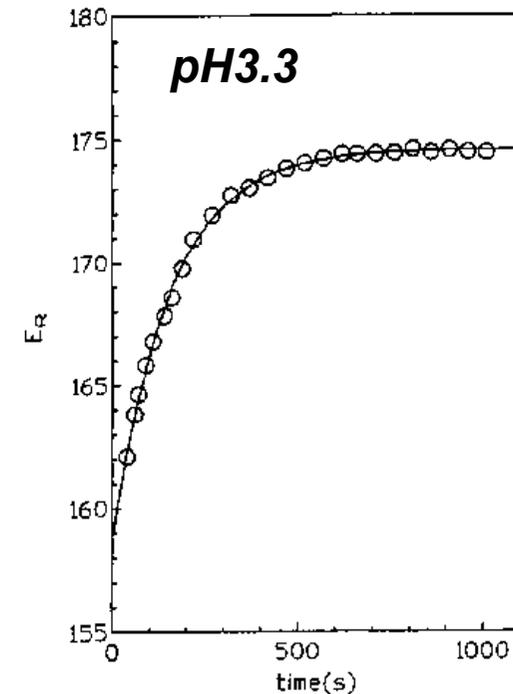
ИЗМЕРЕНИЕ ОВП НА Pt ОТ pH

Ostenberg, Shirshova, 1997

O_2 мешает



Медленно ($\tau > 2.5\text{Ч}$)



$$E(\text{ГФК}) = 0.530 - 0.048\text{pH}$$

Но: все это условно,
т.к. $[\text{Red}] \gg [\text{Ox}]$

ТРЕБОВАНИЕ К ТИТРАНТАМ

- ❖ *Обратимость пары*
- ❖ *Быстрая кинетика*
- ❖ *ГФК не должны влиять на потенциал*
- ❖ *Устойчив в растворах*
- ❖ *Однозначность стехиометрии и потенциала*
- ❖ *Широкий диапазон рН (в идеале – рН-независимый потенциал)*

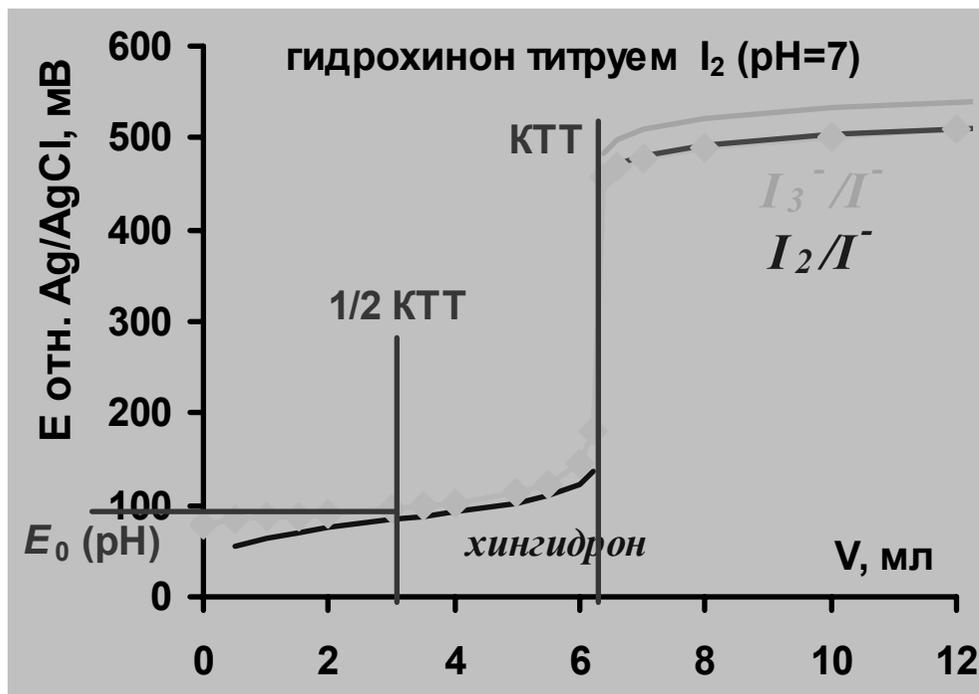
ТИТРАНТЫ – ОКИСЛИТЕЛИ

пара	E_0 , В	pH	Примечание
Br_2/Br^-	+1.087	<7	<i>Осложнено бромированием, испаряется</i>
$\text{Fe}(\text{буру})_3^{3+}$	+0.97	кислая	
I_2/I^-	+0.621	<9 (<7)	<i>Испаряется, малорастворим, продукт влияет на E</i>
I_3^-/I^-	+0.545	<9 (<7)	<i>Нужен избыток I</i>
$\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$	+0.699	-0.06pH	<i>E близок к E(ГФК)</i>
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	+0.373	>9	<i>Нужен Ag-электрод</i>
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	+0.364	<9	<i>E зависит от $[\text{K}^+]$</i>

ТИТРАНТ – ВОССТАНОВИТЕЛЬ

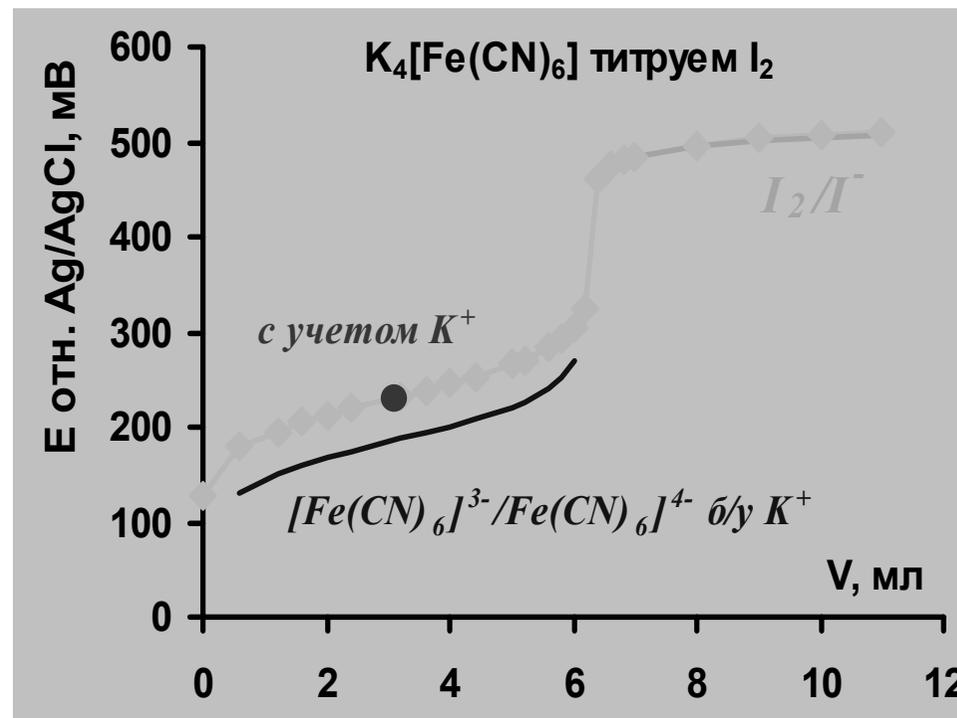
Аскорби- новая к-та	-0.326	-0.06pH; < 4	
------------------------	--------	-----------------	--

КРИВЫЕ ПОТЕНИЦОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

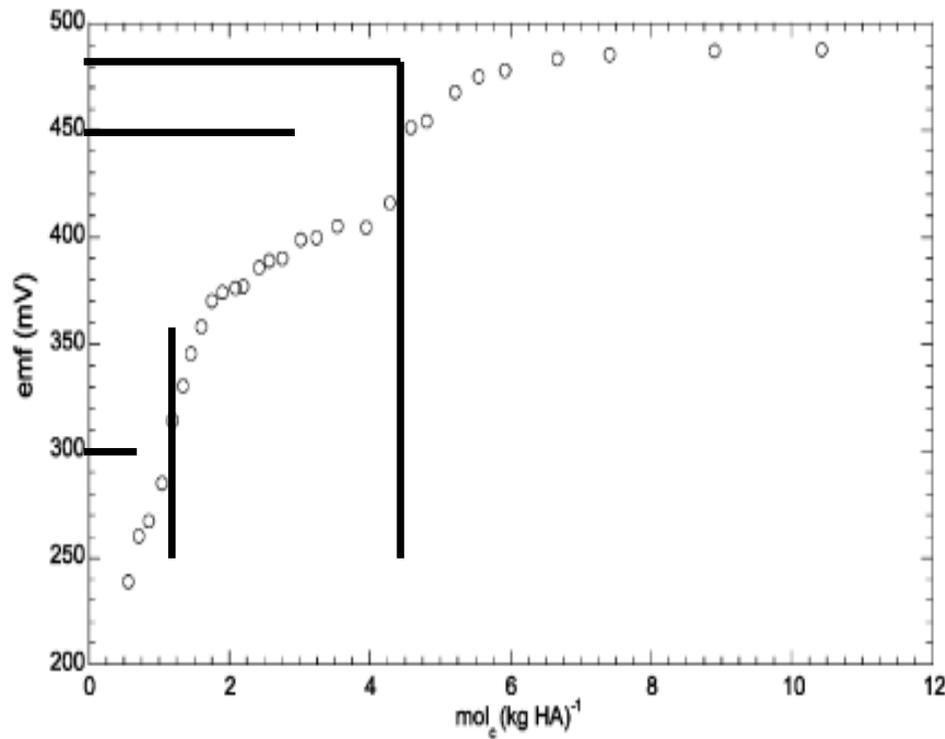


Определение E_0 (рН-условный) по кривой титрования (при стехиометрии 1:1)

$$\frac{1}{2} \text{ КТТ: } [\text{Ox}] \approx [\text{Red}] \Rightarrow \ln([\text{Ox}]/[\text{Red}]) \approx 0$$



ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (*Stryik, Sposito, 2001*)

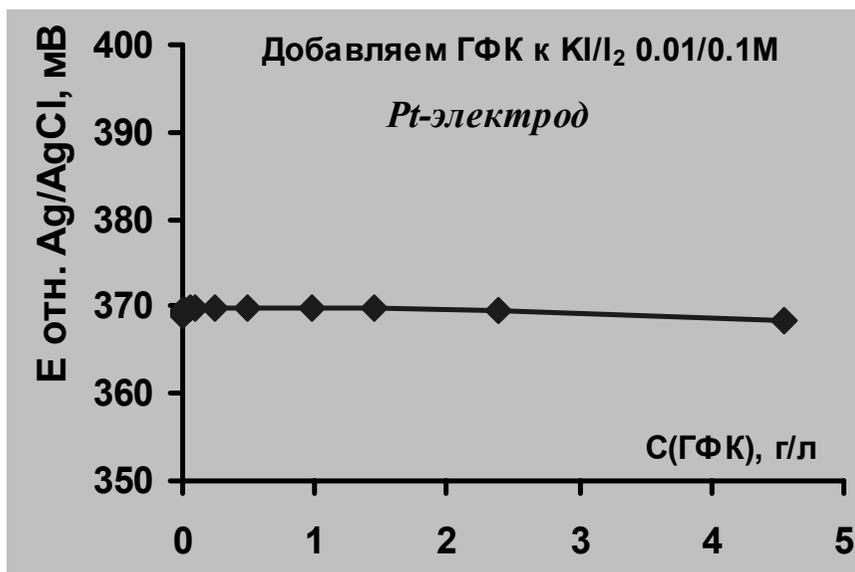


$$E(\text{ГФК}) = 0.788 - 0.02\text{pH}$$

Странности:

- ❖ ГФК – суспензия
- ❖ $C(I_2) = 25\text{мМ}$, а $E = 0.621\text{В}$
- ❖ Потенциал определялся по КТТ

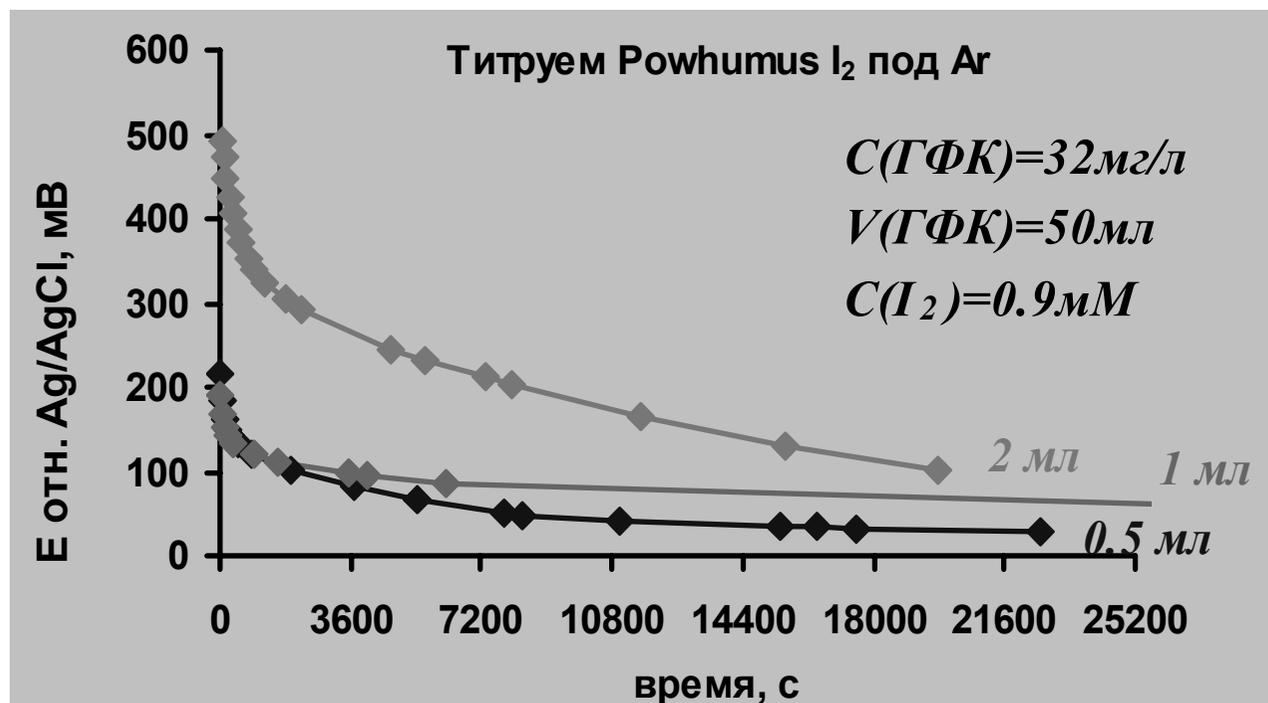
НАШ ОПЫТ ТИТРОВАНИЯ ГФК



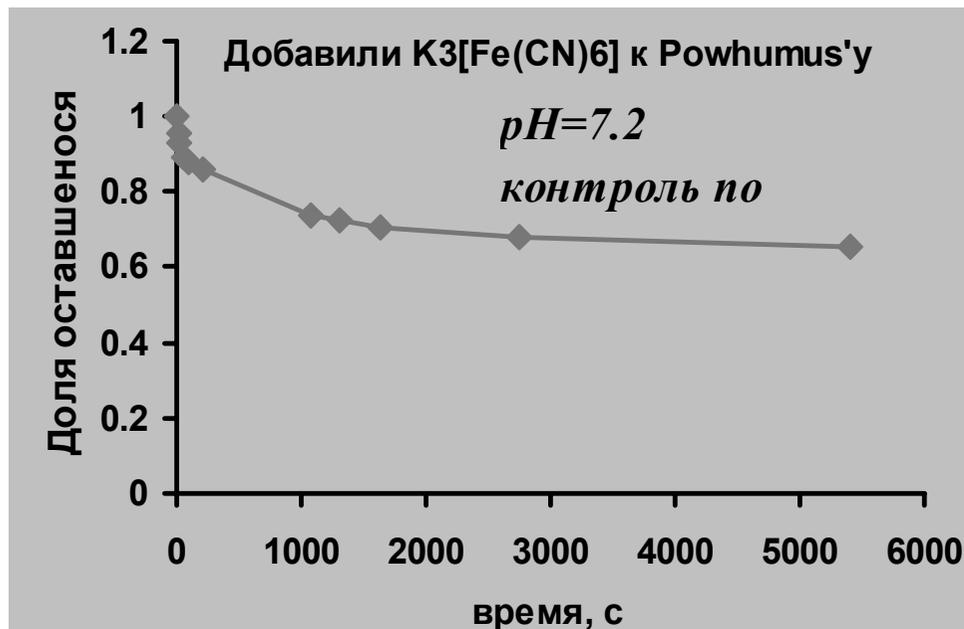
*ГФК не влияет
на Pt-электрод
– УРА!!!*

*Очень медленно –
ПЛОХО*

*O₂ обратимо увели-
чивает потенциал*



РЕДОКС-ЕМКОСТЬ ПО $K_3[Fe(CN)_6]$



*$K_3[Fe(CN)_6]$ окисляет
ГФК – можно
определять редокс-
емкость при $E > 0.3V$*