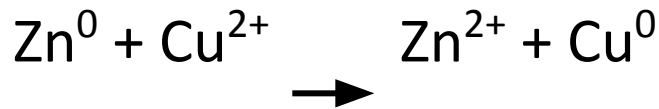




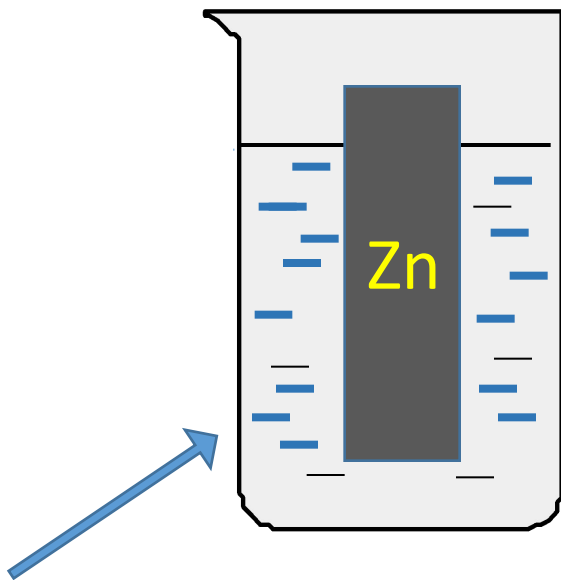
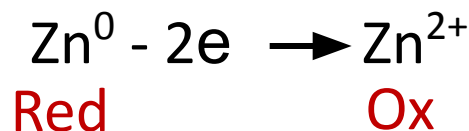
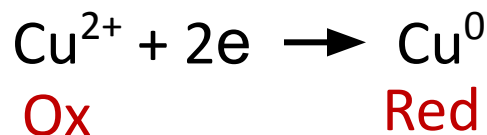
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Лекции 7-8.
Окислительно-
восстановительные
реакции в аналитической
химии*

Окислительно-восстановительные процессы, окисленная и восстановленная формы



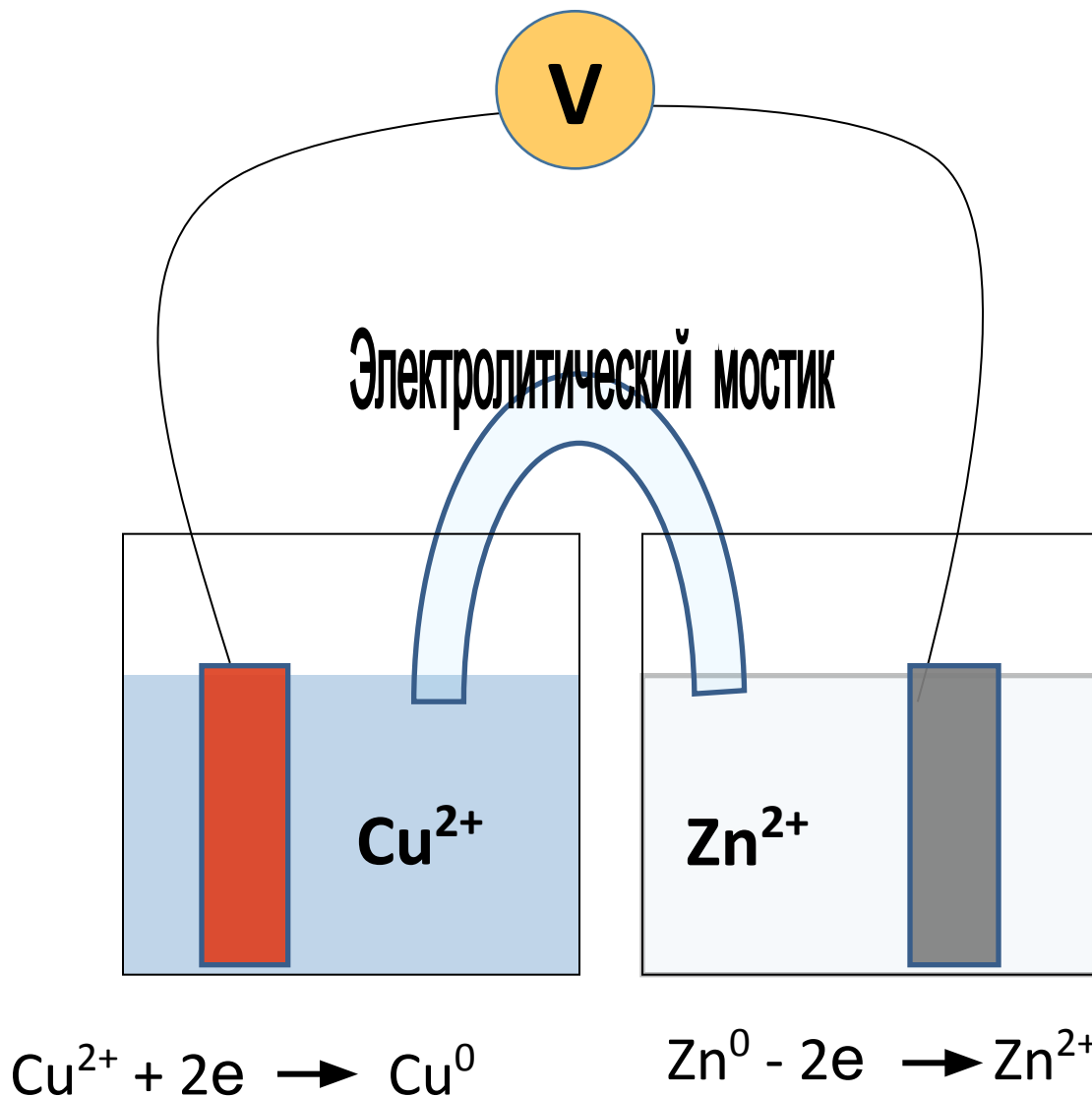
В окислительно-восстановительной реакции участвуют две окислительно-восстановительные системы или редокс пары, в каждой из которых присутствуют окисленная и восстановленная формы:



Раствор CuSO_4

Окисленная и восстановленная формы вещества составляют сопряженную пару. Полуреакции окисления и восстановления неосуществимы одна без другой.

Электрохимическая ячейка: процессы окисления и восстановления можно разделить в пространстве

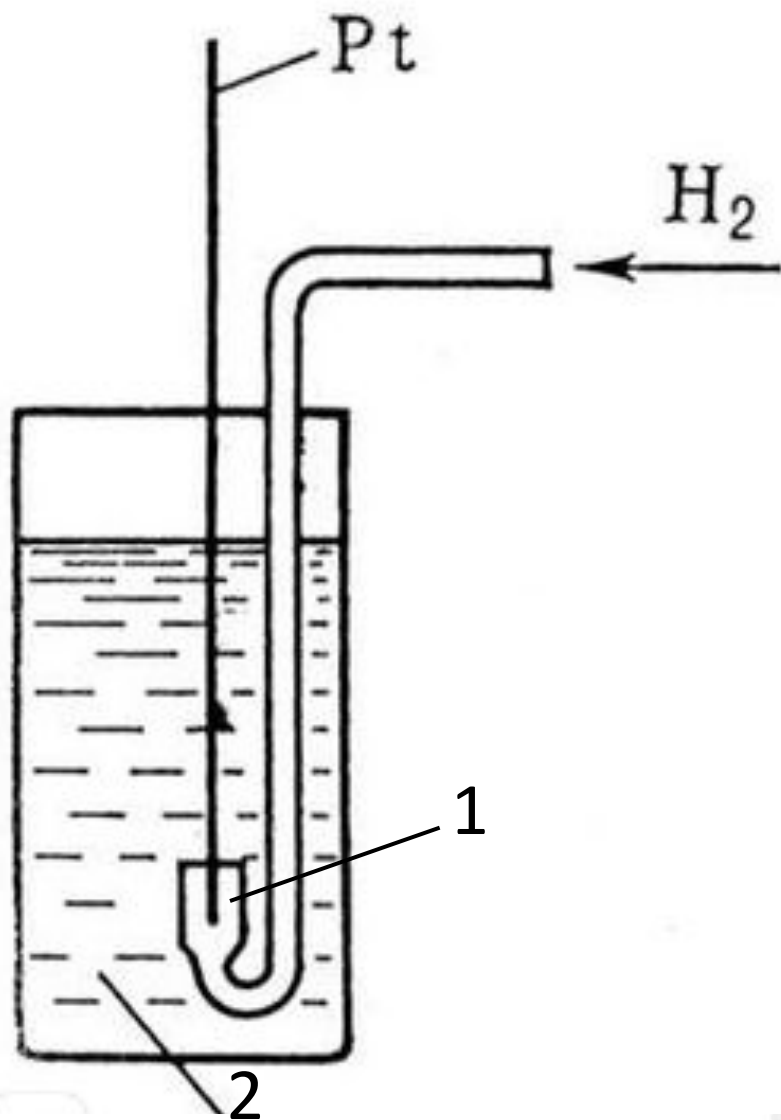


$$\Delta E^0 = 1,10 \text{ В}$$

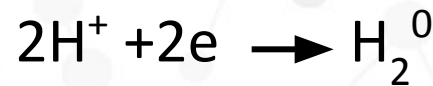
$$\lg K^0 \sim \Delta E^0$$

Можно определить полноту протекания ОВР:
степень превращения исходных веществ в продукты 99,9%,
если
 $\Delta E > 0,3 \text{ В}$,
 $K > 10^7$

Электроды сравнения: стандартный водородный электрод (с.в.э.)

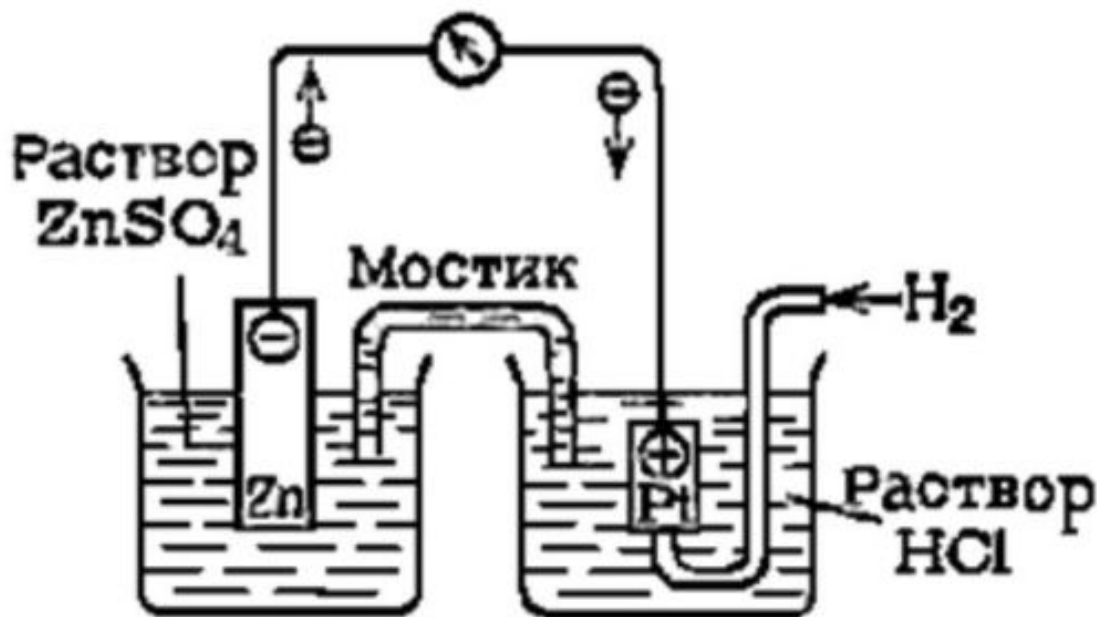


1 – платиновая пластинка,
покрытая платиновой
чернью
2 – раствор H_2SO_4 ,
 $a(\text{H}^+) = 1$ моль/л



$$E^0(2\text{H}^+, \text{H}_2) = 0 \text{ В}$$

Стандартные ОВ потенциалы



стандартные условия:
25°C, 101 КПа,
 $a = 1$

E^0 см. в
таблицах,
например
«Аналитическая
химия» под ред.
Петрухина,
приложение 3



$$\Delta E^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}$$

E^0 - количественная характеристика

силы окислителя и восстановителя



Окисленная форма	Восстановленная форма	E^0 , В	Среда
Cu^{2+}	Cu	+0,34	
NO_3^-	NO	+0,96	кислая
NO_3^-	NO_2	+0,81	кислая
NO_3^-	NO	-0,14	щелочн.

Чем выше значение E^0 , тем более сильным окислителем является окисленная форма в стандартных условиях.

Критерии протекания



$$E_{\text{ОК}} > E_{\text{ВОССТ}}$$

ОВР

ИЛИ

$$\Delta E = E_{\text{ОК}} - E_{\text{ВОССТ}} > 0$$

Если
и

$$\Delta E < 0$$

протекает обратная реакция

Если
и

$$\Delta E = 0$$

- химическое
равновесие

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВЕЛИЧИНУ ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА



- 1. Соотношение концентраций - $[\text{Ox}] / [\text{Red}]$
- 2. Температура
- 3. Ионная сила раствора
- 4. Концентрация ионов водорода
- 5. Побочные реакции комплексообразования и осаждения, приводящие к образованию различных форм компонентов окислительно-восстановительной пары.

Если условия отличаются от стандартных: уравнение Нернста



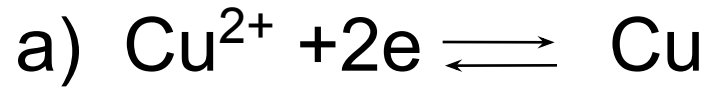
Для ОВ системы (полуреакции), выражаемой уравнением $Ox + ne \rightleftharpoons Red$

$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

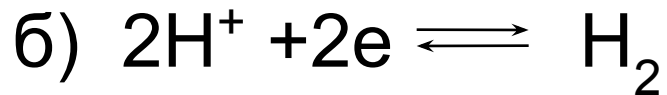
или

$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Уравнение Нернста, примеры



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



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

Уравнение Нернста, примеры



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



$$E_{NO_3^- / NO} = E^0_{NO_3^- / NO} + \frac{0,059}{3} \lg [NO_3^-] [H^+]^4$$

Семинар: примеры задач на использование уравнения Нернста



1. Рассчитать равновесный потенциал никелевой пластинки, опущенной в 0,01 М раствор сульфата никеля, если стандартный потенциал ОВ системы



равен -0,25 В.

$$\begin{aligned} E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} &= E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Ni}^{2+}] = \\ &= -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg[0,01] = -0,25 + \frac{0,059}{2} (-2) = \\ &= -0,31(\text{В}) \end{aligned}$$

Семинар: примеры задач на использование уравнения Нернста



2. Рассчитать значение равновесного потенциала окислительно-восстановительной пары



при соотношении концентраций окисленной и восстановленной форм 10 к 1.

Стандартный ОВ потенциал системы равен -0,37 В.

$$E_{\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Ti}^{2+}]} =$$

$$-0,37 + \frac{0,059}{1} \lg 10 = -0,37 + 0,059 =$$

Семинар: примеры задач на использование уравнения Нернста



3. Рассчитать значение равновесного потенциала окислительно-восстановительной пары



при $\text{pH} = 2$, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 0,01 \text{ M}$.

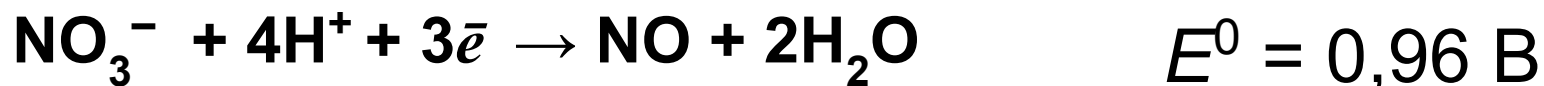
Стандартный ОВ потенциал системы равен $1,33 \text{ В}$.

$$E = E^o + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} =$$
$$1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[0,1][10^{-2}]^{14}}{[0,01]^2} = 1,33 + 0,01(-25) =$$

Семинар: как определить направление протекания реакции?



Пример 1



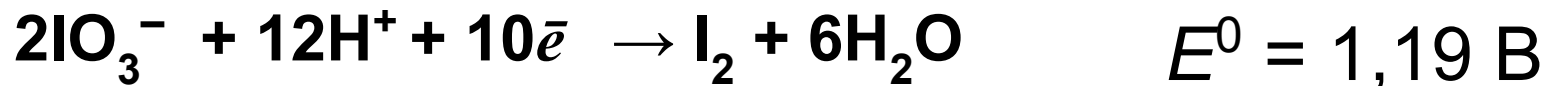
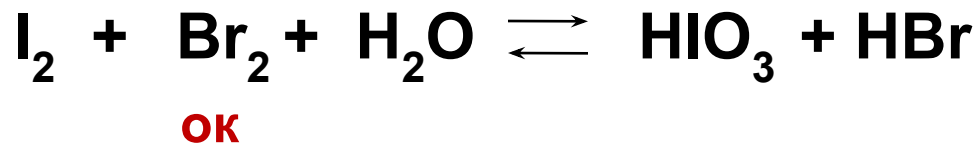
$$\Delta E^0 = E^0(\text{ок}) - E^0(\text{восст}) = 0,96 - 0,34 = 0,62 \text{ В}$$

Реакция протекает в заданном направлении

Семинар: как определить направление протекания реакции?



Пример 2



$$\Delta E^0 = E^0(\text{ок}) - E^0(\text{восст}) < 0$$

Реакция протекает в обратном направлении

Семинар: как определить полноту протекания реакции?



Полнота протекания ОВ реакции определяется разностью E_1 и E_2 :

$$\lg K = \frac{n_1 n_2 \Delta E}{0,059}$$

Реакция идет практически до конца, если степень превращения исходных веществ в продукты 99,9%.

При этом $\Delta E > 0,3$ В,

$$K \geq 10^7$$

Реальный (формальный) потенциал ОВ системы



Реальный (формальный) потенциал ОВ системы равен равновесному потенциалу при общих концентрациях окисленной и восстановленной форм 1 M и заданных концентрациях всех других веществ, присутствующих в системе.

Реальный потенциал с учетом ионной силы раствора



$$\begin{aligned} E_{ox/red} &= E^o_{ox/red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} = \\ &= E^o_{ox/red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{ox} c_{ox}}{\gamma_{red} c_{red}} \end{aligned}$$

$$E^{o'}_{ox/red} = E^o_{ox/red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}}$$

Например, для ОВ пары
 $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

$$I = 0 \quad E^0 = 0,77 \text{ В}$$

$$I = 0,01 \quad E^{0'} = 0,76 \text{ В}$$

$$I = 0,1 \quad E^{0'} = 0,74 \text{ В}$$

Реальный потенциал в системах, в которых участвуют H^+



Расчет реального потенциала на примере окислительно-восстановительной пары:



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

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

Реальный потенциал $E^{o'}$ ($[Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}] = 1 \text{ M}$):

$$E^{o'} = E^o + \frac{0,059}{6} \lg [H^+]^{14} = E^o - \frac{0,059 \cdot 14}{6} pH$$

Реальный потенциал в системах, в которых участвуют H^+



В общем случае:



$$E^{o'} = E_{\text{ox/red}}^0 - \frac{0,059}{n} \cdot m \cdot \text{pH}$$

Пример: найти $E^{o'}$ при $\text{pH}=1$ и $\text{pH}=3$ ОВ системы



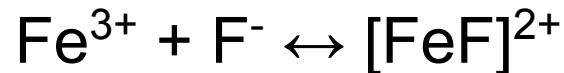
$$E^0(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ В}.$$

Реальный потенциал с учетом побочных реакций комплексообразования



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

Ион Fe^{3+} образует ряд комплексных соединений с ионом F^{-} :



$$\beta = \frac{[[FeF]^{2+}]}{[Fe^{3+}][F^{-}]} \quad \longrightarrow \quad [Fe^{3+}] = \frac{[[FeF]^{2+}]}{\beta[F^{-}]}$$

При $[FeF]^{2+} = [F^{-}] = 1 \text{ M}$ $[Fe^{3+}] = \frac{1}{\beta}$

$$E^{\circ'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{\beta}$$

С учетом побочных реакций комплексобразования в общем случае:



Если в комплекс связана окисленная форма:

$$E^{o'}_{Ox/Red} = E^o_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_{OxL}}$$

Если в комплекс связана восстановленная форма:

$$E^{o'}_{Ox/Red} = E^o_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \lg \beta_{RedL}$$

Если в комплекс связаны обе формы:

$$E^{o'}_{Ox/Red} = E^o_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\beta_{RedL}}{\beta_{OxL}}$$

Реальный потенциал с учетом побочных реакций осаждения

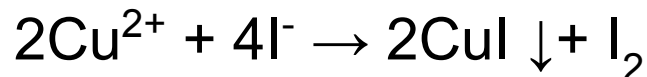


Как определить направление реакции между $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ и $\text{I}_2/2\text{I}^-$?

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ В} ; \quad E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В} ;$$

$$K_s(\text{CuI}) = 10^{-12}$$

На основе значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов можно заключить, что ионы Cu^+ должны окисляться I_2 . Однако на практике реакция идет в противоположном направлении:



Это связано с образованием малорастворимого соединения CuI , т.е. с протеканием побочной реакции осаждения. Поэтому для оценки окислительно-восстановительных свойств пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ необходимо рассчитать реальный потенциал.

Реальный потенциал с учетом побочных реакций осаждения



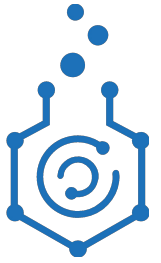
Равновесная концентрация ионов Cu^+ :

$K_s(CuI) = [Cu^+][I^-]$, отсюда $[Cu^+] = K_s/[I^-]$.

$$\begin{aligned} E_{Cu^{2+}/Cu^+} &= E^o_{Cu^{2+}/Cu^+} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = \\ &= E^o_{Cu^{2+}/Cu^+} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Cu^{2+}][I^-]}{K_s(CuI)} \end{aligned}$$

$$E^o'_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,16 + 0,059 \cdot 12 = 0,87 \text{ В}$$

Кривые ОВ титрования



Рассмотрим титрование $FeSO_4$ раствором $KMnO_4$ в кислой среде:



1. Нетитрованный раствор – потенциал не рассчитывают
2. Недотитрованный раствор – потенциал определяется парой титруемого вещества

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

Кривые ОВ титрования



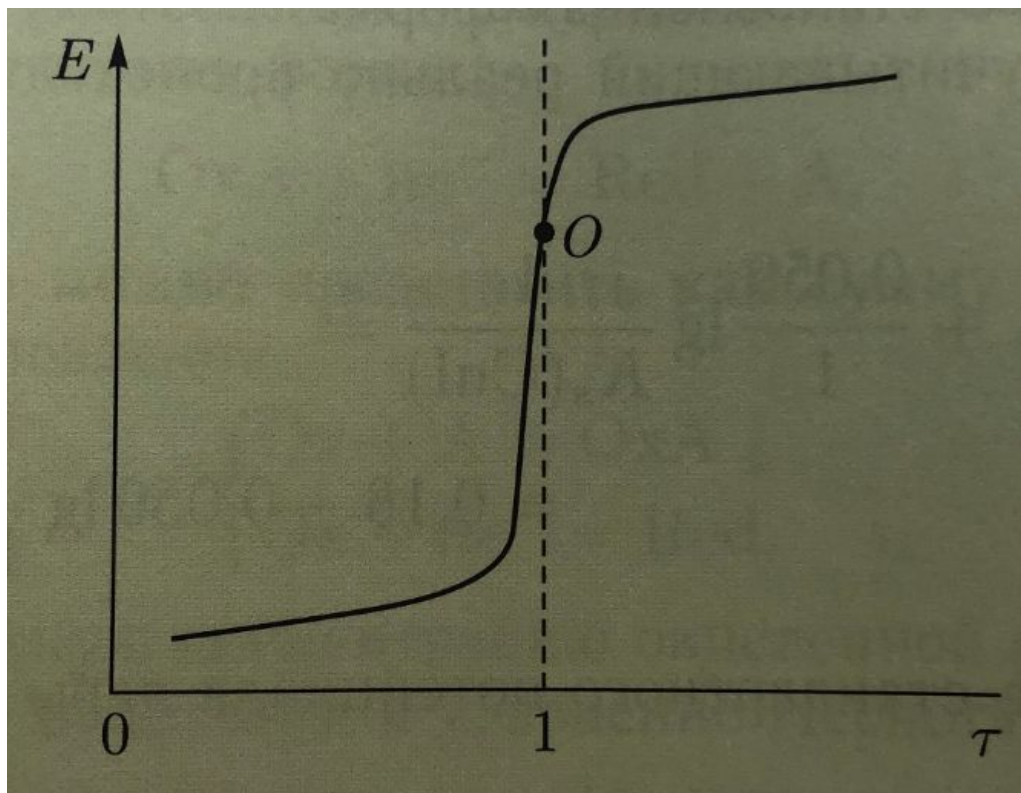
3. Оттитрованный раствор – потенциал в точке эквивалентности рассчитывают по формуле:

$$E = \frac{n_1 E_1^o + n_2 E_2^o}{n_1 + n_2}$$

4. Перетитрованный раствор – потенциал определяется парой титранта



Кривые ОВ титрования



Для рассмотренного примера ОВ титрования кривая титрования асимметрична: точка эквивалентности лежит выше середины скачка титрования.

Подготовка к КР 4

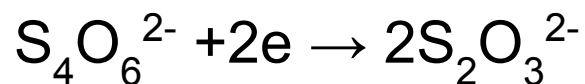
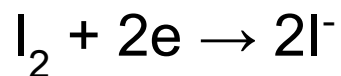
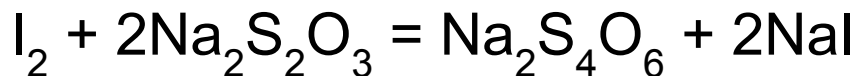
1. Напишите формулу для расчета окислительно-восстановительного потенциала в точке эквивалентности. Чему равно значение окислительно-восстановительного потенциала в точке эквивалентности при титровании 0,05 н. раствора I_2 0,05 н. раствором $Na_2S_2O_3$, если

$$E^0_{I_2/2I^-} = 0,54 \text{ В}, \quad \text{à} \quad E^0_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}} = 0,09 \text{ В}$$

Ответ подтвердите расчётом и запишите уравнения соответствующей химической реакции и полуреакций.

Решение:

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$



$$E = 0,315 \text{ В}$$

Подготовка к КР 4

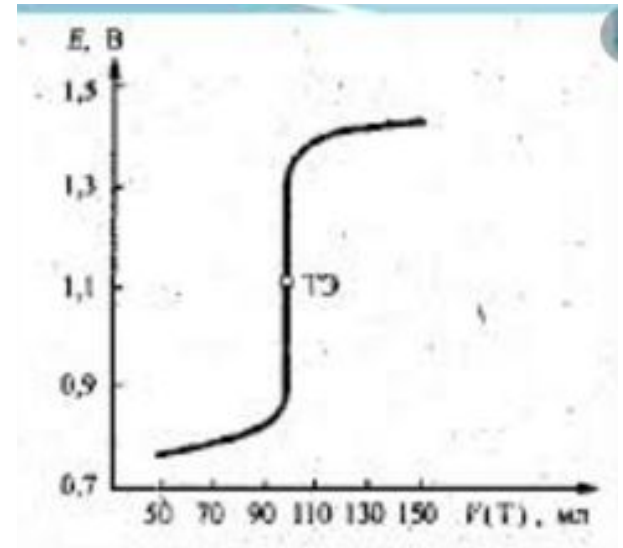
2. По какой формуле рассчитывают окислительно-восстановительный потенциал при титровании 0,1 н. раствора соли железа(II) 0,1 н. раствором сульфата церия (IV), после точки эквивалентности? Напишите уравнение химической реакции, изобразите ход кривой титрования.

$$1 \quad E = E_{\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}}^0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Ce}^{\text{IV}}]}{[\text{Ce}^{\text{III}}]}$$

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

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

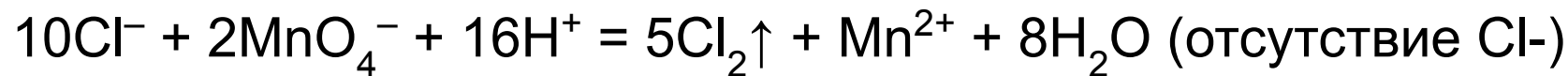
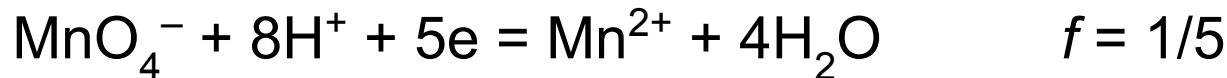
$$4 \quad E = \frac{1 \cdot E_{\text{Fe}^{\text{3+}}/\text{Fe}^{\text{2+}}}^0 + 1 \cdot E_{\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}}^0}{2}$$



В рассматриваемом случае кривая титрования симметрична.

Подготовка к КР 4

3. Сколько граммов перманганата калия нужно взять, чтобы приготовить 1 л раствора KMnO_4 с концентрацией приблизительно 0,1 моль-экв/л для титрования в кислой среде.

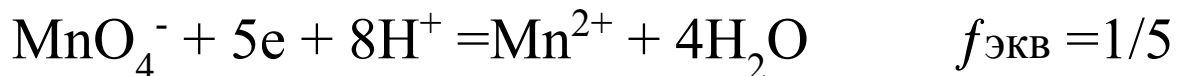


$$c(f_{\text{экв}}(A)) = \frac{m(A) \cdot 1000}{M(f_{\text{экв}}(A)) \cdot V}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = \frac{c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V \cdot M\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)}{1000} = \frac{0,1 \cdot 1000 \cdot 158/5}{1000} = 3,16$$

ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

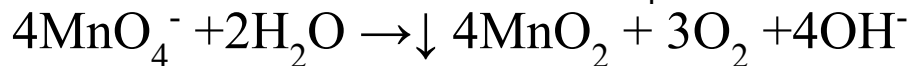
Стандартизация перманганата проводится по оксалат-ионам ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$):



Скорость реакции низка, поэтому раствор оксалат-ионов перед началом титрования нагревают до 70-80 °С.

По мере протекания реакции в системе накапливаются ионы Mn^{2+} , катализирующие реакцию, т.о. данная реакция - автокаталитическая.

В свежеприготовленном растворе перманганата возможны реакции, приводящие к уменьшению концентрации MnO_4^- :

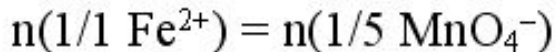
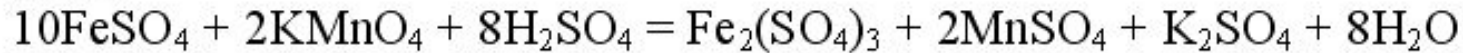


Поэтому раствор перманганата кипятят, а затем фильтруют для удаления MnO_2 .

Перманганатометрия – прямое титрование

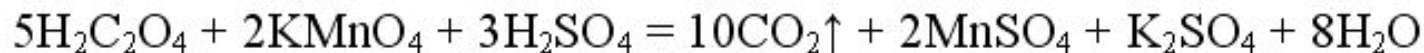
2. Определение восстановителей

1) Fe^{2+}

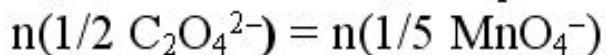


Присутствие H_3PO_4 в качестве лиганда, обесцвечивающего окраску солей ионов Fe^{3+}

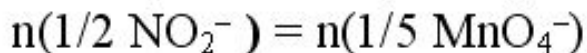
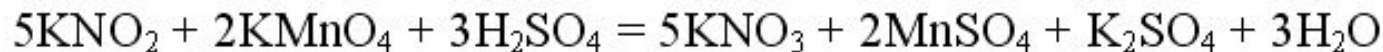
2) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$



$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2e = 2\text{CO}_2$ нагревание, реакция автокаталитическая

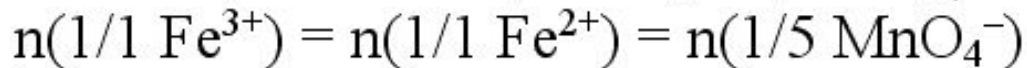
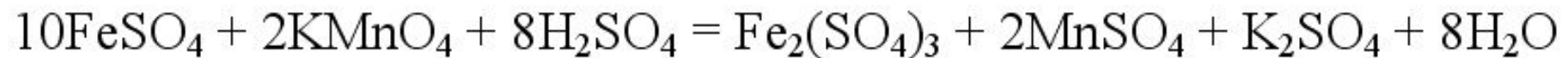
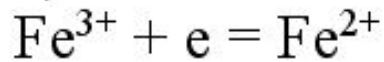


3) NO_2^-



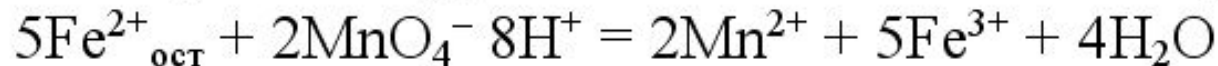
Перманганатометрия – определение окислителей

1) Fe^{3+}



|

2) MnO_4^- или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Окислительно-восстановительные индикаторы

Это вещества, обладающие ОВ свойствами, у которых окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску:



Уравнение Нернста для о-в индикаторов:

$$E(\text{IndOx}/\text{IndRed}) = E^0(\text{IndOx}/\text{IndRed}) + 0,059 \lg [\text{IndOx}]/[\text{IndRed}]$$

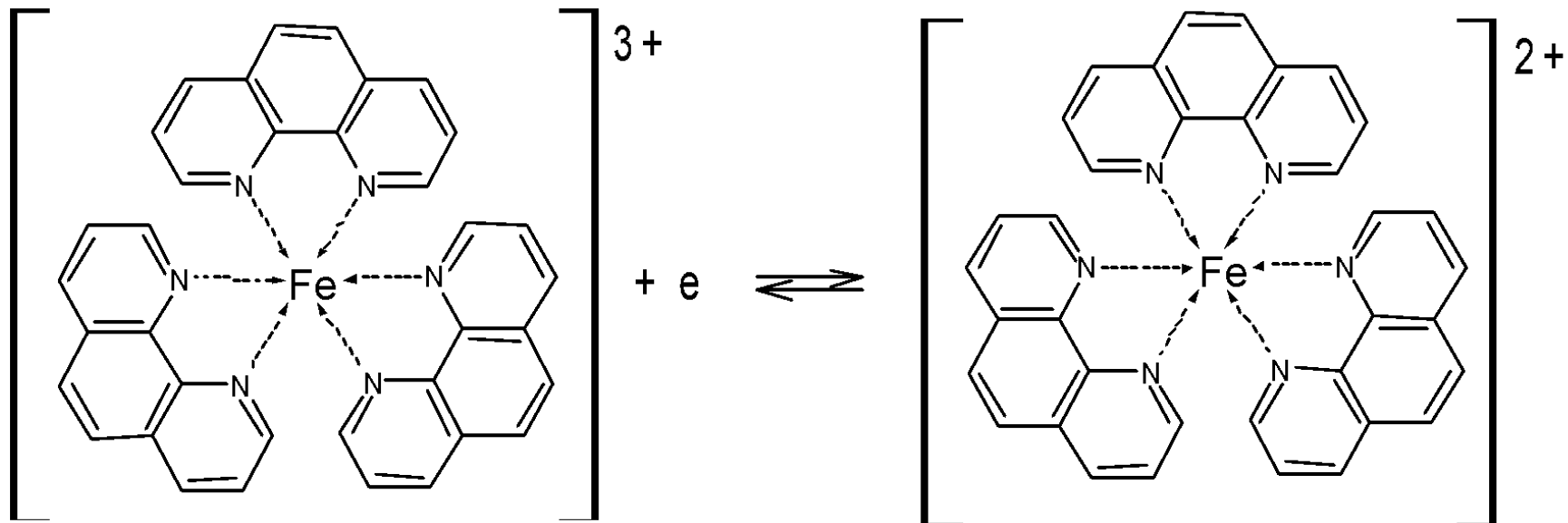
Считается, что переход окраски наблюдается в интервале соотношения окисленной и восстановленной форм индикатора от 0,1 до 10.

Интервал потенциалов перехода окраски о-в индикаторов рассчитывается по формуле:

$$\Delta E(\text{IndOx}/\text{IndRed}) = E^0(\text{IndOx}/\text{IndRed}) \pm 0,059/n$$

Окислительно-восстановительные индикаторы

Ферроин:



бледно-голубой

красный

$$E^0_{IndOx/IndRed} = 1,06 \text{ В}$$