

Лекция 23
Метод окислительно-
восстановительного титрования



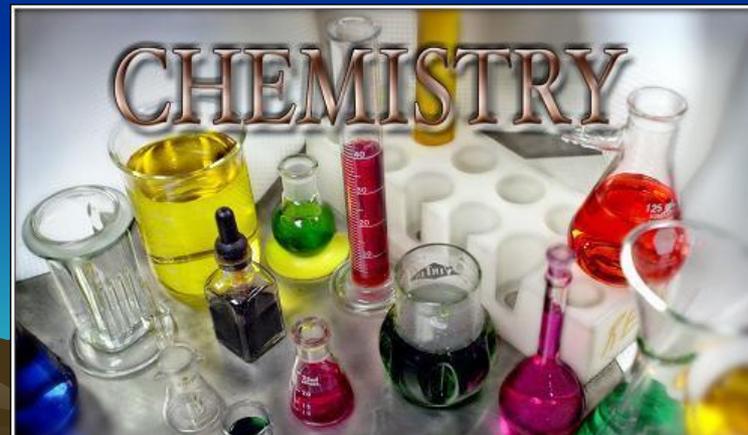
ПЛАН:

1. Сущность и классификация методов ОВ титрования.
2. Условия проведения ОВ титрования.
3. Способы (приемы) ОВ титрования.
4. Индикаторы ОВ титрования.
5. Кривые ОВ титрования.



1. Сущность и классификация методов ОВ титрования.

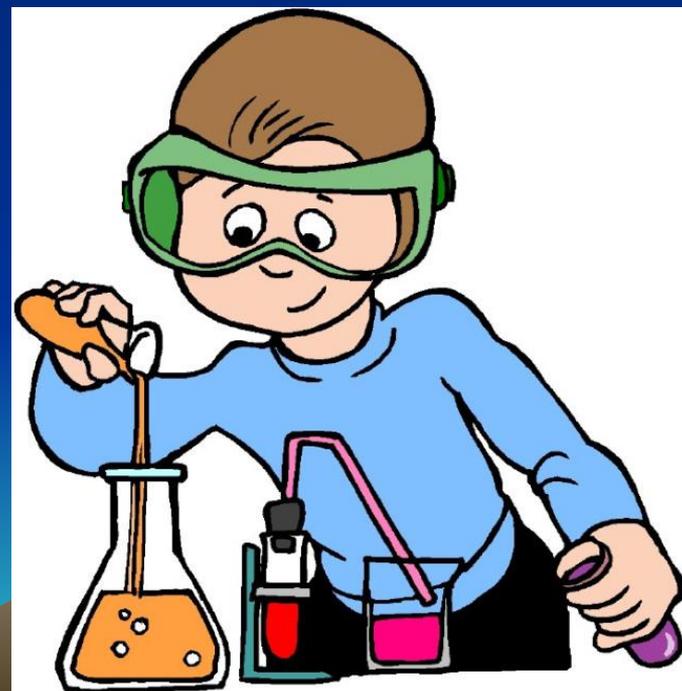
- Методы *окислительно-восстановительного титрования*, или *редокс-методы*, основаны на использовании реакций с переносом электронов - окислительно-восстановительных (ОВ) реакций. Окислительно-восстановительное титрование, или *редоксметрия*, это титрование, сопровождаемое переходом одного или большего числа электронов от иона-донора или молекулы (восстановителя) Red_1 к акцептору (окислителю) Ox_2 :
- $\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 = \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$



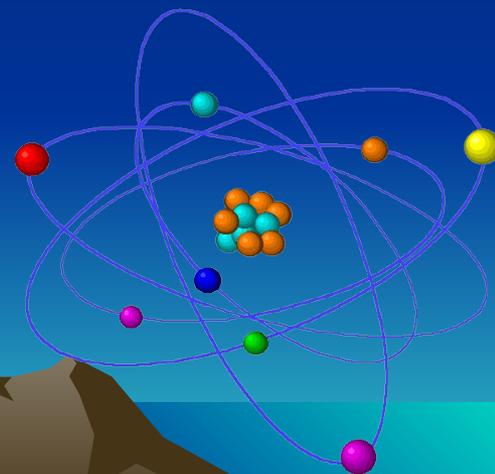
Восстановленная форма одного вещества Red_1 , отдавая электроны, переходит в окисленную форму Ox_1 , того же вещества. Обе эти формы образуют одну редокс-пару



Окисленная форма Ox_2 второго вещества, участвующего в ОВ реакции, принимая электроны, переходит в восстановленную форму Red_2 того же вещества. Обе эти формы также образуют редокс-пару



Чем выше ОВ потенциал редокс-пары $Ox_2 | Red_2$, окисленная форма которой играет роль окислителя в данной реакции, тем большее число восстановителей Red_1 можно оттитровать и определить с помощью данного окислителя Ox_2 . Поэтому в редоксметрии в качестве титрантов чаще всего применяют окислители, стандартные ОВ потенциалы редокс-пар которых имеют как можно более высокие значения, например (при комнатной температуре):





Напротив, если определяемые вещества - окислители Ox_2 то для их титрования

целесообразно применять

восстановители, стандартный ОВ редокс-

пар которых имеет по возможности

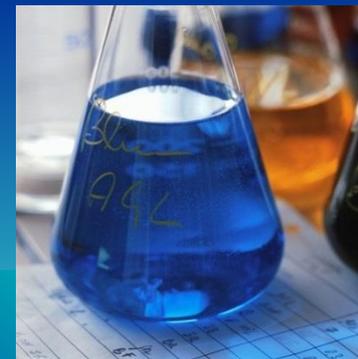
минимальное значение, например



Редокс-методы - важнейшие

фармакопейные методы количественного

анализа.



Классификация методов ОВ титрования

Классификация по характеру титранта.

- 1) *оксидиметрия* - методы определения восстановителей с применением титранта-окислителя;
- 2) *редуктометрия* - методы определения окислителей с применением титранта-восстановителя.



Классификация по природе реагента, взаимодействующего с определяемым веществом

- *броматометрия (бромат калия $KBrO_3$),*
- *бромометрия (бром Br_2),*
- *дихроматометрия (дихромат калия $K_2Cr_2O_7$),*
- *иодатометрия (иодат калия KIO_3),*
- *иодиметрия (иод I_2),*
- *иодометрия (иодид калия KI , тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$),*
- *нитритометрия (нитрит натрия $NaNO_2$),*
- *перманганатометрия, (перманганат калия $KMnO_4$),*
- *хлориодиметрия (хлорид иода ICl),*
- *цериметрия (сульфат церия (IV)).*

2. Условия проведения окислительно-восстановительного титрования

1). **Реакции должны протекать практически до конца.** ОВ реакция идет тем полнее, чем больше константа равновесия K , которая определяется соотношением

$$\lg K = n(E_1^0 - E_2^0)/0,059$$

при комнатной температуре, где E_1^0 и E_2^0 - соответственно стандартные ОВ потенциалы редокс-пар, участвующих в данной ОВ реакции, n число электронов, отдаваемых восстановителем окислителю. Следовательно, чем больше разность $\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0$, тем выше константа равновесия, тем полнее протекает реакция. Для реакций типа



при $n = 1$ и $K \geq 10^8$ (при таком значении K реакция протекает не менее чем на 99,99%) получаем для ΔE^0 :

$$\bullet \Delta E^0 \geq 0,059 \lg 10^8 \geq 0,47\text{В.}$$

В качестве примера рассмотрим реакцию окисления иона Fe^{2+} перманганатом калия и вычислим константу равновесия этой реакции:



Подставим эти величины в уравнение, получим:

$$\lg K = n(E_1^0 - E_2^0)/0,059 = 5(1,51 - 0,77)/0,059 = 63,8$$

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}][\text{H}^+]^8} = 10^{63,8}$$

Из полученных результатов следует два вывода:

- состояние равновесия наступит при $K = 10^{63,8}$;
- большая величина константы равновесия говорит о том, что реакция полностью протекает слева направо.

Следовательно, чем выше числовое значение константы редокс-реакции, тем полнее реакция протекает до конца и тем больше разность нормальных редокс-потенциалов обеих пар.

2. Реакция должна протекать достаточно быстро, чтобы равновесие, при котором реальные ОВ потенциалы обеих редокс-пар равны, устанавливалось практически мгновенно. Обычно ОВ титрование проводят при комнатной температуре. Однако в случае медленно протекающих ОВ реакций растворы иногда нагревают, чтобы ускорить ход реакции. Так, реакция окисления сурьмы (III) бромат-ионами в кислой среде при комнатной температуре идет медленно. Однако при 70-80⁰С она протекает достаточно быстро и становится пригодной для броматометрического определения сурьмы.

Для ускорения достижения равновесия применяют также гомогенные катализаторы.

Например, в реакции



Стандартные ОВ потенциалы редокс-пар, участвующих в реакции, равны при комнатной температуре $E^0(\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ В}$, $E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4 | \text{HAsO}_2) = 0,56 \text{ В}$. Отсюда для константы равновесия этой реакции получаем ($n = 2$)
 $\lg K = (1,44 - 0,56)/0,059 \approx 30$; $K \approx 10^{30}$.

3. Реакция должна протекать стехиометрически, побочные процессы должны быть исключены.

4. Конечная точка титрования должна определяться точно и однозначно либо с индикаторами, либо без индикаторов.



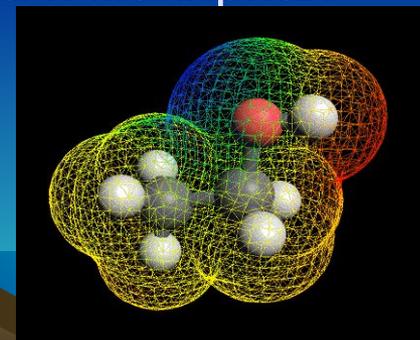
3. Виды окислительно-восстановительного титрования

В ОВ титровании, как и в кислотно-основном титровании, применяют прямое, обратное и заместительное титрование.

В расчетах результатов ОВ титрования молярную массу эквивалента реагирующего вещества А (окислителя или восстановителя) $M(1/zA)$ и молярную концентрацию эквивалента $c(1/zA)$ вычисляют, исходя из того, что в ОВ реакции величина z равна числу электронов n , принимающих участие в реакции, Т.е. разности степеней окисления окисленной и восстановленной форм данного вещества А:

$$M(1/zA) = M(A)/z; c(1/zA) = zc(A),$$

где $M(A)$ и $c(A)$ - соответственно молярная масса и молярная концентрация вещества А.



Прямое ОВ титрование проводят тогда, когда ОВ реакция удовлетворяет требованиям, перечисленным выше.

Например, определение железа(II) прямым перманганатометрическим титрованием ведут по схеме

$$5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$$

Аликвоту анализируемого раствора, содержащего железо(II), титруют стандартным раствором перманганата калия.

Полуреакции:



В ОВ реакции участвуют 5 электронов.

В соответствии с законом эквивалентов $n(\text{Fe}^{2+}) = n(1/5 \text{MnO}_4^-)$. Количество эквивалентов можно, как обычно, представить в виде произведения молярной концентрации эквивалента на объем соответствующего раствора:

$$c(\text{Fe}^{2+})V(\text{Fe}^{2+}) = c(1/5 \text{MnO}_4^-)V(\text{MnO}_4^-),$$
$$c(\text{Fe}^{2+}) = c(1/5 \text{MnO}_4^-)V(\text{MnO}_4^-) / V(\text{Fe}^{2+}).$$

Обратное ОВ титрование

- проводят тогда, когда применение прямого титрования нецелесообразно по тем или иным причинам.
- К аликвоте анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент X , прибавляют точно известное количество вещества A , взятого в избытке по сравнению с его стехиометрическим количеством, и выдерживают раствор некоторое время для обеспечения полноты протекания реакции между X и A . Непрореагировавший избыток вещества A оттитровывают стандартным раствором титранта T .



Так, например, при иодиметрическом определении сульфид-иона к аликвоте анализируемого раствора, содержащего сульфид-ионы, прибавляют в избытке точно известное количество раствора иода. Протекает реакция



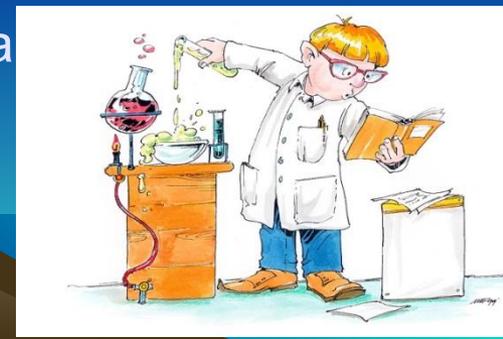
Непрореагировавший избыток йода оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:



Расчеты проводят, исходя из закона эквивалентов с учетом полуреакций:



В последней полуреакции два тиосульфат-иона отдают вместе два электрона, поэтому для одного тиосульфат-иона $z = n/2 = 2/2 = 1$.



$$n(1/2I_2) = n(1/2S^{2-}) + n(Na_2S_2O_3),$$

$$c(1/2S^{2-})V(S^{2-}) = c(1/2I_2)V(I_2) - (Na_2S_2O_3)V(Na_2S_2O_3),$$

$$c(1/2S^{2-}) = [c(1/2I_2)V(I_2) - c(Na_2S_2O_3)V(Na_2S_2O_3)] / V(S^{2-}),$$

$$m = c(1/2S^{2-}) M(1/2S^{2-}) V,$$

где V - общий объем исходного анализируемого раствора.



Заместительное ОВ титрование

применяют для определения веществ как вступающих, так и не вступающих в ОВ реакции.

Так, при йодометрическом определении пероксида водорода к аликвоте анализируемого раствора, содержащего определяемый пероксид водорода в сернокислой среде, прибавляют избыточное, по сравнению со стехиометрическим количество иодида калия. При этом протекает реакция с образованием иода:



Выделившийся иод (заместитель) в количестве, эквивалентном количеству пероксида водорода в аликвоте, оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:



Расчеты проводят так же, как и при прямом титровании, исходя из закона эквивалентов, с учетом того, что молекула пероксида водорода принимает два электрона ($z = n = 2$); два иодид-иона теряют вместе два электрона, переходя в молекулу иода I_2 ($z = n = 2$); для тиосульфат-иона, как уже отмечалось выше, $z = 1$.

Методом заместительного ОВ титрования можно определять карбонаты, хотя они и не обладают ОВ свойствами.

4. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования

Классификация индикаторов ОВ титрования.

В ОВ титровании роль индикатора может играть либо сам реагент, участвующий в ОВ реакции, либо специально вводимый индикатор. В соответствии с этим индикаторы, применяемые в редоксметрии, можно классифицировать следующим образом.

- 1. Индикатор - реагент, участвующий в ОВ реакции (KMnO_4).*

2. Индикатор - вещество, вступающее в специфическое взаимодействие с окислителем или восстановителем (участвующими в ОВ реакции) с образованием окрашенных соединений (например, свежеприготовленный раствор крахмала, который в присутствии йода окрашивается в синий цвет).

3. Индикатор - вещество, которое при определенном потенциале раствора окисляется или восстанавливается с изменением окраски (окислительно-восстановительные индикаторы). редокс-индикаторами. или окислительно-восстановительными индикаторами.



Окислительно-восстановительные или редокс-индикаторы - это индикаторы, способные окисляться или восстанавливаться с изменением окраски в ТЭ или вблизи ее.

4. Обратимые редокс-индикаторы.

Окисленная и восстановленная формы индикатора имеют различную окраску.



Изменение цвета обратимого индикатора происходит при определенном значении потенциала раствора.

Полуреакцию, соответствующую изменению окраски редокс-индикатора, можно представить в виде



где Ind_{ox} и Ind_{red} - соответственно окисленная и восстановленная формы индикатора.

ОВ потенциал E редокс-пары $\text{Ind}_{\text{ox}} \mid \text{Ind}_{\text{red}}$

описывается уравнением Нернста, которое для

комнатной температуры можно представить в виде

$$E = E^0 + (0,059/n) \lg([\text{Ind}_{\text{ox}}]/[\text{Ind}_{\text{red}}]),$$

где E^0 - стандартный ОВ потенциал данной редокс-пары.

Окраска индикатора изменяется в пределах изменения потенциала раствора от $E^0 + 0,059/n$ В до $E^0 - 0,059/n$ В. Наиболее резкое изменение окраски наблюдается при равенстве концентраций обеих форм, т.е. при значении потенциала раствора, равного

$$E = E^0 \pm (0,059/n) \lg 1 = E^0$$

5. Необратимые ОВ индикаторы.

К индикаторам этой группы относятся метиловый оранжевый, метиловый красный, нейтральный красный. При потенциале раствора, равном потенциалу в ТЭ, они необратимо окисляются, вследствие чего исчезает присущая им окраска раствора.

5. Кривые окислительно-восстановительного титрования

Кривая ОВ титрования - это графическое представление изменения потенциала раствора в зависимости от объема прибавленного титранта. Обычно кривые ОВ титрования строят в координатах $E-V(T)$, где E равновесный ОВ потенциал раствора в данный момент титрования, $V(T)$ - объем прибавленного титранта, или же в координатах $E-f$, где f - степень оттитрованности раствора, (т.к. ОВ потенциалы зависят от концентраций окисленной и восстановленной форм реагентов, участвующих в ОВ реакции).

Наибольшее изменение потенциала раствора наблюдается в ТЭ и вблизи ее, так как в этой области происходит самое большое изменение отношения концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пар. Поэтому именно в этой области и обнаруживается скачок на кривой ОВ титрования.

- Расчетные (теоретические) кривые ОВ титрования строят для того, чтобы определить скачок титрования с целью подбора соответствующего редокс-индикатора, потенциал изменения, окраски которого попадал бы внутрь скачка на кривой ОВ титрования. Если же при титровании не используется редокс-индикатор, как, например, в перманганатометрии, то построение кривой титрования не имеет практического значения и представляет лишь теоретический интерес.



В процессе титрования методами редоксиометрии концентрации исходных и конечных продуктов непрерывно меняется, а в связи с этим и изменяется величина редокс-потенциалов раствора. В примере



В каждый определенный момент титрования в растворе будут существовать две редокс-пары: $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$, и для расчета величин редокс-потенциалов E

будем иметь:

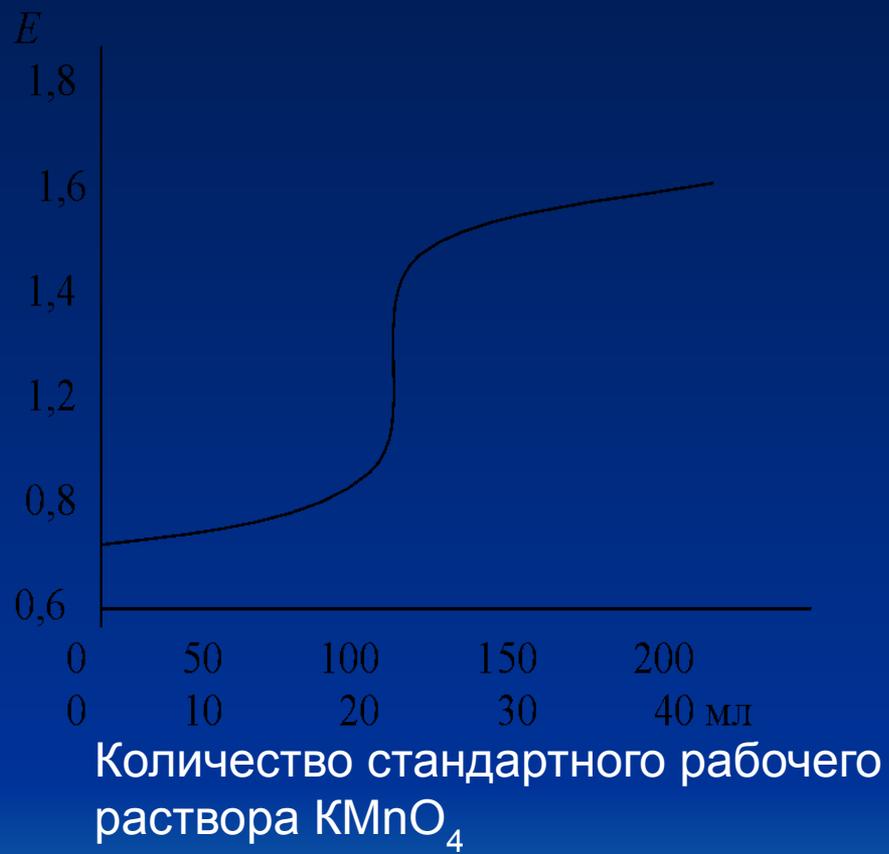
$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

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

Для построения кривой титрования необходимо по оси ординат отложить величины редокс-потенциала $E(V)$, а по оси абсцисс - количество миллилитров 0,1 н. раствора перманганата калия и раствора сульфата железа (II). Если в растворе имеется большое количество сульфата железа (II), то прибавление раствора перманганата калия мало меняет его концентрацию. При достижении точки эквивалентности концентрация сульфата железа (II) изменится скачком, а следовательно, также изменится и величина потенциала E .

Величина потенциала может быть вычислена по уравнению Нернста.





В начале процесса потенциал E будет примерно равен 0,7 В. По мере прибавления раствора перманганата калия концентрация ионов Fe^{2+} уменьшается, а концентрация ионов Fe^{3+} увеличивается, а следовательно, потенциал E будет возрастать. До самой точки эквивалентности изменение невелико и только к концу титрования увеличится на 0,520 В и достигнет 1,220 В.



Факторы, влияющие на скачок кривой ОВ титрования.

1. Концентрация окисленной и восстановленной форм редокс-пар;
2. рН среды;
3. Температура;
4. Присутствие посторонних веществ;
5. Ионная сила раствора;
6. Процессы комплексообразования.

Потенциал раствора в ТЭ зависит в основном от стандартных ОВ потенциалов редокс-пар, в меньшей мере - от рН раствора и концентраций реагентов.

