

Практика 5

Окислительно-восстановительное титрование

1. Расчет E для редокс-пары вещества

Для разбавленных растворов зависимость реальных (равновесных) потенциалов описывается уравнением Нернста:

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

E – реальный (равновесный) окислительно-восстановительный потенциал данной пары, В;

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

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

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

T – абсолютная температура, К;

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль;

z – число электронов, участвующих в полуреакции;

a и b – стехиометрические коэффициенты.

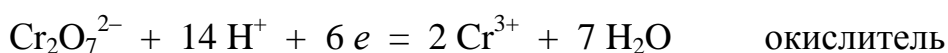
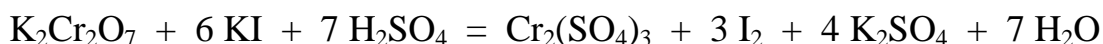
Случае, когда один из компонентов редокс-пары представляет собой *практически нерастворимое* в воде вещество, *газ* или *малодиссоциирующее* соединение, концентрация его является величиной постоянной, т.е. входит в величину E^0 , и потому *не учитывается* в уравнении Нернста.

Случае, когда в полуреакции участвуют *ионы водорода (гидроксид ионы)*, их концентрация *входит* в уравнение Нернста *в степени*, равной стехиометрическому коэффициенту

Пример 1. Определить фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента реагирующих веществ, уравнять.

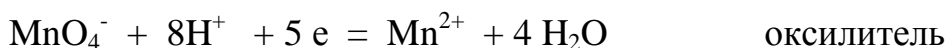
Решение:

а) записать уравнение Нернста для редокс-пары окислителя



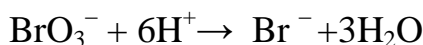
$$E = E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}+7H_2O}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

б) записать уравнение Нернста для редокс-пары восстановителя



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

Пример 2. Вычислить значение потенциала системы



при pH 0 и pH 5, учитывая, что $[\text{BrO}_3^-] = [\text{Br}^-] = 1$ моль/л.

Решение. Уравнение Нернста для данной полуреакции имеет вид:

$$E = E_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Br}^-]}$$

$$E = 1,45 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{1 \cdot 1^6}{1} = 1,45$$

$$E = 1,45 + \frac{0,059}{6} \lg (10^{-5})^6 = 1,15$$

2. Определение направления окислительно-восстановительных процессов. Расчет константы равновесия окислительно-восстановительных реакций (определение полноты протекания реакции)

Окислительно-восстановительная реакция будет протекать в *прямом направлении* только в том случае, если электродвижущая сила реакции (ЭДС), вычисляемая как $E_{\text{Ок}}^0 - E_{\text{Вос}}^0$, имеет *положительное значение*, причем, чем больше ЭДС, тем интенсивнее протекает реакция;

$E_{\text{Ок}}^0, E_{\text{Вос}}^0$ – стандартные окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар окислителя и восстановителя, соответственно.

- 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

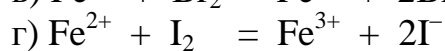
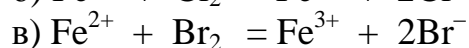
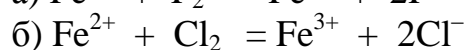
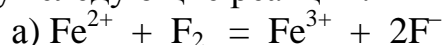
$$\lg K = \frac{(E_{ок}^{\circ} - E_{вос}^{\circ}) \cdot n}{0,059}$$

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.

Пример 2. Определить, в каком направлении и с какой интенсивностью пойдут следующие реакции:



Решение:

Сопоставим значения E° окислительно - восстановительных пар:

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

$$E_{F_2/2F^{-}}^{\circ} = +2,77 \text{ В};$$

$$E_{Cl_2/2Cl^{-}}^{\circ} = + 1,36 \text{ В};$$

$$E_{Br_2/2Br^{-}}^{\circ} = +1,08 \text{ В};$$

$$E_{I_2/2I^{-}}^{\circ} = +0,54 \text{ В}.$$

Вычислим ЭДС реакций:

а) $2,77 - 0,77 = + 2,00 \text{ В};$

б) $1,36 - 0,77 = + 0,59 \text{ В};$

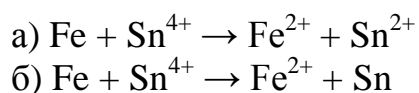
в) $1,08 - 0,77 = + 0,31 \text{ В}.$

г) $0,54 - 0,77 = - 0,23 \text{ В}$

Видно, что окислить Fe^{2+} - ионы до Fe^{3+} можно действием F_2 , Cl_2 и Br_2 . Наиболее сильно выражена окислительная способность у молекул F_2 , менее всего – у Br_2 .

Ионы Fe^{2+} нельзя окислить действием I_2 , значение ЭДС отрицательно.

Пример 3. Определить, какая реакция будет протекать в первую очередь, если на раствор SnCl_4 подействовать металлическим железом:



Решение:

Сопоставим значения E^0 окислительно-восстановительных пар:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = - 0,44 \text{ В};$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = + 0,15 \text{ В};$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^0}^0 = + 0,01 \text{ В}$$

ЭДС реакций:

$$\text{а) } 0,15 - (-0,44) = + 0,59 \text{ В};$$

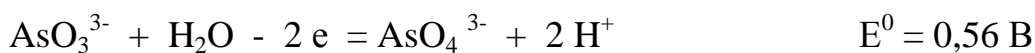
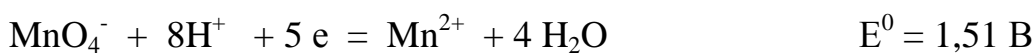
$$\text{б) } 0,01 - (-0,44) = + 0,45 \text{ В}.$$

Так как в первую очередь протекает тот процесс, которому соответствует наибольшая разность стандартных редокс-потенциалов, пойдет реакция восстановления Sn^{4+} до Sn^{2+} , т.е. реакция а).

Пример 3. Вычислить константу равновесия, оценить полноту протекания реакции:



Решение:



$$\lg K = \frac{(1,51 - 0,56)}{0,059} \cdot 10 = 161$$

$\lg K = (161) > 3$ Реакция идет до конца необратимо

3. Расчет E в растворах различных смесей окислителей и восстановителей

При сливании растворов окислителя и восстановителя окислительно-восстановительный потенциал полученной смеси зависит от количеств взятых окислителя и восстановителя и pH раствора, если окислительно-восстановительная реакция протекает с участием H^+ – или OH^- –ионов.

Пример 4. Вычислить значение E раствора, полученного при сливании 10 мл 0,1 н раствора Sn^{2+} с учетом, что $pH = 0$ ($[H^+] = 1$ моль/л).

- а) 8 мл 0,1 н раствора $KBrO_3$;
- б) 10 мл 0,1 н раствора $KBrO_3$;
- в) 20 мл 0,1 н раствора $KBrO_3$

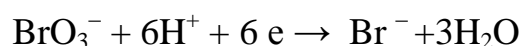
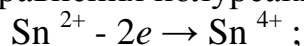
Решение:

Окислительно-восстановительный потенциал системы рассчитывают по уравнению Нернста для редокс-пары вещества, взятого в избытке.

Первоначально рассчитывают количество миллиэквивалентов взятых окислителя и восстановителя (n_k, n_o , мэкв) до реакции.

Затем рассчитывают количество окислителя и восстановителя в растворе после проведения реакции и вычисляют E системы.

Уравнения полуреакций:



а) рассчитываем количество окислителя и восстановителя до реакции:

$$n(Sn^{2+}) = C_n V = 0.1 \cdot 10 = 1 \text{ мэкв};$$

$$n(BrO_3^-) = 0.1 \cdot 8 = 0,8 \text{ мэкв}$$

Рассчитываем количество веществ после проведения реакции:

$$n(Sn^{2+}) = 1 - 0,8 = 0,2 \text{ мэкв};$$

$$n(BrO_3^-) = 0$$

После проведения реакции в растворе останется редокс-пара Sn^{4+}/Sn^{2+} , которая будет определять E раствора:

С учетом, что $n(Sn^{4+}) = n(BrO_3^-) = 0,8$ мэкв (продукта образовалось столько, сколько добавили титранта);

$$E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = +0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,8}{0,2} = 0,168 \text{ В}$$

Отношение концентраций $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ равно отношению их количеств (мЭКВ), поскольку стехиометрические коэффициенты окисленной и восстановленной форм в соответствующей полуреакции одинаковы.

б) рассчитываем количество окислителя и восстановителя до реакции:

$$n(\text{Sn}^{2+}) = C_n V = 0.1 \cdot 10 = 1 \text{ мЭКВ};$$

$$n(\text{BrO}_3^-) = 0.1 \cdot 10 = 1 \text{ мЭКВ}$$

Рассчитываем количество веществ после проведения реакции:

$$n(\text{Sn}^{2+}) = 1 - 1 = 0 \text{ мЭКВ};$$

$$n(\text{BrO}_3^-) = 0 \text{ мЭКВ};$$

Вещества взяты в эквивалентных количествах, следовательно, потенциал системы вычисляются по уравнению:

$$E_{\text{м.э.}} = \frac{z_1 \cdot E_{\text{ок}}^0 + z_2 \cdot E_{\text{вос}}^0}{z_1 + z_2} \quad E = \frac{6 \cdot 1,45 + 2 \cdot 0,15}{6 + 2} = 1,125 \text{ В}$$

в) рассчитываем количество окислителя и восстановителя до реакции:

$$n(\text{Sn}^{2+}) = C_n V = 0.1 \cdot 10 = 1 \text{ мЭКВ};$$

$$n(\text{BrO}_3^-) = 0.1 \cdot 20 = 2 \text{ мЭКВ}$$

Рассчитываем количество веществ после проведения реакции:

$$n(\text{Sn}^{2+}) = 0;$$

$$n(\text{BrO}_3^-) = 2 - 1 = 1 \text{ мЭКВ}; ;$$

После проведения реакции в растворе останется редокс-пара $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$, которая будет определять E раствора.

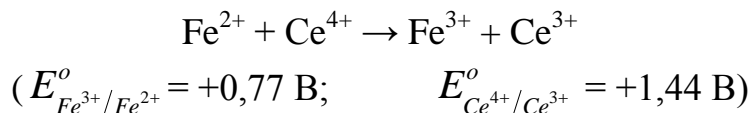
С учетом, что $n(\text{Br}^-) = n(\text{Sn}^{2+}) = 1$ мЭКВ (продукта образовалось столько, сколько было исходного вещества);

$$E = E_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Br}^-]} = 1,45 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{1 \cdot 1^6}{1} = 1,45 \text{ В}$$

Пример 5. Рассчитать скачок на кривой титрования 10,0 мл 0,1 н раствора $FeSO_4$ 0,1 н раствором $Ce(SO_4)_2$ в сернокислой среде, погрешность титрования принять равной 0,1%.

Решение.

При титровании протекает следующая реакция:



1. Расчет потенциала до точки эквивалентности

В процессе титрования до точки эквивалентности в растворе имеется избыток определяемого вещества, следовательно, потенциал системы рассчитываем для пары Fe^{3+}/Fe^{2+} :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

При этом

$$[Fe^{2+}] = \frac{C_H(FeSO_4) \cdot V_{FeSO_4} - C_H[Ce(SO_4)_2] \cdot V_{Ce(SO_4)_2}}{V_{FeSO_4} + V_{Ce(SO_4)_2}}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{C_H[Ce(SO_4)_2] \cdot V_{Ce(SO_4)_2}}{V_{FeSO_4} + V_{Ce(SO_4)_2}}$$

К моменту начала скачка добавлено ($V_{\text{эКВ}} - 0,1\%$),

$$\text{Поскольку } V_{\text{эКВ}} [Ce(SO_4)_2] = \frac{(C_H \cdot V)_{FeSO_4}}{C_H [Ce(SO_4)_2]} = \frac{0,1 \cdot 10}{0,1} = 10 \text{ мл,}$$

То 0,1% от этого объема составляет 0,01 мл, таким образом добавлено 9,99 мл титранта.

Тогда

$$E_{\text{н.с.}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,1 \cdot 9,99}{0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 9,99} = 0,94 \text{ В.}$$

В данном случае стехиометрические коэффициенты у окисленной и восстановленной форм в полуреакциях одинаковы, поэтому отношение равновесных концентраций $[Ox]/[Red]$ можно заменить отношением их количеств, выраженным в процентах. При этом расчет $E_{\text{н.с.}}$ значительно упрощается.

Действительно, к моменту начала скачка в растворе осталось неоттитрованное 0,1% Fe^{2+} и образовалось 99,9% Fe^{3+} , тогда:

$$E_{H.C.} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{99,9}{0,1} = 0,94 \text{ В.}$$

2. Расчет потенциала в точке эквивалентности

В точке эквивалентности к 10 мл 0,1 н раствора $FeSO_4$ прибавлено 10,0 мл 0,1 н раствора $Ce(SO_4)_2$.

$$E_{T.Э.} = \frac{z_1 \cdot E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + z_2 \cdot E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0}{z_1 + z_2} = \frac{1 \cdot 1,44 + 1 \cdot 0,77}{1 + 1} = 1,11 \text{ В}$$

3. Расчет потенциала после точки эквивалентности

После точки эквивалентности в растворе в избытке находится титрант, поэтому потенциал раствора рассчитываем для пары Ce^{4+}/Ce^{3+} :

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,44 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

При этом

$$[Ce^{4+}] = \frac{C_H [Ce(SO_4)_2] \cdot V_{Ce(SO_4)_2} - C_H (FeSO_4) \cdot V_{FeSO_4}}{V_{FeSO_4} + V_{Ce(SO_4)_2}},$$

$$[Ce^{3+}] = \frac{C_H (FeSO_4) \cdot V_{FeSO_4}}{V_{FeSO_4} + V_{Ce(SO_4)_2}}.$$

К моменту конца скачка добавлено ($V_{эКВ} + 0,1\%$), 0,1% от этого объема составляет 0,01 мл, таким образом добавлено 10,01 мл титранта.

Тогда

$$E_{K.C.} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,44 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,1 \cdot 10,01 - 0,1 \cdot 10}{0,1 \cdot 10} = 1,27 \text{ В}$$

Вычислим значение $E_{K.C.}$ с учетом того, что избыток Ce^{4+} к этому моменту составляет 0,1%, а количество образовавшегося Ce^{3+} – 100%:

$$E_{K.C.} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,44 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,1}{100} = 1,27 \text{ В.}$$

Пример 6.

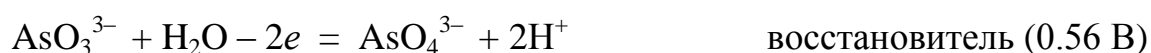
В случае когда стехиометрические коэффициенты у окисленной и восстановленной форм в полуреакциях одинаковы, то отношение равновесных концентраций $[Ox]/[Red]$ можно заменить отношением их количеств, выраженным в процентах. При этом расчет $E_{н.с.}$ значительно упрощается.

а) Какому математическому выражению соответствует окислительно-восстановительный потенциал системы, оттитрованной на 70%, если титрант – $KMnO_4$, а $[H^+] = 1$ моль/л?



Решение:

Уравнение данной реакции можно представить следующими полуреакциями:

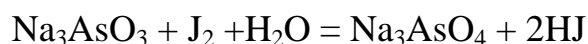


Прореагировало лишь 70% определяемого вещества, в растворе имеется его избыток, следовательно, потенциал системы рассчитываем по уравнению Нернста для редокс-пары AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} .

Количество AsO_3^{3-} , оставшегося в растворе, составляет 30%, количество образовавшегося AsO_4^{3-} – 70%. Учитывая, что $E_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}^0 = 0,56$ В, для описания окислительно-восстановительного потенциала системы соответствует выражение:

$$E = 0,56 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{70}{30}$$

б) Какому математическому выражению соответствует окислительно-восстановительный потенциал системы, когда раствор недотитрован на 0,1%. Концентрации реагирующих веществ равны. Титрантом является J_2 , а $pH=8$



Решение:

Уравнение данной реакции можно представить следующими полуреакциями:



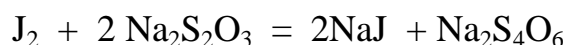
Из уравнений полуреакций видно, что концентрация ионов H^+ влияет на величину потенциала системы AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} , потенциал системы $I_2 / 2 I^-$ не зависит от концентрации ионов H^+ .

При $pH = 8$ потенциал системы $I_2 / 2 I^-$ больше потенциала системы AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} , поэтому наиболее сильным окислителем будет I_2 ; направление реакции смещается в сторону окисления ионов AsO_3^{3-} в ионы AsO_4^{3-} .

Количество AsO_3^{3-} , оставшегося в растворе, составляет 0,1 %, количество образовавшегося AsO_4^{3-} – 99,9 %. Учитывая, что $E^0_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = 0,56$ В, для описания окислительно-восстановительного потенциала системы соответствует выражение:

$$E = 0.56 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg \frac{99.9 \cdot [10^{-8}]^2}{0.1}$$

б) Какому математическому выражению соответствует окислительно-восстановительный потенциал системы, когда раствор перетитрован на 10 %. Концентрации реагирующих веществ одинаковы. Титрантом является тиосульфат натрия. Изменением объема пренебречь.



Решение:

Уравнение данной реакции можно представить следующими полуреакциями:



Прореагировало все определяемое вещество, в растворе имеется избыток титранта, следовательно, потенциал системы рассчитываем по уравнению Нернста для редокс-пары $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$.

Количество $S_4O_6^{2-}$, образовавшегося в растворе, составляет 100%, количество оставшегося $S_2O_3^{2-}$ – 10%. Учитывая, что $E^0_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} = 0,09$ В, для описания окислительно-восстановительного потенциала системы соответствует выражение:

$$E = 0.09 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg \frac{100}{(10)^2}$$

Задачи, которые мы решали в разделе «Расчеты в титриметрическом анализе»

Задача 1. Какую навеску $K_2Cr_2O_7$ нужно взять для установления титра $\sim 0,1$ н раствора $Na_2S_2O_3$, если располагают мерной колбой объемом 200,0 мл, пипеткой вместимостью 10,0 мл и стремятся к тому, чтобы на титрование выделенного йода расходовалось не более 25,00 мл тиосульфата натрия?

$$m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{(C_H \cdot V)_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{ЭКВ(K_2Cr_2O_7)}}{1000} \cdot \frac{V_{КОЛ}}{V_{ал}}$$
$$m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{(0,1 \cdot 25) \cdot 294 \cdot \frac{1}{6} \cdot 200}{1000} \cdot \frac{10}{10} = 2,4500 \text{ г}$$

Задача 2. Для определения концентрации раствора щавелевой кислоты 20.0 мл его разбавили до 100.0мл ,отобрали 10.0 мл и оттитровали 8.0мл 0.05н раствором $KMnO_4$. Чему равен титр исходного раствора щавелевой кислоты?

$$T_{H_2C_2O_4} = \frac{m_{H_2C_2O_4}}{V}$$
$$m_{H_2C_2O_4} = \frac{(C_H \cdot V)_{KMnO_4} \cdot M_{ЭКВ(H_2C_2O_4)}}{1000} \cdot \frac{V_{КОЛ}}{V_{ал}}$$
$$m_{H_2C_2O_4} = \frac{0,05 \cdot 8 \cdot 90 \cdot \frac{1}{2} \cdot 100}{1000} \cdot \frac{10}{10} = 0,1800 \text{ г}$$
$$T_{H_2C_2O_4} = \frac{0,1800}{20} = 0,00900 \text{ г/мл}$$