

Лекция 3

Теоретические основы окислительно- восстановительного титрования

Часть 1

Направление и полнота окислительно-восстановительных реакций

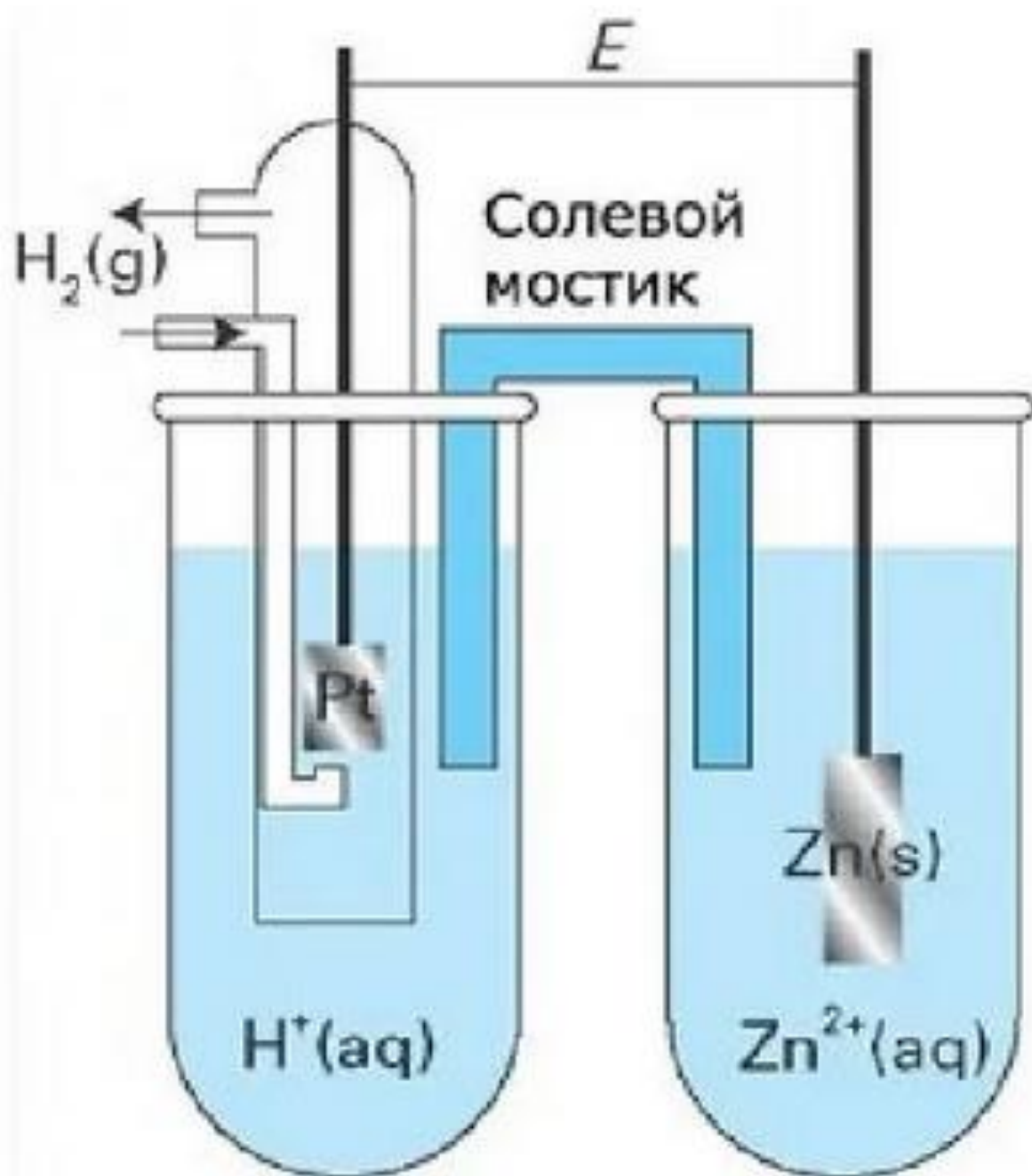
Количественные характеристики ОВР:

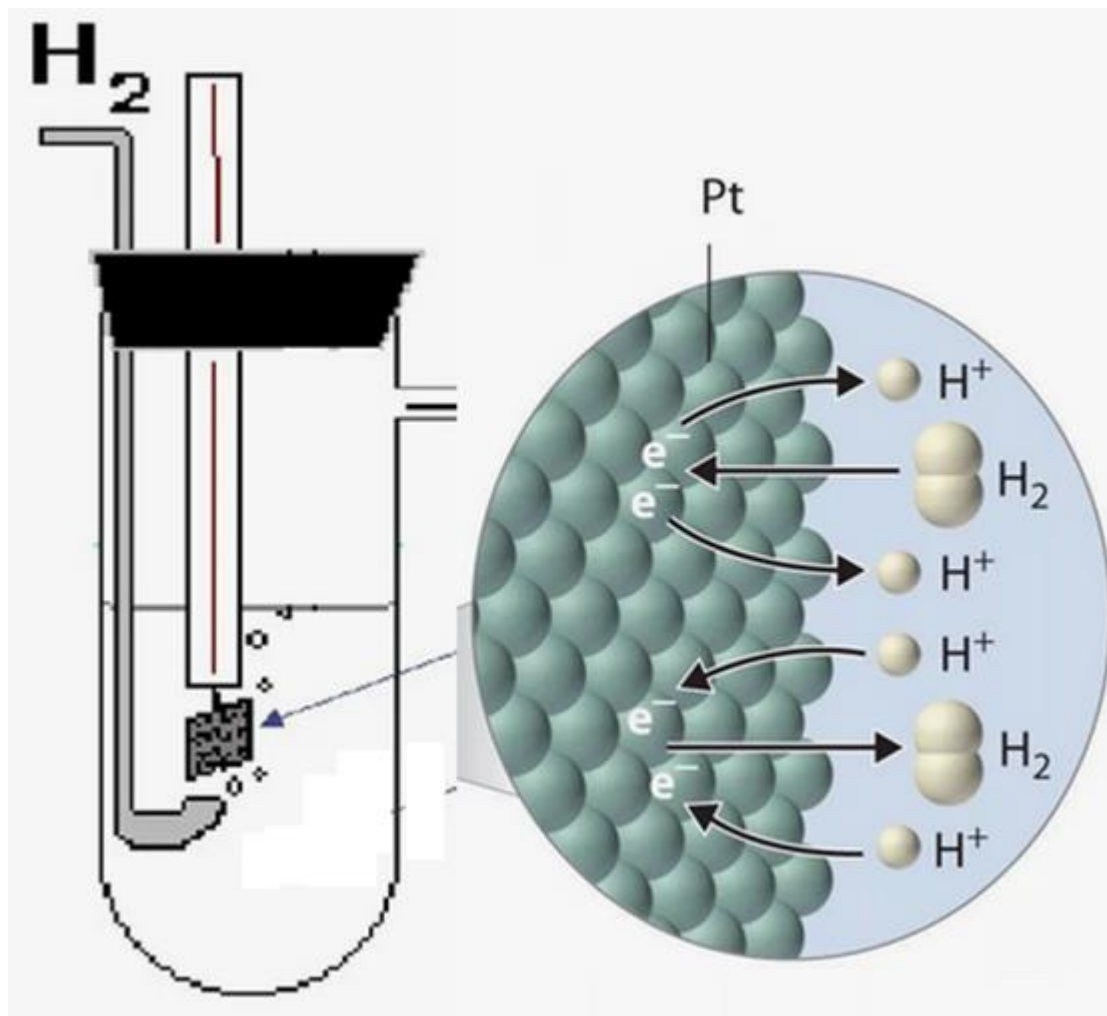
1. Величина потенциала О-В пары (E , B)
2. Константа равновесия О-В реакции (K)

! 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





НВЭ: реакция окисления,
 H_2 - восстановитель
 $(H_2)_{\text{газ}} - 2 e = 2H^+$

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

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

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

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;

$$b = 2.303 RT / F$$

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

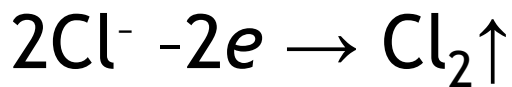
$$20^{\circ}\text{C} \quad b = 0.058$$

Факторы, влияющие на значение E для редокс-пары

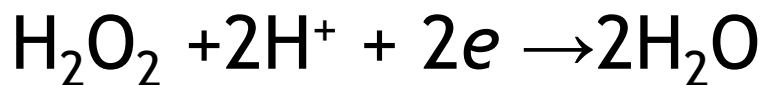
1. Если **один** из компонентов полуреакции представляет собой **практически нерастворимое** в воде вещество, **газ** или **малодиссоциируемое соединение**, то концентрация его является величиной **постоянной** и **не входит** в уравнение Нернста



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



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



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

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:

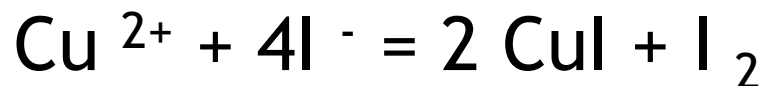
- если с ионом **окислителя**, то E **уменьшается**
- если с ионом **восстановителя**, то E **увеличивается**

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

а) 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

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

В присутствии F^-



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

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.

$$\text{ЭДС} = E_{Oк}^O - E_{Вос}^O$$

Константа равновесия о.-в. реакций

Характеризует полноту протекания реакции

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

K - константа равновесия реакции;

$E_{Ок}^O, E_{Вос}^O$ - 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

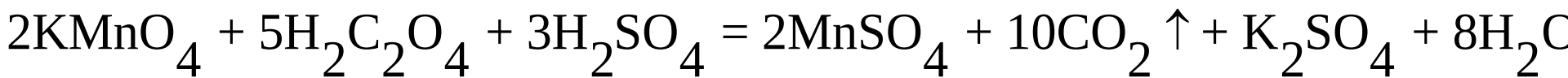
Скорость ОВР

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

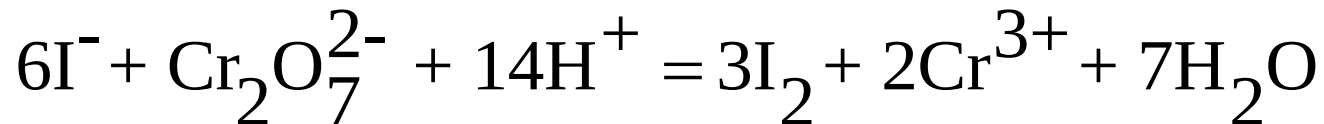
Способы увеличения скорости реакции

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

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



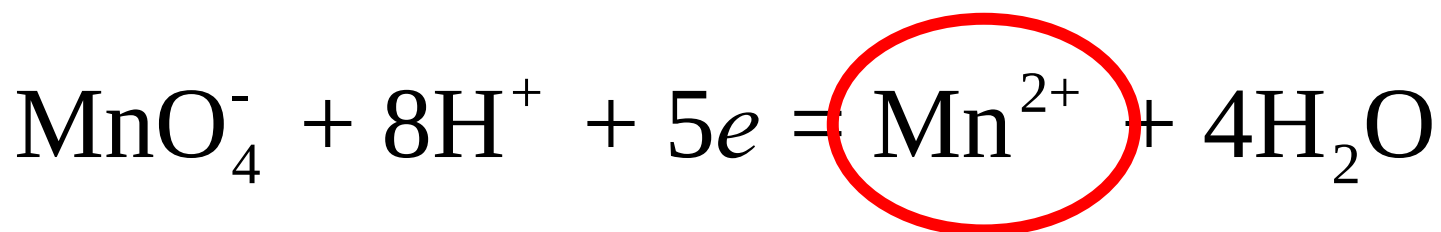
2. Изменением *концентрации* реагирующих веществ, pH раствора



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

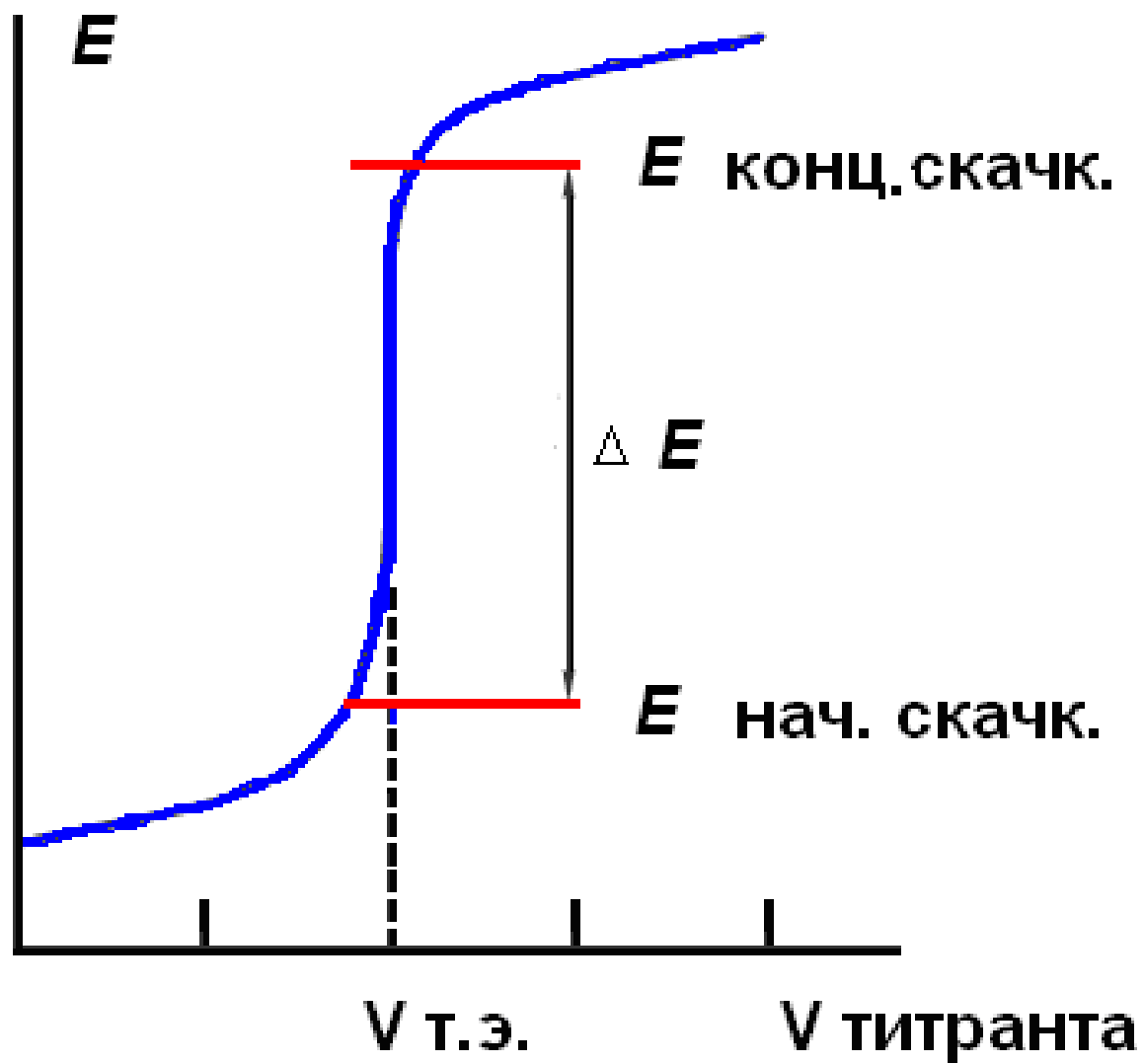
Название метода	Титрант	Реакции
Перманганатометрия	KMnO_4	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
Иодометрия	$\text{I}_2, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	прямое титрование $\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$ косвенное титрование $2\text{I}^- - 2e = \text{I}_2 \quad \text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2e = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
Дихроматометрия	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
Броматометрия	KBrO_3	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Br}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
Ванадатометрия	NH_4VO_3	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
Цериметрия	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$
Титанометрия	$\text{TiCl}_3, \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Ti}^{3+} - e = \text{Ti}^{4+}$

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

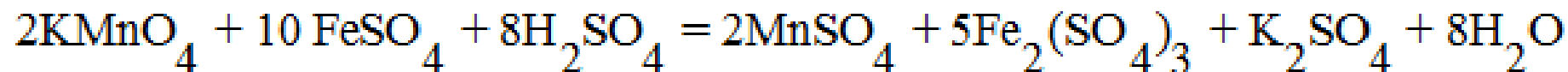
Если титрант восстановитель - потенциал уменьшается



- 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

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

3. Расчет потенциала после точки эквивалентности

Потенциал системы рассчитываем для пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, при учете $[\text{H}^+] = 1 \text{ Н}$

$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

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

Например:

$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

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 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 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.

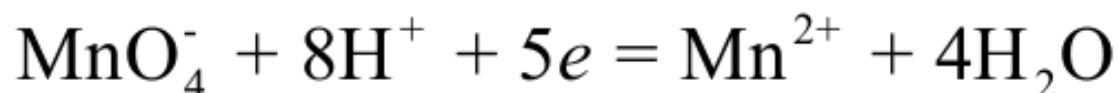
- **Крахмал** образует с молекулярным йодом адсорбционные комплексные соединения интенсивно синего цвета.
- **Роданид калия** обеспечивает кроваво-красную окраску раствора в присутствии ионов Fe (III).

Особенности метода перманганатометрии

Основан на реакциях окисления восстановителей ионом перманганата.

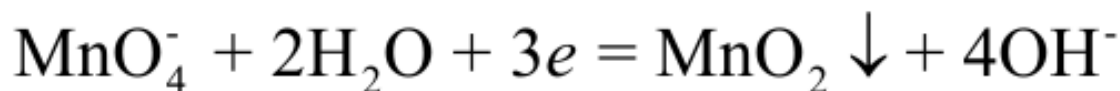
1. Природа среды

В *кислой* среде:



$$E^\circ_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} = +1.51 \text{ В}$$

В *слабощелочной* или *нейтральной* среде:



$$E^\circ_{\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} / \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-} = +0.59 \text{ В}$$

- **Окислительная** способность перманганата в *кислой* среде **выше**, чем в *слабощелочной (нейтральной)*.
- В *кислой* среде образуются **бесцветные ионы** Mn^{2+} , в *слабощелочной* или *нейтральной* среде выпадает **темно-бурый осадок**, затрудняющий фиксирование точки эквивалентности по окраске небольшого избытка перманганата.

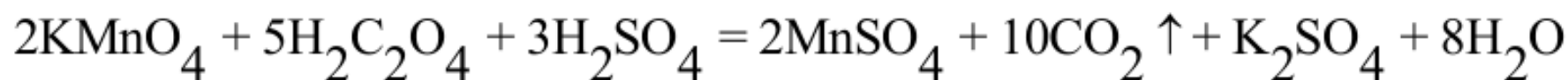
2. Стандартизация $KMnO_4$

Рабочий раствор *нельзя готовить* путем растворения ее в определенном объеме воды.

Обычно берут *приблизительную* навеску $KMnO_4$ и приготовленный раствор *стандартизируют*.

Стандартные вещества:

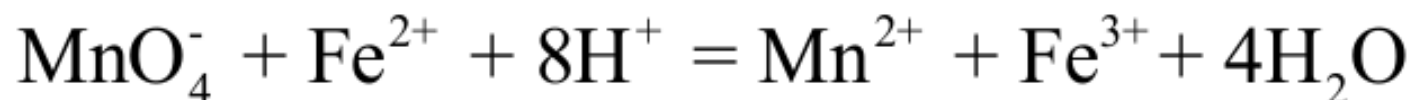
• $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$,



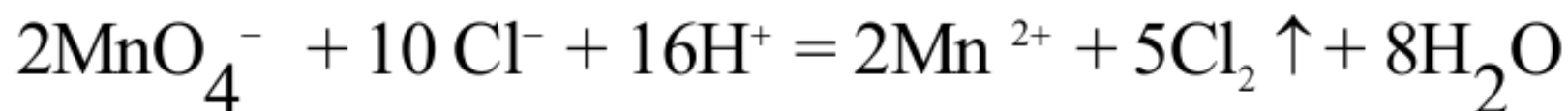
2 Н H_2SO_4 нагревают на электроплитке почти до кипения. В нагретый раствор H_2SO_4 вносят стандартный раствор $H_2C_2O_4$ и титруют $KMnO_4$.

3. Сопряженная реакция

Основная реакция



Индуктирует (вызывает) не протекающую в разбавленных растворах побочную реакцию



Это вызывает повышенный расход раствора KMnO_4 и результат анализа становится неправильным.

4. Автокатализ

Реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом протекает очень медленно.

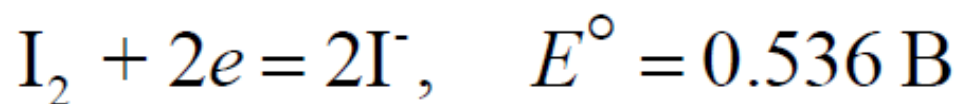
Первые капли $KMnO_4$ обесцвечиваются *медленно*, но как только *образуется немного* Mn^{2+} , дальнейшее обесцвечивание $KMnO_4$ происходит *быстро*.

Таким образом, ионы Mn^{2+} играют роль *автокатализатора* в данной реакции.

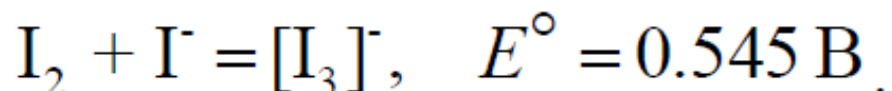
Нужно уловить момент, когда одна лишняя капля $KMnO_4$ окрасит титруемый раствор в бледно-розовый цвет, *не исчезающий* в течение 30 с.

Особенности метода йодометрии

Основан на окислительно-восстановительных реакциях, связанных с восстановлением I_2 до ионов I^- и с окислением ионов I^- до I_2 :



Кристаллический йод малорастворим в воде. Поэтому обычно применяют раствор I_2 в KI , в котором йод связан в комплексное соединение:



Методом йодометрии *можно* определять как *окислители*, так и *восстановители*.

Метод прямого йодометрического титрования

Вещества, *легко окисляемые* элементарным йодом титруют *непосредственно* стандартными растворами йода.

В качестве *индикатора* – раствор крахмала, образующий с йодом соединение *интенсивно синего* цвета.

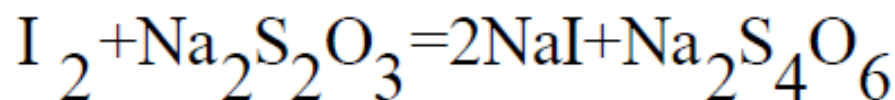
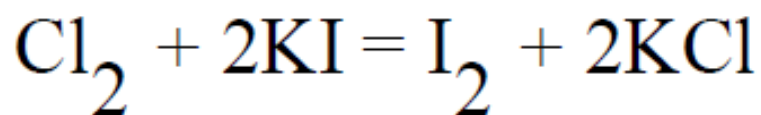
При титровании в *присутствии* крахмала *к т т* определяют по *появлению синей* окраски, вызываемой одной лишней каплей йода.

Определяют: сульфиды, сульфиты, тиосульфаты и другие сильные восстановители.

Метод косвенного йодометрического титрования

Определяют окислители.

Для этого к растворам окислителей добавляют избыток KI , а затем выделившийся в эквивалентном окислителю количестве элементарный I_2 оттитровывают стандартным раствором $Na_2S_2O_3$.



Определяют: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, Cl_2 , Br_2 , соли меди (II), нитриты, пероксид водорода и другие окислители.

Метод обратного йодометрического титрования

К раствору определяемого вещества *добавляют* избыточное количество стандартного раствора I_2 и *остаток* не вступившего в реакцию с восстановителем раствора I_2 *оттитровывают* рабочим раствором $Na_2S_2O_3$.

Конец реакции между I_2 и $Na_2S_2O_3$ *устанавливают* по изменению окраски раствора крахмала, который *добавляют* в титруемый раствор *в конце* титрования вблизи точки эквивалентности, поскольку *растворимость* йодкрахмального комплекса в воде *мала* и высокие концентрации йода разрушают крахмал.

Стандартизация

Стандартный раствор йода **можно** приготовить:

- из точной навески химически чистого кристаллического йода,
- пользуясь йодом, имеющимся в продаже. Тогда титр раствора устанавливают обычно по стандартному раствору тиосульфата натрия.

Стандартный раствор тиосульфата натрия по точной навеске приготовить **нельзя**:

- кристаллический $Na_2S_2O_3$ легко теряет кристаллизационную воду.

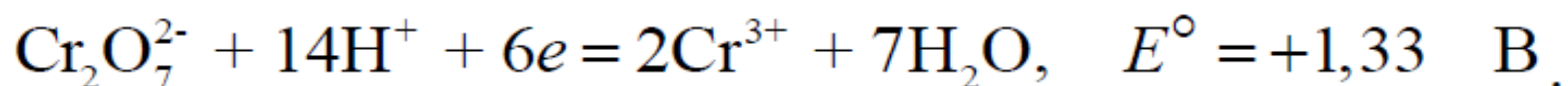
- тиосульфат является соединением очень неустойчивым.

Для стандартизации $Na_2S_2O_3$ используют

- бромат калия $KBrO_3$,
- дихромат калия $K_2Cr_2O_7$,

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:

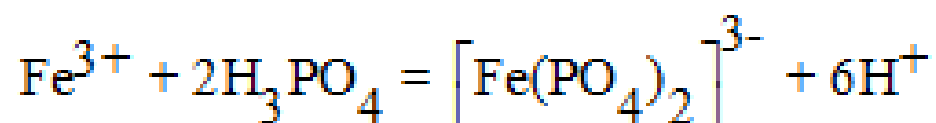
- при титровании *образуются* Cr^{3+} -ионы, придающие раствору *зеленую* окраску, *затрудняющую* фиксирование точки эквивалентности.

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).

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

