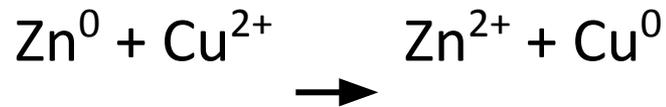




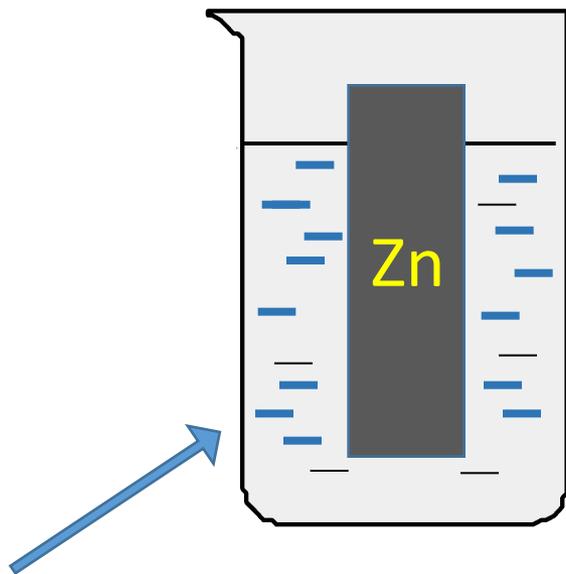
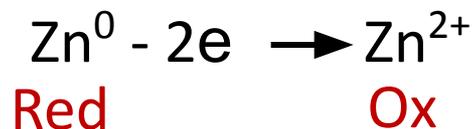
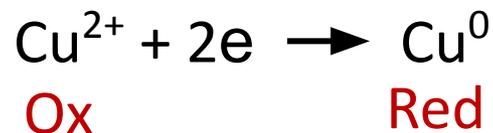
# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

# Окислительно-восстановительные процессы, окисленная и восстановленная формы



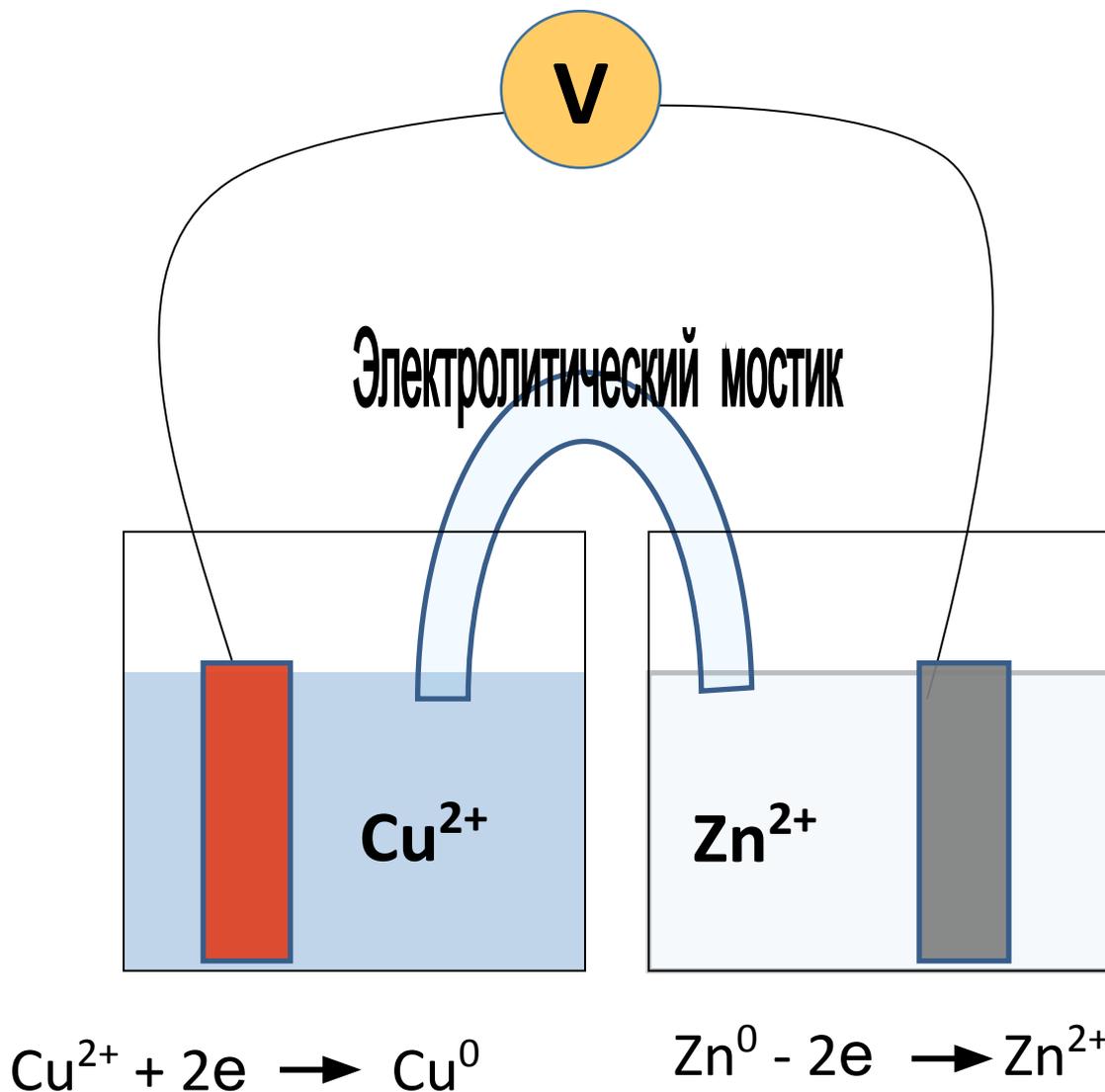
*В окислительно-восстановительной реакции участвуют две окислительно-восстановительные системы или редокс пары, в каждой из которых присутствуют окисленная и восстановленная формы:*



Раствор  $\text{CuSO}_4$

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

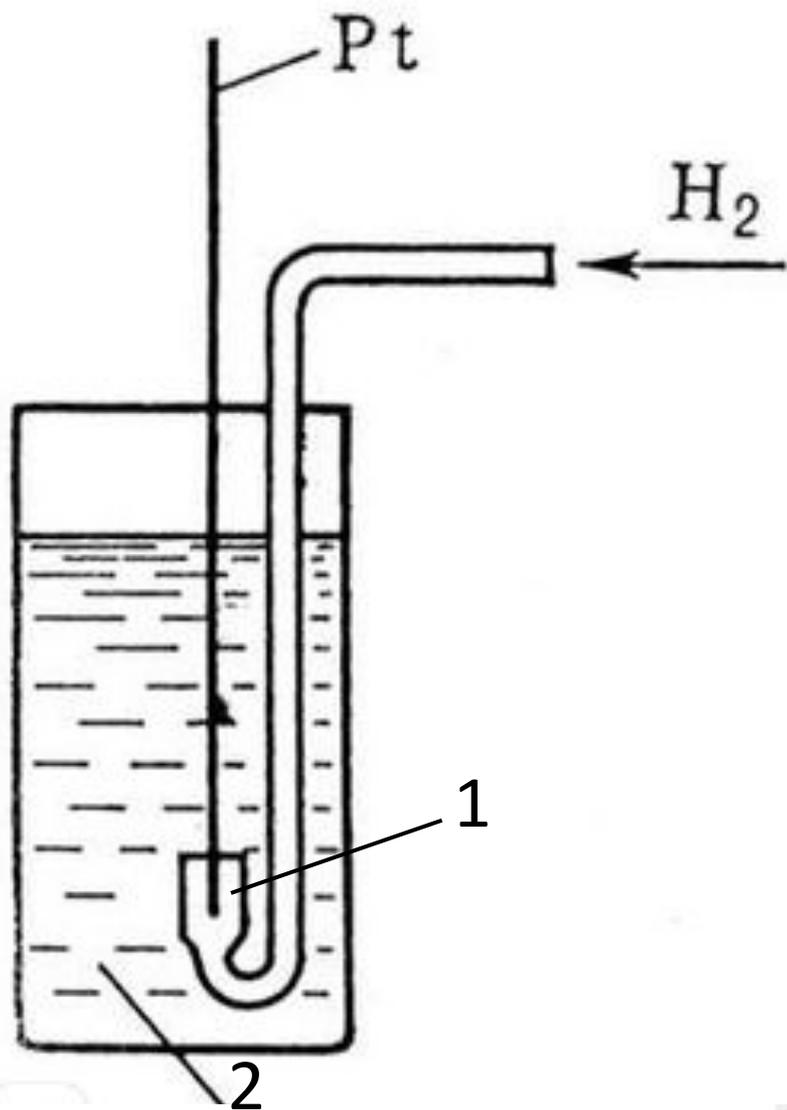


$$\Delta E^0 = 1,10 \text{ В}$$

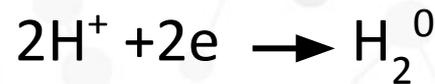
$$\lg K^0 \sim \Delta E^0$$

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.)

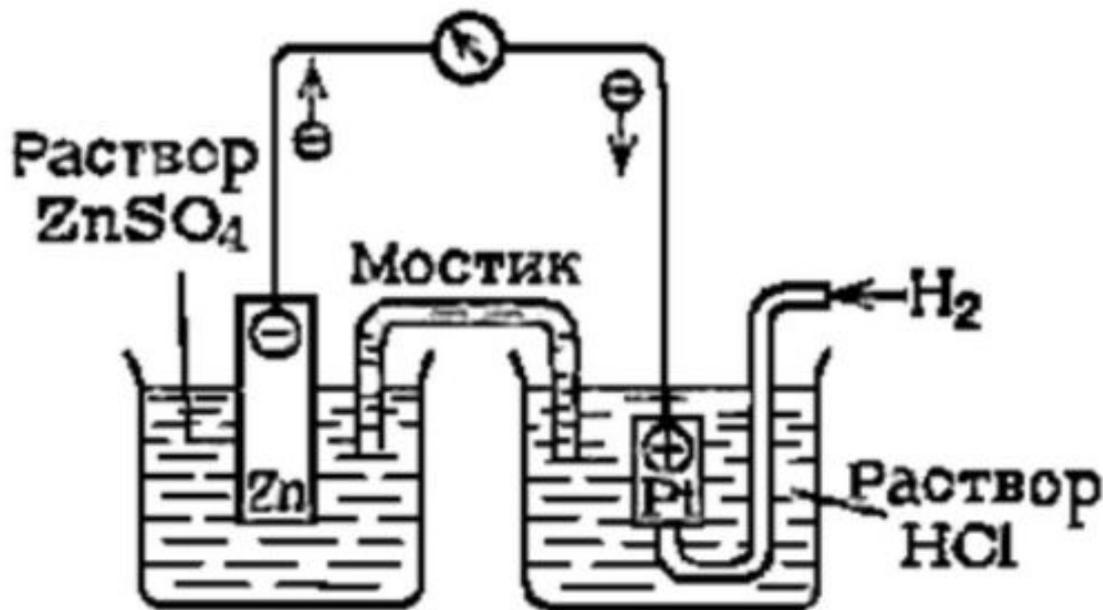


1 – платиновая пластинка,  
покрытая платиновой  
чернью  
2 – раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
 $a(\text{H}^+) = 1$  моль/л



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

# Стандартные ОВ потенциалы



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

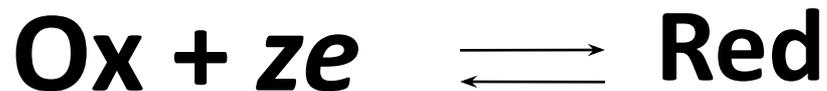
$E^0$  см. в  
таблицах,  
например  
«Аналитическая  
химия» под ред.  
Петрухина,  
приложение 3



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

$E^0$  - количественная характеристика

силы окислителя и восстановителя



Окисленная форма	Восстановленная форма	$E^0$ , В	Среда
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}$	+0,34	
$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}$	+0,96	кислая
$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2$	+0,81	кислая
$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}$	-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

ИЛ

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

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



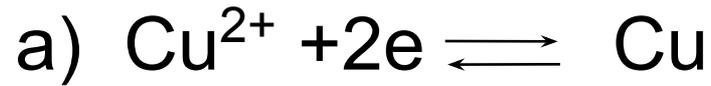
Для ОВ системы (полуреакции), выражаемой уравнением  $Ox + ne \rightleftharpoons Red$

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

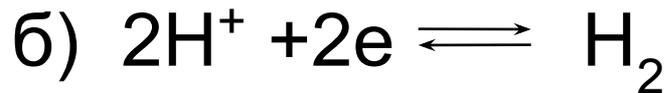
или

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

# 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*



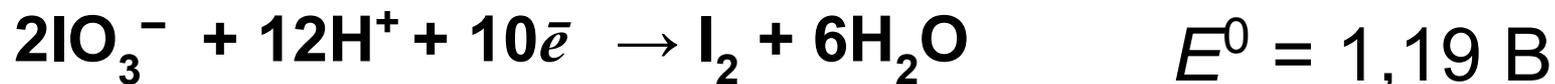
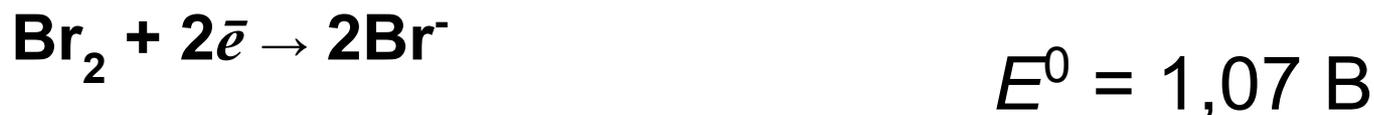
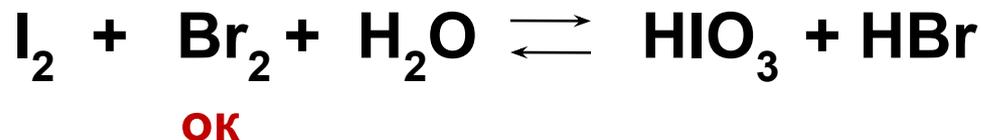
$$\Delta E^0 = E^0(\text{ок}) - E^0(\text{восст}) = 0,96 - 0,34 = 0,62 \text{ В}$$

*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  $1\text{ M}$  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*



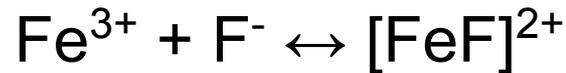
$$E^0(\text{MnO}_4^-, H^+ / \text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ В.}$$

# 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

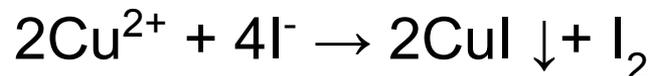


Как определить направление реакции между  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  и  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  ?

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

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

На основе значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов можно заключить, что ионы  $\text{Cu}^+$  должны окисляться  $\text{I}_2$ . Однако на практике реакция идет в противоположном направлении:



Это связано с образованием малорастворимого соединения  $\text{CuI}$ , 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



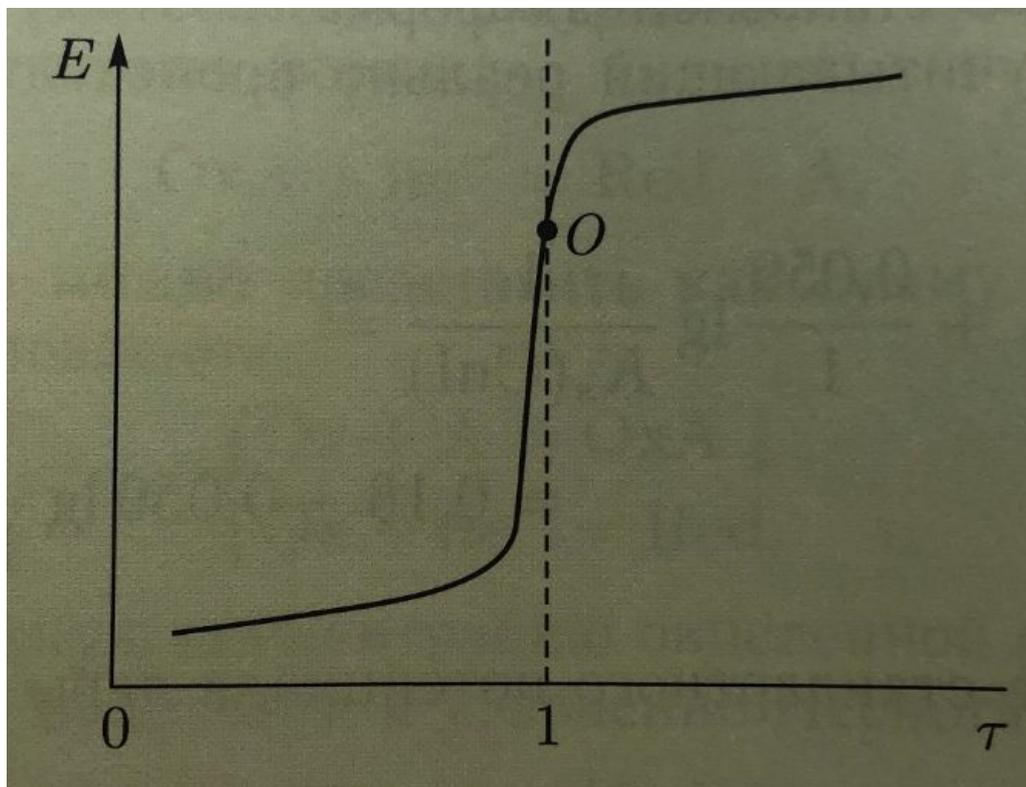
3. Оттитрованный раствор – потенциал в точке эквивалентности рассчитывают по формуле:

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

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

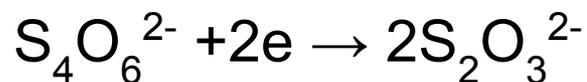
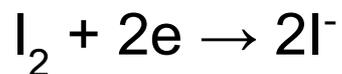
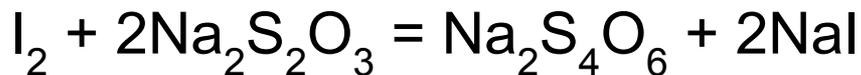
1. Напишите формулу для расчета окислительно-восстановительного потенциала в точке эквивалентности. Чему равно значение окислительно-восстановительного потенциала в точке эквивалентности при титровании 0,05 н. раствора  $I_2$  0,05 н. раствором  $Na_2S_2O_3$ , если

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

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

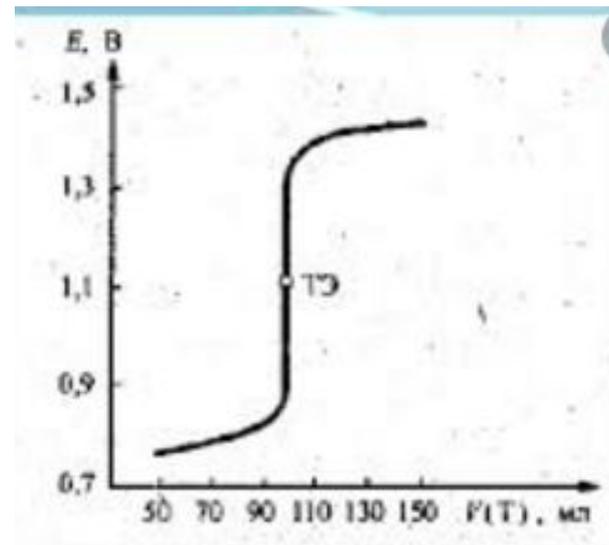
2. По какой формуле рассчитывают окислительно-восстановительный потенциал при титровании 0,1 н. раствора соли железа(II) 0,1 н. раствором сульфата церия (IV), после точки эквивалентности? Напишите уравнение химической реакции, изобразите ход кривой титрования.

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

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

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

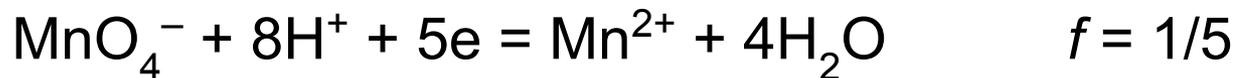
$$4 \quad E = \frac{1 \cdot E_{\text{Fe}^{\text{3+}}/\text{Fe}^{\text{2+}}}^0 + 1 \cdot E_{\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}}^0}{2}$$



В рассматриваемом случае кривая титрования симметрична.

# Подготовка к КР 4

3. Сколько граммов перманганата калия нужно взять, чтобы приготовить 1 л раствора  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией приблизительно 0,1 моль-экв/л для титрования в кислой среде.

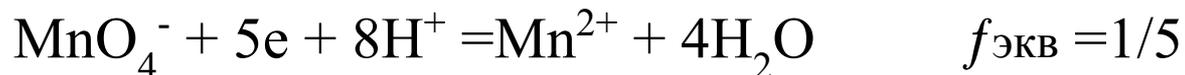


$$c(f_{\text{экв}}(A)) = \frac{m(A) \cdot 1000}{M(f_{\text{экв}}(A)) \cdot V}$$

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

# 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  $\text{Mn}^{2+}$ , катализирующие реакцию, т.о. данная реакция - автокаталитическая.

В свежеприготовленном растворе перманганата возможны реакции, приводящие к уменьшению концентрации  $\text{MnO}_4^-$ :

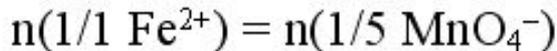
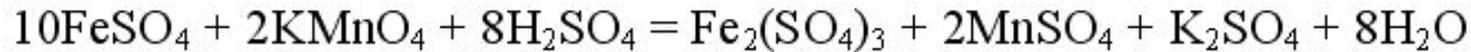


Поэтому раствор перманганата кипятят, а затем фильтруют для удаления  $\text{MnO}_2$ .

# Перманганатометрия – прямое титрование

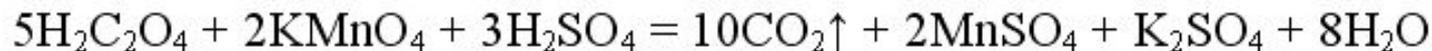
## 2. Определение восстановителей

### 1) $\text{Fe}^{2+}$

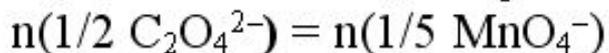


Присутствие  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в качестве лиганда, обесцвечивающего окраску солей ионов  $\text{Fe}^{3+}$

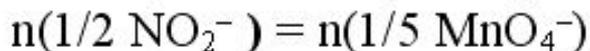
### 2) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$



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

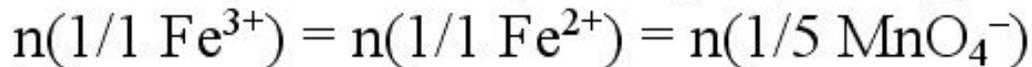
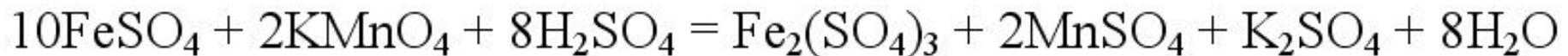
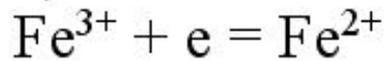


### 3) $\text{NO}_2^-$

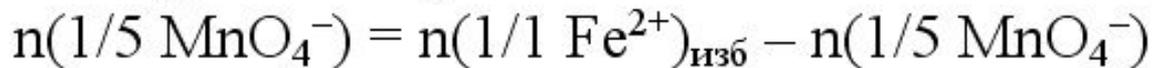
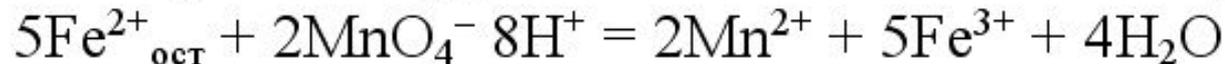


# Перманганатометрия – определение окислителей

1)  $\text{Fe}^{3+}$



2)  $\text{MnO}_4^-$  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:

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

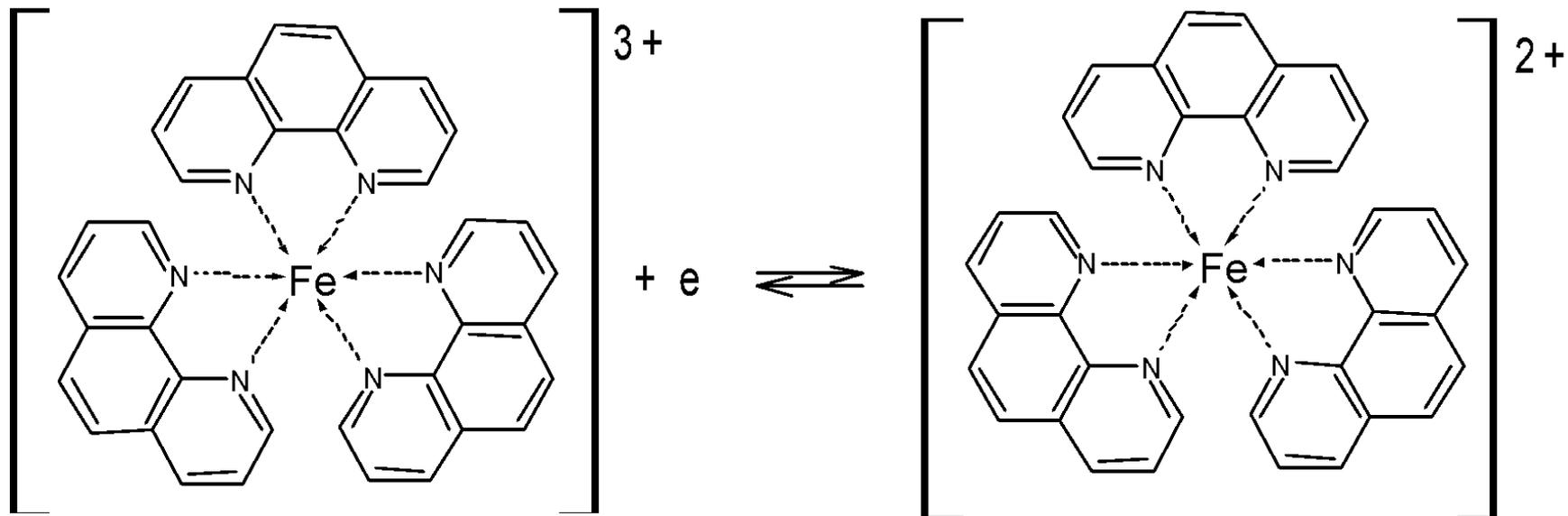
Считается, что переход окраски наблюдается в интервале соотношения окисленной и восстановленной форм индикатора от 0,1 до 10.

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

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