

Лекция 3

Теоретические основы окислительно- восстановительного титрования

Часть 1

Направление и полнота окислительно-восстановительных реакций

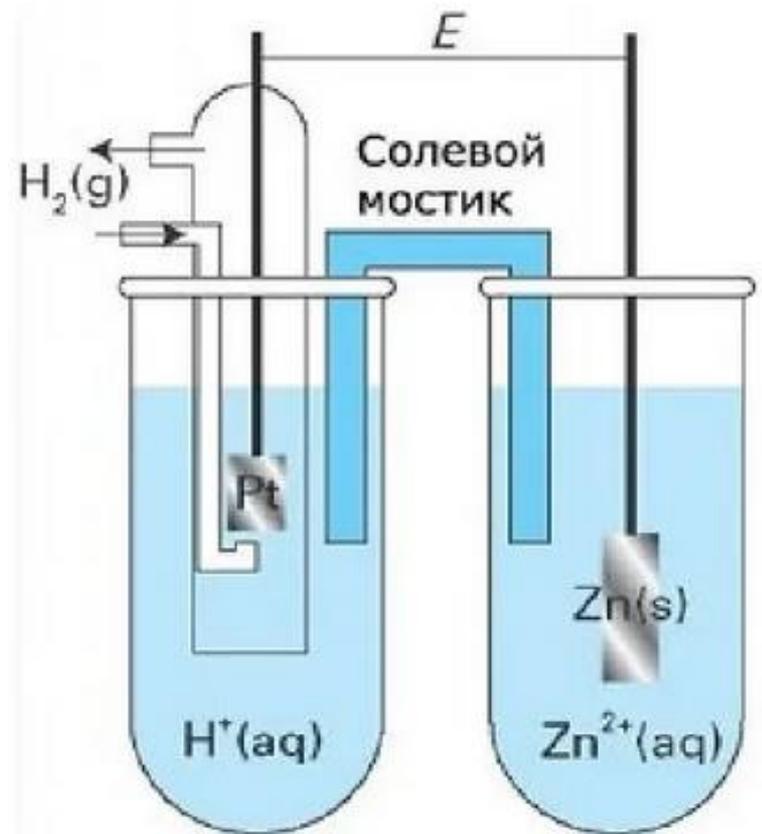
Количественные характеристики ОВР:

1. Величина потенциала О-В пары (E , V)
2. Константа равновесия О-В реакции (K)

! О-В потенциал отдельной редокс-пары невозможно.

Для определения E редокс-пары составляют гальванический элемент из редокс-пары и нормального водородного электрода (НВЭ)

Водород адсорбируется на платиновой черни, электрод из платинового становится водородным



$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{окис}} - E^0_{\text{восст}} = E^0_x - E_{\text{НВЭ}} (=0) = E^0_x$$

E^0_x - потенциал системы, измеренный относительно нормального водородного электрода, в котором все участники полуреакции находятся в стандартном состоянии.

$$[\text{H}^+] = 1\text{M}, \quad P = 1 \text{ атм}$$

НВЭ: реакция окисления,

H_2 - восстановитель



Расчет E для редокс-пары вещества

Описывается **уравнением Нернста**:

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}^n}{a_{Red}^m}$$

E – реальный (равновесный) о.-в. данной пары, В

$E_{Ox/Red}^0$ – стандартный о.-в. потенциал, В

a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм, моль/л

R – универсальная газовая постоянная,

T – абсолютная температура, К

F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль

z – число электронов, участвующих в полуреакции

m и n – стехиометрические коэффициенты

В разбавленных растворах

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

[Ox] и [Red] - равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм, моль/л;

$$b = 2.303 RT / F$$

$$25^\circ\text{C} \quad b = 0.059$$

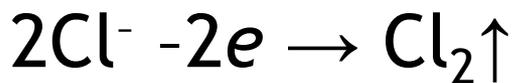
$$20^\circ\text{C} \quad b = 0.058$$

Факторы, влияющие на значение E для редокс-пары

1. Если **один** из компонентов полуреакции представляет собой **практически нерастворимое** в воде вещество, **газ** или **малодиссоциируемое соединение**, то концентрация его является величиной **постоянной** и **не входит** в уравнение Нернста



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



$$E = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$



$$E = E_{\text{H}_2\text{O}_2+2\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{H}^+]^2$$

2. Если в полуреакции **участвуют ионы водорода**, их концентрация **входит** в уравнение Нернста **в степени**, равной **стехиометрическому коэффициенту**



$$E = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

!!! Изменение pH раствора может изменить направление протекания о.-в. реакции

3. Если в ходе полуреакции образуется малорастворимые соединения или комплексы окислителя или восстановителя, это приводит к тому, что их концентрация существенно понижается.

Соответственно:

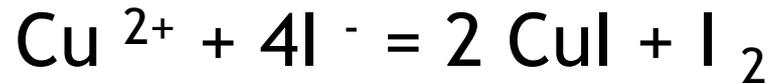
- если с ионом окислителя, то E уменьшается
- если с ионом восстановителя, то E увеличивается

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

a) Реакция осаждения

$$E^0_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+} = +0.15 \text{ В} - \text{ВОССТАНОВИТЕЛЬ}$$

При реакции осаждения



$$E^0_{\text{Cu}^{2+} / \text{CuI}} = +0.86 \text{ В} - \text{ОКИСЛИТЕЛЬ}$$

В ходе реакции **образуется CuI**, концентрация ионов меди (Cu^+) понижается, это приводит к **увеличению E^0 : $+0.86 > +0.15$.**

б) Реакция комплексообразования

$$E^0_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = +0.77 \text{ В} \quad - \text{ОКИСЛИТЕЛЬ}$$

В присутствии F^-



$$E^0_{[\text{FeF}_6]^{3-} / \text{Fe}^{2+}} = -0.18 \text{ В} \quad - \text{ВОССТАНОВИТЕЛЬ}$$

В ходе реакции образуется $[\text{FeF}_6]^{3-}$, концентрация ионов железа (Fe^{3+}) (Cu^+) понижается, это приводит к уменьшению E^0 : $+0.77 > -0.18$

Определение направления окислительно-восстановительных процессов

Окислительно-восстановительная реакция будет протекать **в прямом направлении** только в том случае, если электродвижущая сила реакции (**ЭДС**), имеет **положительное** значение

Чем больше ЭДС, тем интенсивнее протекает реакция.

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Ок}}^{\text{O}} - E_{\text{Вос}}^{\text{O}}$$

Константа равновесия о.-в. реакций

Характеризует полноту протекания реакции

$$\lg K = \frac{(E_{ок}^{\circ} - E_{вос}^{\circ}) \cdot n}{0,059}$$

K - константа равновесия реакции;

$E_{Ок}^{\circ}, E_{Вос}^{\circ}$ - стандартные потенциалы окислителя и восстановителя;

n - наименьшее общее кратное числу электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем.

- Если $\lg K \geq 3$ ($K \geq 10^3$), реакция практически **необратима**
- Если $2,3 < \lg K < 3$ ($K < 10^3$), реакция идет в прямом направлении, но **не до конца**
- Если $\lg K < 2,3$, реакция идет в **обратном** направлении

Скорость ОВР

Большое численное значение ЭДС и K **не гарантирует** высокой скорости протекания реакции.

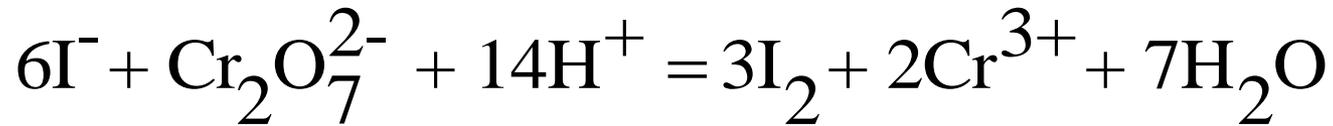
Способы увеличения скорости реакции

1. Увеличение *температуры* (на 10^0 скорость увеличивается в 2-3 раза)

при комнатной температуре протекает очень медленно, поэтому проводят при 70-80 °С.



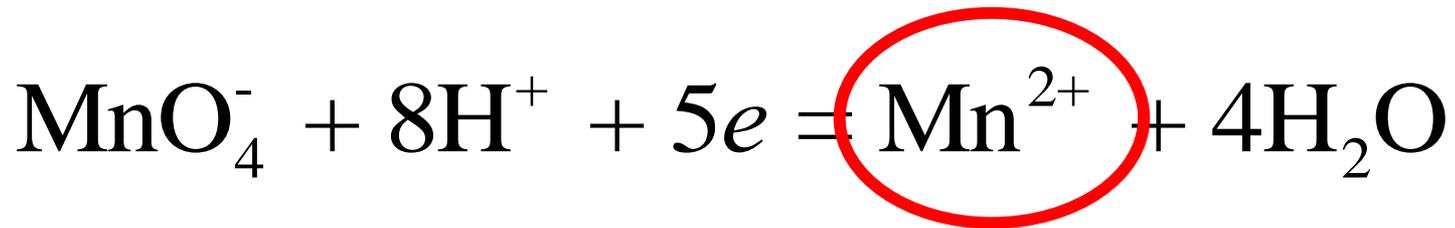
2. Изменением *концентрации* реагирующих веществ, pH раствора



медленно протекающая реакция может быть ускорена повышением концентраций H^+ и I^- - ионов в растворе.

3. Введение *катализаторов*.

Особый вид каталитических явлений состоит в образовании катализатора во время самой реакции окисления-восстановления (автокаталитические реакции)



4. Протекание *индуцированных (сопряженных)* реакций, которые в измеримой степени протекают в системе под действием другого взаимодействия.

A (актор) + C (акцептор) = скорость мала

A + B (индуктор) = ПР

Как следствие, реакция между A и C начинает протекать быстро

!!! Однако такие реакции могут привести к неправильным результатам анализа, их стараются избежать

Часть 2

Кривые окислительно-восстановительного титрования

Редоксиметрия

Тип реакции

Окислительно-восстановительная реакция

Титрант / Определяемое вещество

Окислители титруют восстановителями

Восстановители титруют окислителями

Сущность метода

- В о.-в. реакции участвуют две редокс-пары.
- Можно представить как сумму двух полуреакций.
- Окислитель восстанавливается (принимает e).
- Восстановитель окисляется (отдает e).
- В процессе титрования меняется потенциал системы

Название метода определяется названием титранта

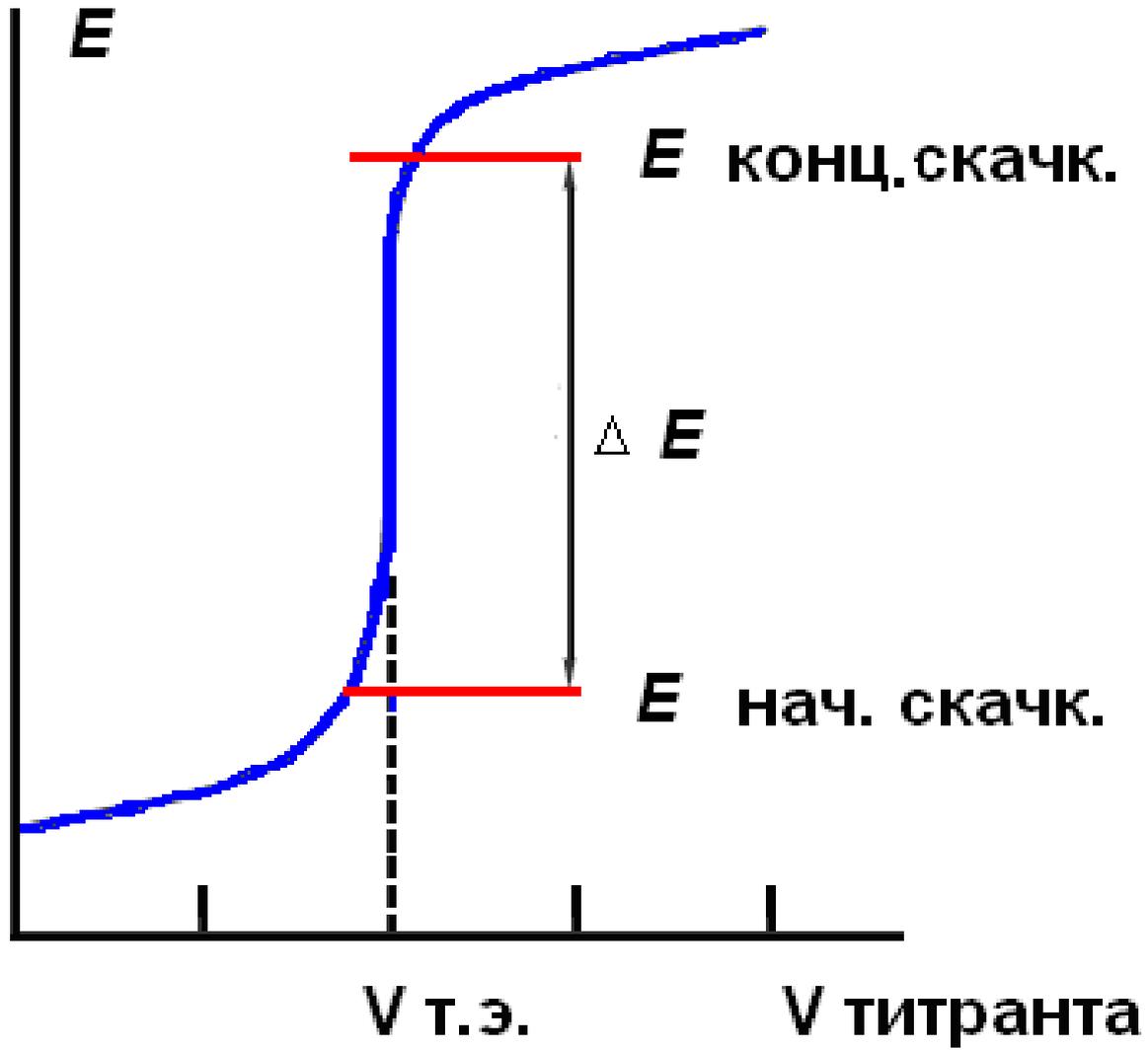
Название метода	Титрант	Реакции
Перманганатометрия	$KMnO_4$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$
Иодометрия	$I_2, Na_2S_2O_3$	<p>прямое титрование</p> $I_2 + 2e = 2I^-$ <p>косвенное титрование</p> $2I^- - 2e = I_2$ $I_2 + 2S_2O_3^{2-} - 2e = 2I^- + S_4O_6^{2-}$
Дихроматометрия	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$
Броматометрия	$KBrO_3$	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 2H_2O$
Ванадатометрия	NH_4VO_3	$VO_2^+ + 2H^+ + e = VO^{2+} + H_2O$
Цериметрия	$Ce(SO_4)_2$	$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$
Титанометрия	$TiCl_3, Ti_2(SO_4)_3$	$Ti^{3+} - e = Ti^{4+}$

В ходе Редоксиметрии происходит *изменение E системы* по мере прибавления титранта

Графическое изображение изменения потенциала системы в ходе титрования в зависимости от объема добавленного титранта $E = f(V_T)$ - **кривая титрования**

Если титрант **окислитель** - потенциал **увеличивается**

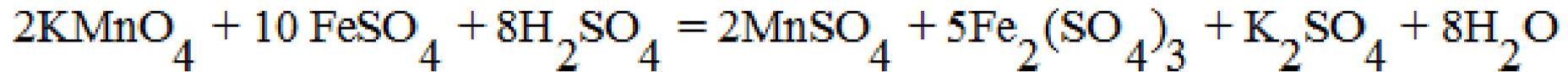
Если титрант **восстановитель** - потенциал **уменьшается**



- Кривые имеют *S-образную* форму.
- Имеются области плавного изменения E (до и после т.э.)
- Имеется область резкого изменения E (вблизи т.э.) - **скачок титрования**
- **E нач. скачк.** - *недотитровано* на 0.1% определяемого вещества
- **E конц. скачк.** - *перетитровано* на 0.1% титранта
- **До точки эквивалентности** E системы рассчитывают по уравнению Нернста для окислительно-восстановительной пары **определяемого вещества**
- **После точки эквивалентности** E системы рассчитывают по уравнению Нернста для окислительно-восстановительной пары **титранта**

Пример кривых титрования

Перманганатометрия (KMnO_4 - окислитель)



$$E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}$$

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

1. Расчет потенциала до точки эквивалентности

Потенциал системы рассчитываем для пары Fe^{3+}/Fe^{2+}

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

2. Расчет потенциала в точке эквивалентности

В точке эквивалентности к 10.0 мл 0.1 Н раствора $FeSO_4$ прибавлено 10.0 мл 0.1 Н раствора $KMnO_4$, при учете $[H^+] = 1$ Н

$$E_{Т.э.} = \frac{z_1 \cdot E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 + z_2 \cdot E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0}{z_1 + z_2}$$

3. Расчет потенциала после точки эквивалентности

Потенциал системы рассчитываем для пары MnO_4^-/Mn^{2+} , при учете $[H^+] = 1 \text{ Н}$

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

!!! Если концентрация $[H^+]$ не равна 1 Н, то ее необходимо **учитывать** при расчете E системы.

Например:

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Индикаторы метода редоксиметрии

1. Безындикаторное титрование

Фиксирование точки эквивалентности проводится по изменению окраски титруемого раствора, вызываемой **избытком окрашенного титранта**

- При окислении различных восстановителей **окраска титранта исчезает** в результате восстановления этого иона до бесцветного.
- Когда весь восстановитель оттитрован, одна лишняя **капля титранта окрашивает раствор**



малиновая

бесцветная



желтая

бесцветная



бурая

бесцветная

2. Редокс-индикаторы

- Представляют собой органические соединения, *окисленная и восстановленная* формы которых имеют *различную* окраску.
- *Изменяют* свою окраску в связи с *достижением* титруемым раствором *определенного* значения окислительно-восстановительного *потенциала*.
- Являются *обратимыми*: при избытке окислителя окрашиваются, а при избытке восстановителя обесцвечиваются и наоборот. При окислении или восстановлении *молекула* индикатора *не разрушается*, а лишь *меняет* строение.

- Они имеют **определенную** окраску в пределах **определенных** значений окислительно-восстановительного потенциала.

- **Интервал** **перехода** редокс-индикаторов **(pT)** описывается уравнением

$$pT = E^{\circ} \pm \frac{0,059}{z}$$

Чтобы окраска редокс-индикатора изменялась при титровании резко и индикаторная ошибка титрования была незначительной, интервал перехода индикатора должен находиться в пределах скачка потенциалов на кривой титрования.

Дифениламин

для которого $E^{\circ} = + 0,76 \text{ В}$, а $z=2$,

интервал перехода лежит в пределах

от $E_1 = 0,76 - \frac{0,059}{2} \approx 0,73 \text{ В}$

до $E_2 = 0,76 + \frac{0,059}{2} \approx 0,79 \text{ В}.$

3. Специфические индикаторы

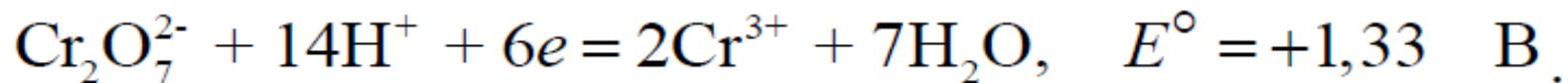
Вступают в **специфическую реакцию** с окислителем или восстановителем.

Пример.

- **Крахмал** образует с молекулярным йодом адсорбционные комплексные соединения интенсивно синего цвета.
- **Роданид калия** обеспечивает кроваво-красную окраску раствора в присутствии ионов Fe (III).

Особенности метода дихроматометрии

Основано на реакциях окисления восстановителей дихроматом калия:



В кислой среде является *сильным* окислителем.

С помощью дихромата калия *можно* титровать почти все вещества, которые титруют перманганатом калия.

По сравнению с перманганатометрией имеет некоторые *преимущества*:

- легко получить в химически чистом виде,
- раствор очень устойчив, не разлагается даже при кипячении в подкисленном растворе, поэтому титр его не изменяется при хранении.
- титрование может быть проведено как в сернокислом, так и в солянокислом растворе, т. к. дихромат на холоде не реагирует с хлорид-ионами.

$$E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,36\text{В} \quad \text{ЭДС} = 1,33 - 1,36 < 0$$

Недостатки:

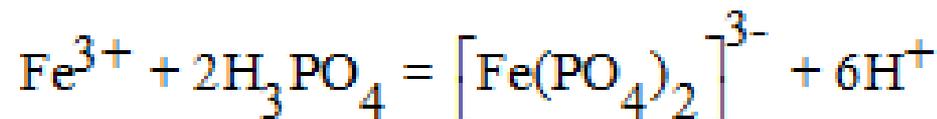
- при титровании *образуются* Cr^{3+} -ионы, придающие раствору *зеленую* окраску, *затрудняющую* фиксирование точки эквивалентности.

Индикаторы:

- дифениламин,
(окрашивание титруемого раствора в *сине-фиолетовый цвет* свидетельствует о достижении точки эквивалентности).

Определение железа (II) в растворе

- дифениламин ($E^0 = 0,76 \text{ В}$)
- потенциал редокс-пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^0 \sim 0,94 \text{ В}$), дифениламин окисляется и раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет до достижения точки эквивалентности.
- Для понижения потенциала редокс-пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в титруемый раствор добавляют фосфорную кислоту, которая связывает Fe^{3+} в достаточно прочный бесцветный комплекс:



- Предел скачка потенциалов на кривой титрования (от 0,63 В до 1,30В).

$$\downarrow E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \downarrow$$

