

О.В. Сорокина,
Е.С. Зыкова

СОВРЕМЕННЫЕ ФОРМЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ С ПОМОЩЬЮ ДИАГРАММ ЛАТИМЕРА, ФРОСТА И ПУРБЕ

УДК 546

Обычно принято характеризовать окислительно-восстановительные реакции с помощью стандартных потенциалов соответствующих полуреакций, сведенных в таблицы либо в алфавитном порядке, либо по возрастанию (или убыванию) стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Однако можно использовать более удобные формы представления потенциалов окислительно-восстановительных реакций. В данной работе представлены методики расчета диаграмм Латимера, Фроста, Пурбе, приведены примеры.

1. Окислительно-восстановительные реакции и электродные потенциалы как их характеристика.

Химическую реакцию, сопровождающуюся переходом электронов между молекулами двух участвующих в реакции веществ, можно записать в общей форме:



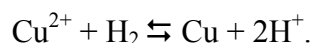
Если реакцию (1) удастся осуществить в электрохимической системе, то она разбивается на два электродных процесса, или на две окислительно-восстановительные полуреакции:



Комбинируя относительно небольшое число электродных процессов, можно получить множество самых различных химических реакций [1].

Целесообразно иметь энергетические характеристики этих процессов, чтобы путем их комбинации находить термодинамические характеристики различных химических реакций. Характеристикой данных процессов служат стандартные ОВ потенциалы, измеряются которые относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю и значения которых обычно приводятся в таблицах [2,3] (табл.1). В табл. 1 приведены

стандартные окислительно-восстановительные потенциалы окислительно-восстановительных пар для рН=0 или 14. Такая форма представления громоздка и часто не содержит всех возможных вариантов окислительно-восстановительных полуреакций. Например, $\varphi^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34 \text{ В}$, что соответствует реакции:



2. Направление течения окислительно-восстановительных (ОВ) реакций.

С помощью потенциалов можно определить направление ОВ реакции. Если разность потенциалов больше 0, то данная реакция в стандартных условиях может начаться и протекать в прямом направлении, если же разность потенциалов меньше 0, то в стандартных условиях реакция может начаться и протекать в обратном направлении. Так же с помощью разности потенциалов можно оценить, насколько полно будет протекать реакция. За границу «обратимости» обычно принимают интервал значений разности потенциалов от -0,4 до 0,4 В.

3. Представление электродных потенциалов в виде диаграмм Латимера и Фроста.

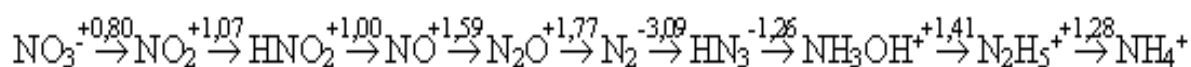
Из полуреакций можно легко составлять уравнения самых различных химических реакций и, используя значения разности потенциалов, решать вопрос о направлении этих реакций и полноте их протекания. Однако в таблицах ОВ-потенциалов приведены данные далеко не для всех возможных полуреакций. В связи с этим возникла необходимость создания более полных и удобных форм представления стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, которыми являются диаграммы Латимера и диаграммы Фроста [4,5].

Таблица 1. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы.

Окисл.ф./восст.ф.	Электродная полуреакция восстановления	ϕ^0 , В
<u>Кислотная среда:</u>		
$\text{N}_2/\text{HN}_{3(\text{p})}$	$3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = 2\text{HN}_{3(\text{p})}$	-3,090
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + \bar{\text{e}} = \text{Li}$	-3,045
K^+/K	$\text{K}^+ + \bar{\text{e}} = \text{K}$	-2,925
Rb^+/Rb	$\text{Rb}^+ + \bar{\text{e}} = \text{Rb}$	-2,925
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Ba}$	-2,906
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \bar{\text{e}} = \text{Na}$	-2,714
La^{3+}/La	$\text{La}^{3+} + 3\bar{\text{e}} = \text{La}$	-2,522
H_2/H^-	$\text{H}_2 + 2\bar{\text{e}} = 2\text{H}^-$	-2,250
Be^{2+}/Be	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Be}$	-1,847
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{\text{e}} = \text{Al}$	-1,662
Ti^{2+}/Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Ti}$	-1,628
V^{2+}/V	$\text{V}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{V}$	-1,186
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Mn}$	-1,180
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Zn}$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{\text{e}} = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Te}/\text{H}_2\text{Te}_{(\text{p})}$	$\text{Te} + 2\bar{\text{e}} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Te}_{(\text{p})}$	-0,739
Ga^{3+}/Ga	$\text{Ga}^{3+} + 3\bar{\text{e}} = \text{Ga}$	-0,529
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + \bar{\text{e}} = \text{Cr}^{2+}$	-0,408
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Se}/\text{H}_2\text{Se}_{(\text{p})}$	$\text{Se} + 2\bar{\text{e}} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Se}_{(\text{p})}$	-0,399
$\text{PbSO}_4/\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{PbSO}_4 + 2\bar{\text{e}} = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,359
In^{3+}/In	$\text{In}^{3+} + 3\bar{\text{e}} = \text{In}$	-0,343
Tl^+/Tl	$\text{Tl}^+ + \bar{\text{e}} = \text{Tl}$	-0,336
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Co}$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Ni}$	-0,250
$\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+$	$\text{N}_2 + 4\bar{\text{e}} + 5\text{H}^+ = \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0,230
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(\text{бел})}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Sn}_{(\text{бел})}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Pb}$	-0,126

Диаграммы Латимера (потенциальные диаграммы).

Принцип построения: слева направо выписываются соединения элемента в порядке понижения степени окисления. Над стрелками записывают величины стандартных ОВ потенциалов.



Диаграммы Латимера можно представить в виде «треугольников» (таблица 2), которые показывают величины потенциалов всех возможных окислительно-восстановительных пар данного элемента в различных степенях окисления.

Таблица 2. Диаграмма Латимера, представленная в виде «треугольника».

Окисленная форма	E° в 1M H ⁺ , В								
	Восстановленная форма								
	NH ₃ (водн.)	NH ₄ ⁺ (водн.)	NH ₂ OH(водн.)	NH(водн.)	N ₂ (г.)	N ₂ O(г.)	NO(г.)	HNO ₂ (водн.)	N ₂ O(г.)
NO ₃ ⁻ (водн.)	+0.88	+0.83	+0.73	+0.10	+1.25	+1.11	+0.96	+0.94	+0.80
N ₂ O ₄ (г.)	+0.89	+0.83	+0.71	+1.01	+1.35	+1.02	+1.03	+1.07	
HNO ₂ (водн.)	+0.86	+0.78	+0.62	+1.00	+1.45	+1.29	+1.00		
NO(г.)	+0.84	+0.73	+0.50	+1.00	+1.68	+1.59			
N ₂ O(г.)	+0.65	+0.44	-0.05	+0.56	+1.77				
N ₂ (г.)	+0.27	-0.23	-1.87	-3.09					
NH ₂ (водн.)	+0.69	+0.34	-1.26						
NH ₂ OH(водн.)	+1.36	+1.41							
N ₂ H ₄ (водн.)	+1.28								

Для одного и того же элемента можно составить несколько диаграмм Латимера, отвечающих различной кислотности среды, например CrO_4^{2-} при $\text{pH} > 7$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при $\text{pH} < 7$.

С помощью диаграмм Латимера можно вычислить потенциал любой окислительно-восстановительной пары для данного элемента, а также определить формы, неустойчивые к дисмутации и конмутации.

Диаграммы Фроста.

Диаграммы окислительных состояний

(рис. 1), чаще называемых диаграммами Фроста, представляют собой графическое изображение рядов Латимера.

Принцип построения: на оси абсцисс откладывают значения степеней окисления n рассматриваемого химического элемента, а на оси ординат – произведение степени окисления n и стандартного ОВ-потенциала φ^0 , соответствующего переходу от простого вещества к данному окисленному состоянию.

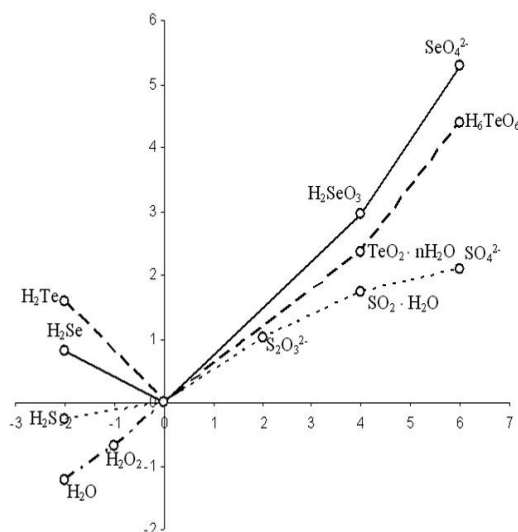


Рис. 1. Диаграмма Фроста для серы, селена и теллура.

Свойства диаграмм Фроста.

* На диаграмме окислительных состояний тангенс угла наклона линии равен стандартному ОВ потенциалу соответствующей сопряженной окислительно-восстановительной пары.

* Минимумы на диаграмме соответствуют формам, более устойчивым по сравнению с соседними формами.

* Можно определить формы, неустойчивые по отношению к дисмутации и конмутации.

* Если на одном рисунке нанести графики для различных элементов, например, одной группы П.С., или для одного и того же элемента, но для разных значений pH , можно легко сопоставлять окислительно-восстановительные свойства и устойчивость соединений элементов в тех или иных степенях окисления.

4. Зависимость электродного потенциала от концентраций реагирующих частиц (ионов, молекул), pH раствора, уравнение Нернста.

До сих пор шла речь об окислительно-восстановительных процессах в стандартных условиях, т. е. при активностях, равных единице. Для учета реальных условий надо использовать уравнение Нернста, показывающее зависимость электродного потенциала от активности реагентов.

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^{\circ} - \frac{0.05916}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Диаграммы Пурбе.

Диаграммы φ – pH (диаграммы Пурбе) [6] обобщают химию водных растворов элементов и в сжатой и наглядной форме показывают, какие химические частицы

(ионы, молекулы) термодинамически устойчивы к окислению-восстановлению и кислотно-основным реакциям в зависимости от pH и φ . На рис. 2 представлена диаграмма Пурбе для марганца.

Эта диаграмма состоит из участков, на каждом из которых указана термодинамически устойчивая в данных условиях частица. Такие участки, или, области доминирования, разделены между собой линиями, которые являются функциями $\varphi = f(pH)$, построенными при условии, что активности всех частиц, кроме ионов H^+ и OH^- , равны 1.

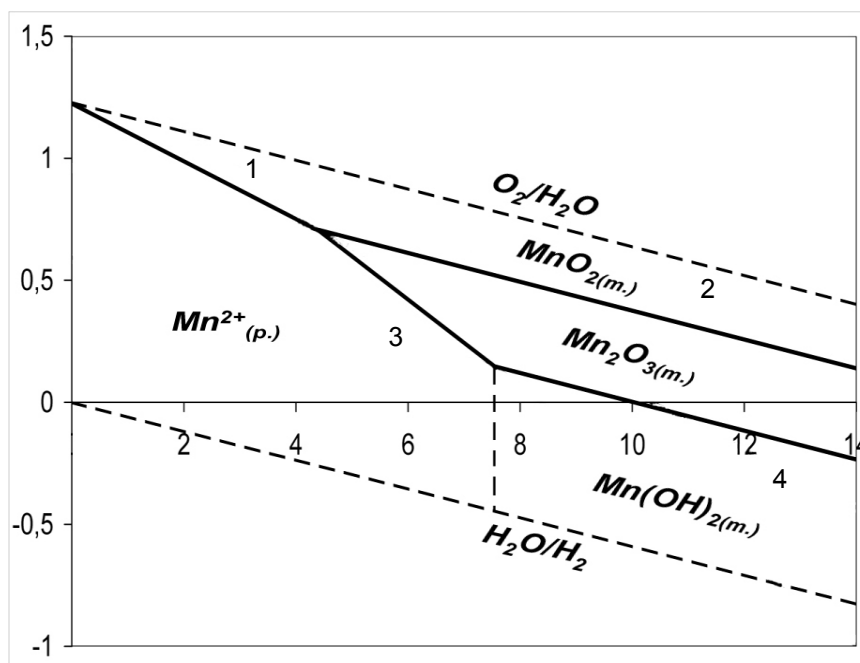


Рис. 2. Диаграмма Пурбе для марганца.

Понять, как строится такая диаграмма, можно, рассматривая входящие в нее реакции.

Рассмотрим реакцию восстановления: $MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$.

Эта реакция зависит от pH, т.к. ионы $H^+_{(aq)}$ участвуют в полуреакции. Если использовать уравнение Нернста, зависимость потенциала от pH среды выглядит следующим образом: $\varphi_1 = \varphi_1^0 - 2 \cdot 0,0591 pH$, т.е. потенциал от pH зависит линейно (прямая 1)

Аналогично строим прямые, соответствующие другим окислительно-

восстановительным процессам:

При наличии слабых и (или) малорастворимых кислот, оснований или при существовании равновесий между различными олигомерами, на диаграмму наносятся вертикальные линии протолитических и фазовых равновесий. Но поскольку электрохимические измерения более точны, то эти вертикали можно построить по точкам пересечения прямых, соответствующих окислительно-восстановительным полуреакциям. В нашем случае это точка пересечения прямых 3 и 4.

Если в полуреакции не участвуют протоны, то потенциал φ не зависит от pH и прямая параллельна оси pH (рис. 4).

Диаграммы Пурбе можно применять для оценки возможности существования тех или иных частиц в водных растворах. В водном растворе не могут существовать те вещества, которые вызывают восстановление или окисление воды.

Недостатком диаграмм Пурбе является сложность представления метастабильных (неустойчивых) частиц.

Диаграммы Пурбе дают следующую информацию:

*В стандартном состоянии в водном растворе могут существовать приведенные на диаграмме Пурбе частицы.

Все остальные частицы, имеющие другие степени окисления, либо разлагают воду (Mn до H_2), или дисмутируют (MnO_2^- , MnO_4^{3-})

*Из диаграммы видно, что только MnO_2 устойчив при всех значениях pH от 0 до 14.

Mn(II) в кислой среде существует в виде аквакатиона Mn^{2+} , а при $\text{pH} > 7,6$ в виде гидроксида Mn(OH)_2 .

*Из диаграммы Пурбе видно, что при увеличении pH понижается потенциал полуреакций восстановления.

*В каждой области φ и pH, преобладают отмеченные в ней частицы. Фактические равновесные концентрации всех частиц в любой точке можно вычислить по уравнению Нернста.

*С помощью диаграмм φ – pH удобно определять интервал pH протекания тех или иных реакций. Например, если на диаграмму φ -pH для мышьяка (рис. 3) нанести линию равновесия восстановления иода до иодид-иона, становится очевидным, что в сильно кислом растворе иод будет играть роль окислителя. Однако, начиная с области слабокислых растворов, роль окислителя будут выполнять соединения мышьяка (III). Из диаграммы видно, что потенциал φ этой реакции при повышении pH возрастает.

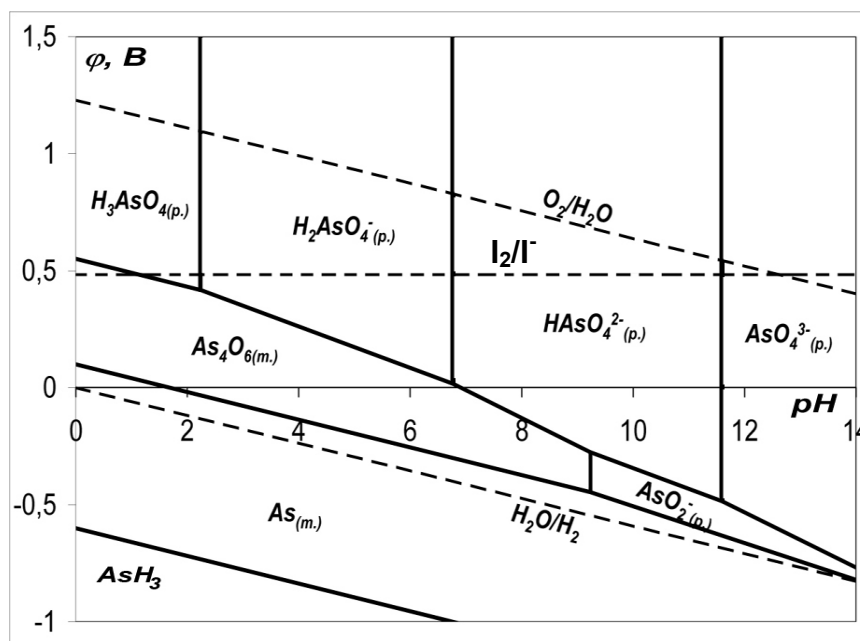


Рис. 3. Диаграмма Пурбе для мышьяка.

Диаграммы Пурбе очень полезны при оценке влияния комплексообразования на устойчивость и размеры области существования тех или иных окисленных форм элементов в координатах φ – pH.

В качестве примера рассмотрим стандартную диаграмму Пурбе для меди в водном растворе без комплексообразования и в присутствии иодид- и цианидионов (рис. 4).

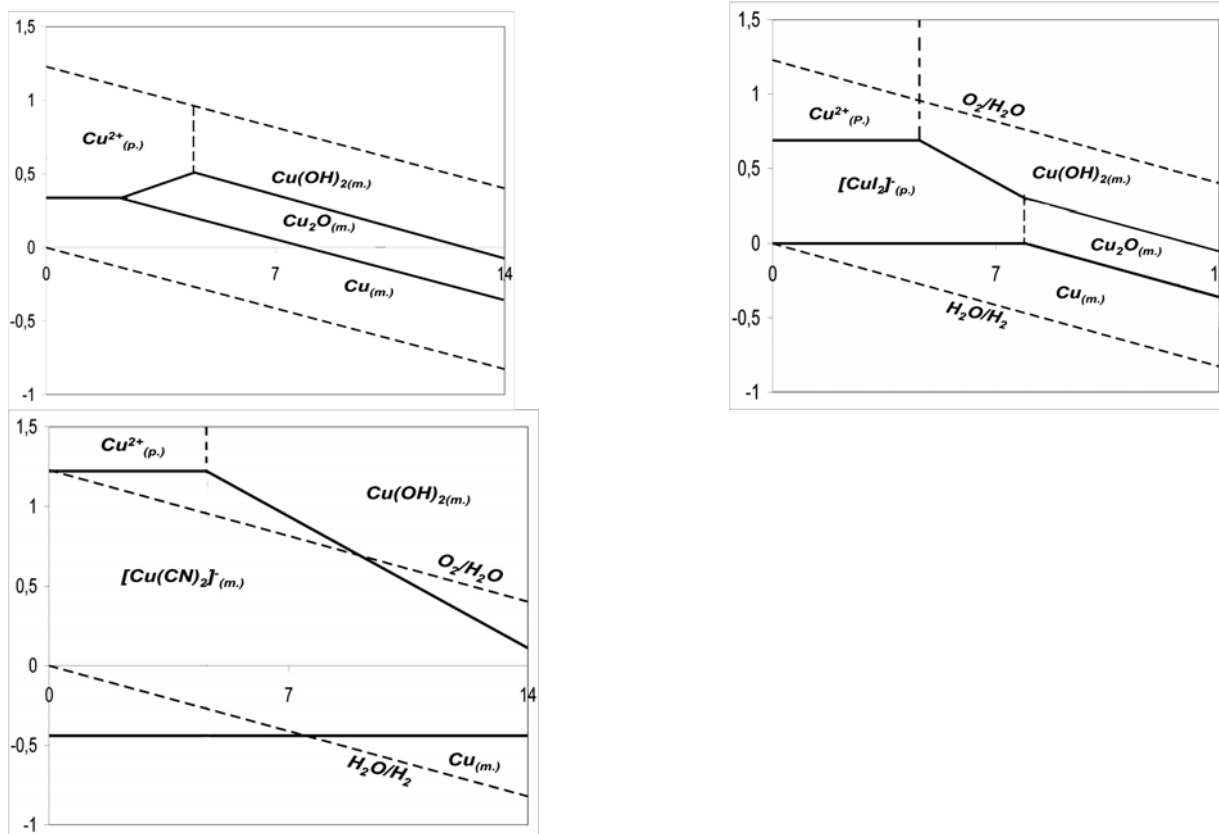


Рис. 4. Диаграммы Пурбе для меди в водном растворе без комплексообразования и в присутствии иодид- и цианидионов.

На диаграмме 1) при $\text{pH} = 4,6$ отсутствует область для соединений Cu(I) , т.к. это состояние окисления меди неустойчиво и Cu(I) дисмутирует на Cu^{2+} и Cu^0 , если не образуется осадок или

комплекс. Из остальных диаграмм (2, 3) видно, что чем больше константа устойчивости комплексного соединения, тем больше область устойчивости данного комплекса Cu(I) на диаграмме Пурбе.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Стёпин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1994.
2. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии. – М.: Химия, 1987.
3. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. – М.: Химия, 1987.
4. Морозов И.В., Болталин А.И., Карпова Е.В. Окислительно-восстановительные процессы. – М.: Издательство Московского университета, 2003.
5. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия: В 2 т. – М.: Мир, 2004.
6. Дж. Кемпбел. Современная общая химия. – М.: Мир, 1975