

Лекция 4

(часть 1)

Теоретические основы

окислительно-

восстановительного

титрования

Основные понятия

Тип реакции – окислительно-восстановительная реакция

Титрант – окислитель / восстановитель

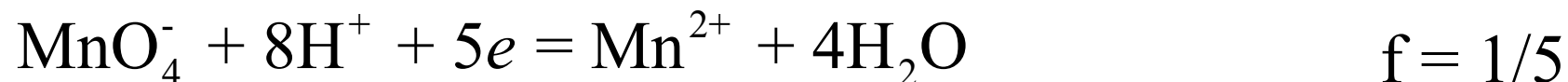
Определяемое вещество - восстановитель / окислитель

Пример.



Фактор эквивалентности

$$\mathbf{f = 1 / e}$$



Используются количественные характеристики:

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

Расчет E для редокс-пары вещества
Описывается уравнением Нернста:

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

$$b = 2.303 RT / F$$

$$25 \text{ C} - 0,059$$

$$20 \text{ C} - 0,058$$

где E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В;

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

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/К·моль;

T – абсолютная температура, К;

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль;

z – число электронов, участвующих в полуреакции;

a и b – стехиометрические коэффициенты.

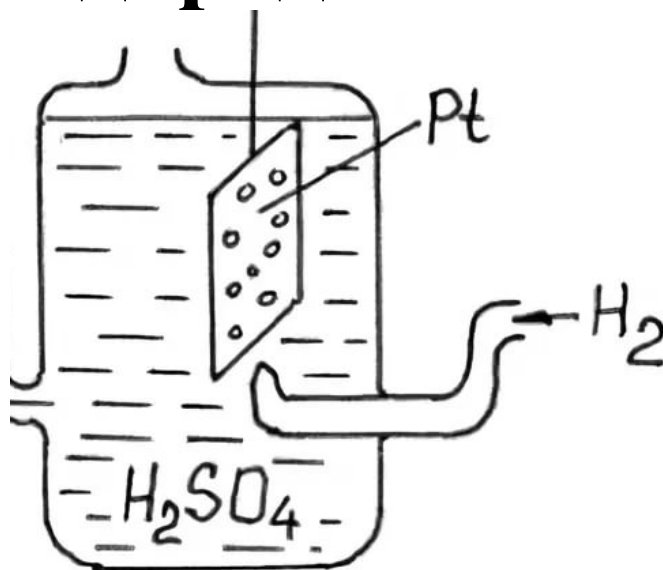
E^0 – стандартный О-В потенциал

Потенциал системы, измеренный относительно нормального водородного электрода, в котором все участники полуреакции находятся в стандартном состоянии.

Для определения E^0 редокс-пары составляют гальванический элемент из редокс-пары и НВЭ

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

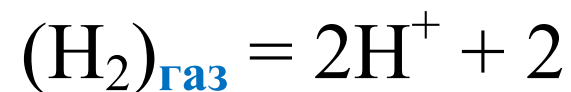
Нормальный водородный электрод



Водород адсорбируется на платиновой чернее, электрод из платинового становится водородным.

$$[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/л,}$$

$$P = 1 \text{ атм}$$
$$e$$

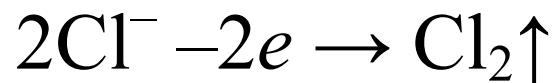


Влияние различных факторов на значение E для редокс-пары

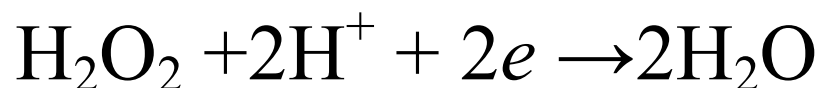
1. Если **один из** компонентов полуреакции представляет собой практически **нерастворимое** в воде вещество, **газ** или **малодиссоциируемое** соединение, то концентрация его является величиной постоянной и **не входит** в уравнение Нернста



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

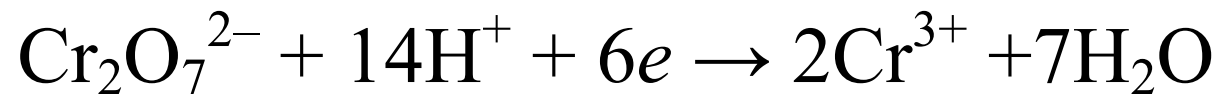


$$E = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$



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

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



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

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

Соответственно:

- если ион окислителя, то E уменьшается
- если ион восстановителя, то E увеличивается

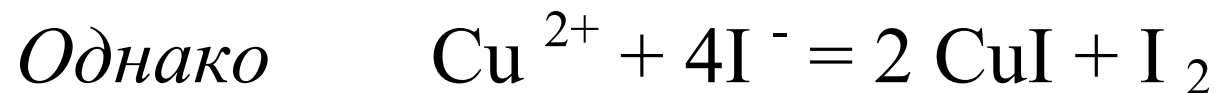
а) Реакция осаждения

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

$$E^0_{\text{I}_2 / 2\text{I}^-} = +0.54 \text{ В}$$

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

Пара 1-2. Первая пара восстановитель, вторая окислитель.



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

Пара 2-3. Третья пара является окислителем.

б) Реакция комплексообразования

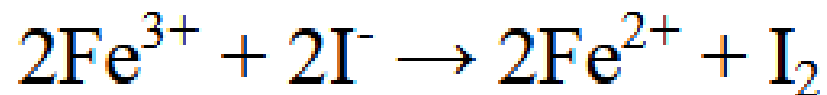
$$E^0_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}$$

В присутствии F^-



$$E^0_{[\text{FeF}]^{3-} / \text{Fe}^{2+}} = -0,18 \text{ В}$$

Реакция восстановления ионов железа (III) иодидом

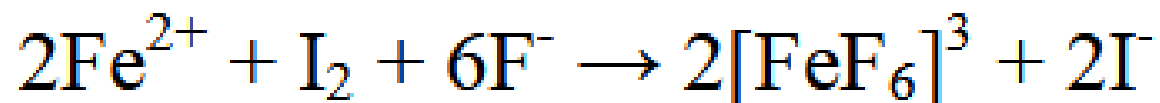


$$E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,54 \text{ В.}$$

$$E^0 = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,77 - 0,54 = +0,23 \text{ В.}$$

В присутствии F^- обратная реакция окисления ионов железа (II) молекулярным иодом до железа (III)

$$E^0 = E^0_{[\text{FeF}_6]^{3-}/\text{Fe}^{2+}} - E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = -0,18 - 0,54 = -0,72 \text{ В}$$



Определение направления окислительно-восстановительных процессов

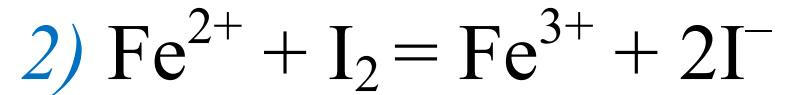
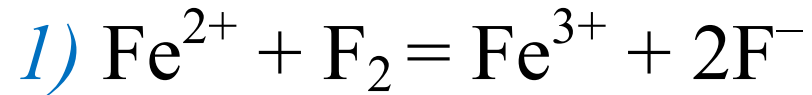
Окислительно-восстановительная реакция будет протекать **в прямом направлении** только в том случае, если электродвижущая сила реакции (**ЭДС**), имеет **положительное значение**,

Чем больше ЭДС, тем интенсивнее протекает реакция.

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

$E_{\text{Ок}}^{\circ}, E_{\text{Вос}}^{\circ}$ — стандартные окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар окислителя и восстановителя, соответственно.

Пример.



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

$$E^\circ_{\text{F}_2/2\text{F}^-} = +2,77 \text{ В};$$

$$E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,54 \text{ В}.$$

$$\Delta E_1 = 2,77 - 0,77 = \mathbf{2,00 \text{ В}};$$

$$\Delta E_2 = 0,54 - 0,77 = \mathbf{-0,23 \text{ В}}.$$

Расчет константы равновесия окислительно-восстановительных реакций

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

где 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 $\lg K > 2,3$ то реакция идет практически до конца.



$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}+\text{S}/\text{CuS}} = +0,60 \text{ В};$$

$$E^\circ_{\text{NO}_3^-+4\text{H}^+/\text{NO}+2\text{H}_2\text{O}} = +0,96 \text{ В};$$

$$\lg K = \frac{(0,96 - 0,60) \cdot 6}{0,059} \approx 36, \text{ откуда } K = 10^{36}.$$

Равновесие реакции практически полностью сдвинуто вправо, CuS хорошо растворяется в азотной кислоте.



$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}+\text{S}/\text{CuS}} = +0,60 \text{ В};$$

$$E^\circ_{\text{Hg}^{2+}+\text{S}/\text{HgS}} = +1,04 \text{ В};$$

$$\lg K = \frac{(0,96 - 1,04) \cdot 6}{0,059} \approx -8, \text{ откуда } K = 10^{-8}$$

Равновесие реакции практически полностью сдвинуто влево, HgS практически нерастворим в азотной кислоте.

Механизм и скорость ОВР

Большое численное значение константы равновесия не гарантирует высокой скорости протекания реакции.

Стехиометрическая реакция является суммой отдельных стадий и скорость суммарной реакции будет определяться самой медленной (лимитирующей) стадией.

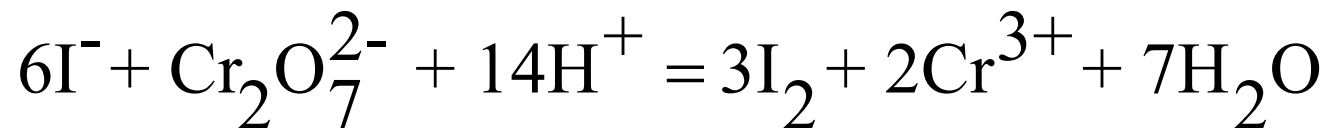
Способы увеличения скорости реакции

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)

Реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом протекает очень медленно

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