

# **ЛЕКЦИЯ 7**

## **Метод ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ**



# Равновесия в окислительно-восстановительных реакциях

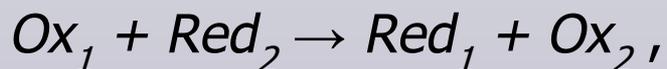
Окислительно-восстановительные реакции – реакции, протекающие с передачей электронов и сопровождающиеся изменением степеней окисления реагирующих веществ:

$Ox_1 + z_1 e^- \rightarrow Red_1$  – реакция восстановления;

$Red_2 - z_2 e^- \rightarrow Ox_2$  – реакция окисления.

Данные реакции называются полуреакциями. Окисленная и восстановленная форма вещества составляют сопряженную окислительно-восстановительную пару (ОВ-пару).

Полуреакции окисления и восстановления не существуют друг без друга. Реально протекает суммарная окислительно-восстановительная реакция:



в которой число отдаваемых электронов в одной полуреакции должно быть равно числу электронов, принимаемых в другой полуреакции.

Количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств каждой ОВ-пары является величина стандартного (нормального) окислительно-восстановительного потенциала –  $E^0$

Табл. 7.1 - **Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых ОВ-пар**

ОВ-пара	$E^0$ , В
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,87
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,77
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$	0,34
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,0
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0$	- 0,44
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0$	- 0,76

При сравнении свойств двух ОВ-пар следует помнить, что чем выше стандартный редокс-потенциал ( $E^0$ ), тем сильнее проявляются окислительные свойства. Чем меньше  $E^0$ , тем сильнее выражены восстановительные свойства. Сравнение стандартных редокс-потенциалов двух ОВ-пар позволяет сделать вывод о направлении химической реакции, которая будет протекать с образованием более слабых форм окислителя и восстановителя.

Табулированные в справочниках значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов измерены экспериментально или получены путем теоретических расчетов.

Для измерения потенциала в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы, помещают электрод из химически индифферентного электропроводящего материала (наиболее часто используют электрод из платины). Поскольку потенциал одного электрода измерить невозможно, то собирают гальванический элемент из пары электродов, чтобы измерить ЭДС или разность потенциалов между ними.

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_1 - E_2 = E_{\text{сп.}} - E_x$$

В качестве электрода, с которым сравнивают потенциал измеряемого электрода ( $E_x$ ), используют нормальный (стандартный) водородный электрод, потенциал которого ( $E_{cp.}$ ) является величиной постоянной и условно принят за ноль.  $E^0(2H^+/H_2) = 0$  В (вольт).

На границе раздела фаз водородного электрода устанавливается равновесие:

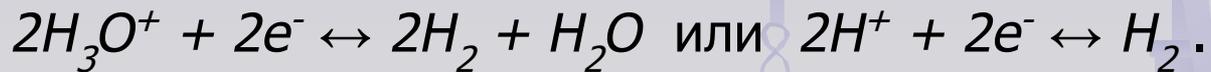
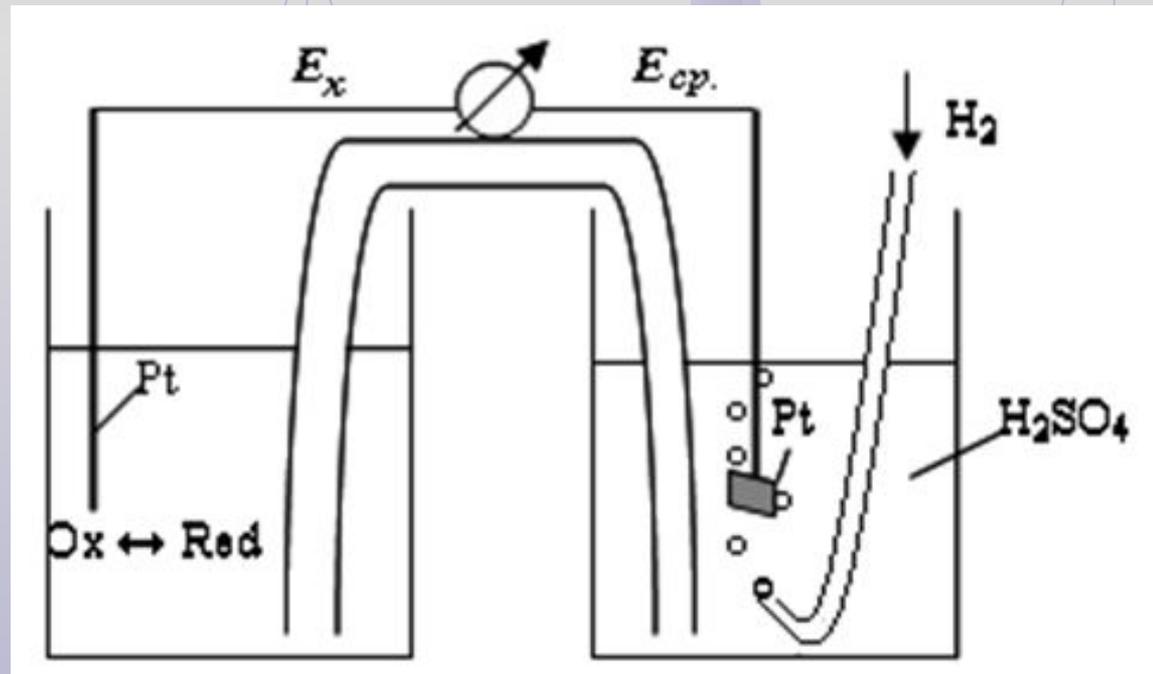


Схема гальванической цепи для измерения окислительно-восстановительного потенциала системы с использованием нормального водородного электрода



Формальный окислительно-восстановительный потенциал системы зависит от стандартного потенциала, соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм вещества и температуры раствора. Эта взаимосвязь описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0_{Ox/Red} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (1)$$

где  $E^0_{Ox/Red}$  – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В;

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

$T$  – абсолютная температура, К;

$z$  – число электронов, участвующих в полуреакции;

$F$  – число Фарадея (96500 Кл);

$a_{Ox}$ ,  $a_{Red}$  – активная концентрация окисленной ( $Ox$ ) и восстановленной ( $Red$ ) форм

$$E = E^0_{Ox/Red} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (2)$$

На величину формального окислительно-восстановительного потенциала могут оказывать влияние также кислотность среды ( $pH$  раствора) и присутствие в растворе реагентов-осадителей или комплексообразующих веществ, способных образовывать малорастворимые соединения или прочные комплексы с окисленной или восстановленной формами.

В качестве примера рассмотрим влияние  $pH$  на величину потенциала пары  $MnO_4^-/Mn^{2+}$ :



Поскольку в данной полуреакции принимают участие 8 протонов, то уравнение Нернста следует записать в виде:

$$E = E^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

При  $pH = 1$  ( $[H^+] = 10^{-1}$  моль/л) и  $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$   $E = 1,42$  В;

при  $pH = 4$  ( $[H^+] = 10^{-4}$  моль/л) и  $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$   $E = 1,13$  В;

при концентрации  $[H^+] = 1$  моль/л и  $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$   $E = 1,51$  В.

Влияние веществ – осадителей на окислительно-восстановительный потенциал системы можно проиллюстрировать на примере пары  $Cu^{2+}/Cu^+$ , формальный потенциал которой можно представить в виде:

$$E = E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \quad (3)$$

при  $[Cu^{2+}] = [Cu^+] = 0,1$  моль/л  $E = 0,15$  В.

При добавлении в раствор йодид-ионов происходит образование малорастворимого соединения  $CuI$ , поэтому

$$[Cu^+] = \frac{K_s (CuI)}{[I^-]} \quad (4)$$

После подстановки уравнения 4 в уравнение 3 получим:

$$E = E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Cu^{2+}] \cdot [I^-]}{K_s(CuI)}$$

Для расчетов принимаем  $[Cu^{2+}] = [I^-] = 0,1$  моль/л;  
из справочника находим  $K_s(CuI) = 1,1 \cdot 10^{-12}$ ,  
 $E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,15$  В.

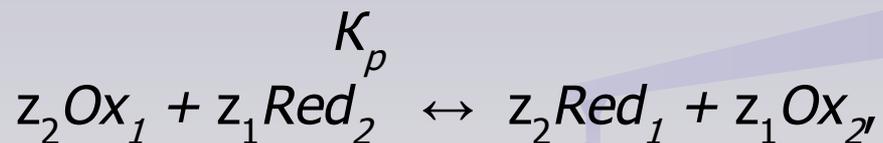
После подстановки значений получаем:

$$E = 0,15 + 0,059 \cdot \lg(10^{-1})^2 / 1,1 \cdot 10^{-12} = 0,74 \text{ В.}$$

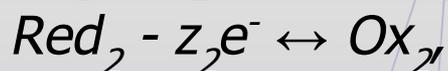
Таким образом, образование малорастворимого иодида меди (I) приводит к существенному увеличению потенциала системы  $Cu^{2+}/Cu^+$ .

## Направление протекания окислительно-восстановительных реакций

Рассмотрим **ОВР**, протекающую по схеме:



которую можно представить как комбинацию двух полуреакций:



ОВ-потенциалы для каждой из полуреакций соответственно равны:

$$E_1 = E^0_{\text{Ox}_1 / \text{Red}_1} + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}}$$

$$E_2 = E^0_{\text{Ox}_2 / \text{Red}_2} + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}$$

При установлении равновесия  $E_1 = E_2$  :

$$E^0_{Ox_1/Red_1} + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} = E^0_{Ox_2/Red_2} + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}}$$

откуда

$$E^0_{Ox_1/Red_1} - E^0_{Ox_2/Red_2} = \frac{0,059}{z_1 \cdot z_2} \lg \frac{(a_{Ox_2})^{z_1} \cdot (a_{Red_1})^{z_2}}{(a_{Red_2})^{z_1} \cdot (a_{Ox_1})^{z_2}}$$

$$K_p = \frac{(a_{Ox_2})^{z_1} \cdot (a_{Red_1})^{z_2}}{(a_{Red_2})^{z_1} \cdot (a_{Ox_1})^{z_2}}$$

$$\lg K_p = \frac{(E^0_{Ox_1/Red_1} - E^0_{Ox_2/Red_2}) \cdot n}{0,059} \quad (5)$$

( $n$  – НОК чисел  $z_1$  и  $z_2$ )

Уравнение (5) позволяет определить направление протекания ОВР:

- 1) если  $(E^0_{Ox_1/Red_1} - E^0_{Ox_2/Red_2}) > 0$ , то  $K_p > 1$ , т.е. реакция протекает слева направо;
- 2) если  $E^0_{Ox_1/Red_1} = E^0_{Ox_2/Red_2}$ , то  $K_p = 1$ , т.е. система находится в состоянии равновесия;
- 3) при  $(E^0_{Ox_1/Red_1} - E^0_{Ox_2/Red_2}) < 0$ ,  $K_p < 1$ , реакция протекает справа налево.

Константа равновесия показывает, насколько вероятна реакция (в термодинамическом смысле) и насколько она сдвинута в сторону образования продуктов. Далеко не всегда большое значение константы равновесия, т.е. большая разность ОВ-потенциалов, обеспечивает высокую скорость протекания реакции.

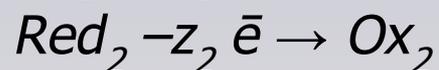
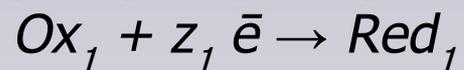
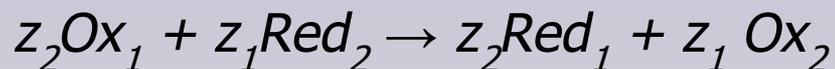
# Применение окислительно-восстановительных реакций в титриметрии

В методах окислительно-восстановительного титрования (ОВТ) в качестве титрантов используются растворы сильных окислителей (метод оксидиметрии) или сильных восстановителей (метод редуциметрии). Так как растворы восстановителей менее устойчивы по сравнению с растворами окислителей, то их используют в качестве титрантов реже.

В зависимости от используемого титранта–окислителя различают методы: -  
**перманганатометрии** (титрант – раствор  $KMnO_4$ );  
**хроматометрии** (титрант – раствор  $K_2Cr_2O_7$ );  
**йодометрии** (титранты - растворы  $I_2$ ,  $Na_2S_2O_3$ ).

## Кривые титрования: построение и анализ

Пусть в основе ОВТ лежит химическая реакция:



Графически процесс титрования можно представить в виде зависимости  $E = f(\tau)$ .

Построим кривую титрования раствора восстановителя ( $\text{Red}_2$ ) раствором окислителя ( $\text{Ox}_1$ ).

Зададимся условием:

$$C\left(\frac{1}{z_2} \text{Red}_2\right) = C\left(\frac{1}{z_1} \text{Ox}_1\right) = C_{\sigma}$$

Для построения кривой титрования рассчитаем значения  $E$ :

- 1) до точки эквивалентности ( $\tau < 1$ );
- 2) в точке эквивалентности ( $\tau = 1$ );
- 3) после точки эквивалентности ( $\tau > 1$ ).

1) При  $\tau < 1$ : в растворе одновременно будут находиться окисленная и восстановленная форма определяемого вещества ( $Ox_2$  и  $Red_2$ ). При этом титрант ( $Ox_1$ ) будет полностью вступать в химическую реакцию с образованием восстановленной формы –  $Red_1$ . Поэтому формальный потенциал системы будет определяться только окислительно-восстановительной парой  $Ox_2/Red_2$ :

$$E_2 = E^0_{Ox_2 / Red_2} + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{\tau}{1 - \tau}$$

2) При  $\tau = 1$  (точка эквивалентности) потенциалы одной и второй ОВ-пар должны быть равны, т.е.  $E_{т.э.} = E_1 = E_2$

Откуда нетрудно получить:

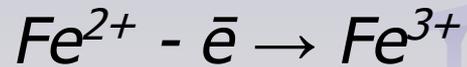
$$E_{т.э.} = \frac{z_1 \cdot E^0_{Ox_1 / Red_1} + z_2 \cdot E^0_{Ox_2 / Red_2}}{z_1 + z_2}$$

3) При  $\tau > 1$  (после точки эквивалентности):  $Red_2$  полностью оттитрован. В растворе присутствует избыток добавленного титранта ( $Ox_1$ ) и наряду с ним –  $Red_1$ , образовавшийся в растворе в результате химической реакции. Поэтому формальный потенциал системы будет определяться только окислительно-восстановительной парой  $Ox_1/Red_1$ :

$$E_1 = E^0_{Ox_1 / Red_1} + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{\tau - 1}{1}$$

Рассмотрим построение кривой ОВТ на примере титрования соли железа (II) раствором перманганата калия .

Реакция протекает в соответствии с уравнением:



В таблице 7.1 представлен расчет  $E$  для построения кривой титрования 10,00 мл децимолярного раствора  $Fe^{2+}$  раствором  $KMnO_4$  с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1000 моль/л.

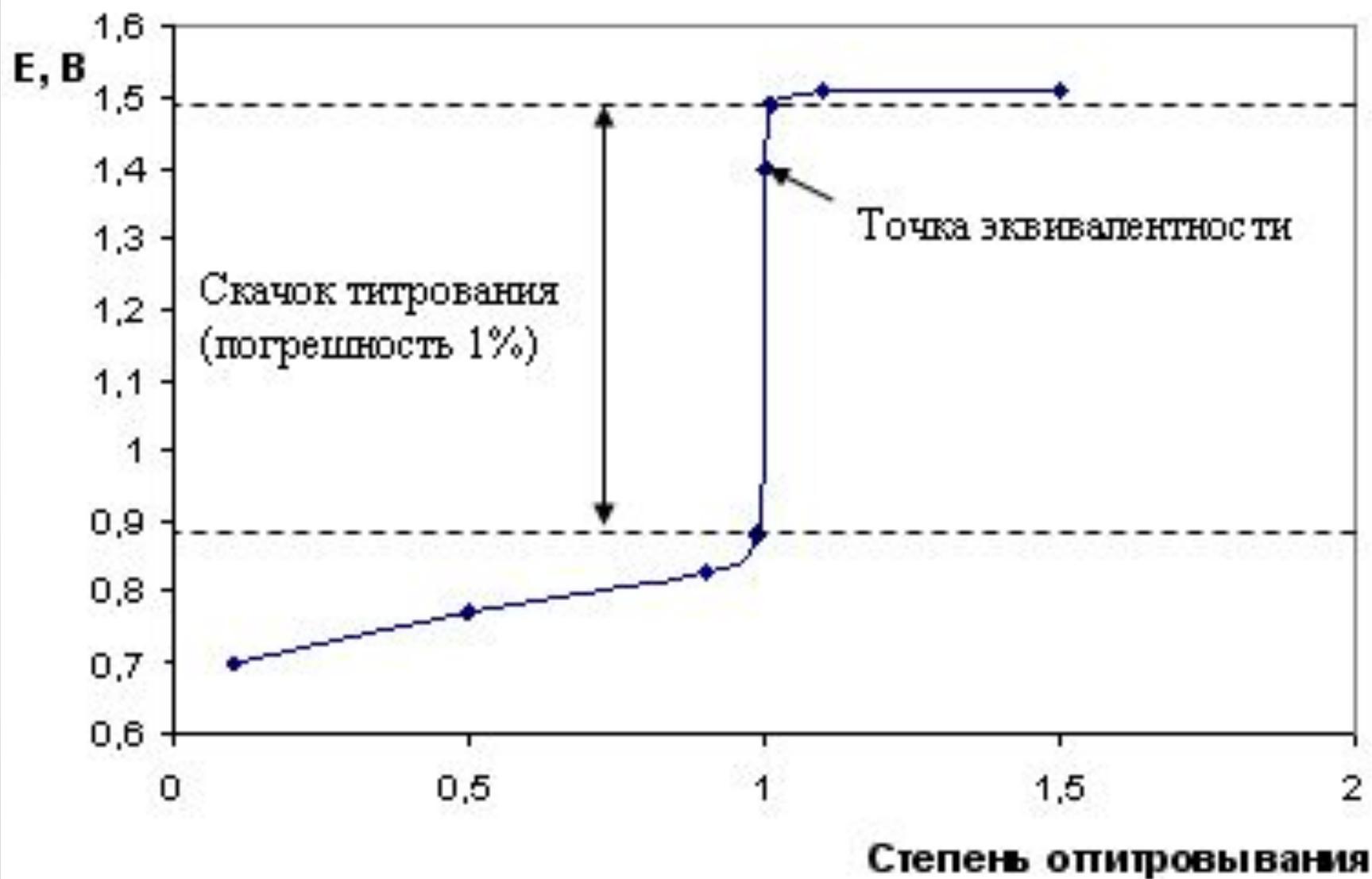
$$E^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1,51 \text{ В}; \quad E^0_{Fe^{3+} / Fe^{2+}} = 0,77 \text{ В}$$

Таблица 7.1 – Данные для расчета точек на кривой титрования раствора  $Fe^{2+}$  перманганатом калия при  $V(Fe^{2+}) = 10,00$  мл,  $C(Fe^{2+}) = C(1/5KMnO_4) = 0,1000$  моль/л

№ ц/п	$V(KMnO_4)$ , мл	$\tau = \frac{V(KMnO_4)}{V(KMnO_4)_{эке.}}$	$E, В$
До точки эквивалентности ( $\tau < 1$ ):			$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \cdot \lg \tau / (1 - \tau)$
1	0	0	-
2	0,10	$0,10/10,00 = 0,010$	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 0,010 / 0,990 = 0,70$
3	5,00	$5,00/10,00 = 0,500$	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 0,500 / 0,500 = 0,77$
4	9,00	$9,00/10,00 = 0,900$	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 0,900 / 0,100 = 0,83$
5	9,90	$9,90/10,00 = 0,990$ недотитровано на 1 %	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 0,990 / 0,010 = 0,88$
6	9,95	$9,95/10,00 = 0,995$ недотитровано на 0,5 %	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 0,995 / 0,005 = 0,91$
7	9,99	$9,99/10,00 = 0,999$ недотитровано на 0,1 %	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 0,999 / 0,001 = 0,95$

Продолжение табл. 7.1

В точке эквивалентности ( $\tau = 1$ ):			$E_{\text{м.з.}} = \frac{z_1 \cdot E^0_1 + z_2 \cdot E^0_2}{z_1 + z_2}$
8	10,00	10,00/10,00 = 1,000	$E = [(1 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,51)] / (1 + 5) = 1,397$
После точки эквивалентности ( $\tau > 1$ ):			$E = E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg(\tau - 1)$
9	10,01	10,01/10,00 = 1,001 перетитровано на 0,1 %	$E = 1,51 + 0,01185 \cdot \lg(1,001 - 1) = 1,474$
10	10,05	10,05/10,00 = 1,005 перетитровано на 0,5 %	$E = 1,51 + 0,01185 \cdot \lg(1,005 - 1) = 1,480$
11	10,10	10,10/10,00 = 1,010 перетитровано на 1 %	$E = 1,51 + 0,01185 \cdot \lg(1,010 - 1) = 1,490$
12	11,00	11,00/10,00 = 1,100	$E = 1,51 + 0,01185 \cdot \lg(1,100 - 1) = 1,508$
13	15,00	15,00/10,00 = 1,500	$E = 1,51 + 0,01185 \cdot \lg(1,500 - 1) = 1,509$



Скачок на кривой ОВТ будет заметным, если разность потенциалов превышает некоторого критического значения, которое можно оценить. Сосчитаем необходимую разницу потенциалов в пределах скачка титрования при заданной погрешности определения в 1% ( $\tau = 0,99$  и  $\tau = 1,01$ ):

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{\tau=1,01} - E_{\tau=0,99} = \left(E^0_2 + \frac{0,059}{z_2} \lg 10^{-2}\right) - \left(E^0_1 + \frac{0,059}{z_1} \lg 10^2\right) = \\ &= E^0_2 - E^0_1 - 0,118 / z_2 - 0,118 / z_1\end{aligned}$$

Если в обеих полуреакциях принимают участие по одному электрону ( $z_1 = z_2 = 1$ ), то  $\Delta E = E^0_2 - E^0_1 - 0,24$  (В).

Если задана погрешность определения, равная 0,1%,  
(скачок титрования находится в пределах  $\tau = 0,999$  и  
 $\tau = 1,001$ ), тогда

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{\tau=1,001} - E_{\tau=0,999} = \left( E^0_2 + \frac{0,059}{z_2} \lg 10^{-3} \right) - \left( E^0_1 + \frac{0,059}{z_1} \lg 10^3 \right) = \\ &= E^0_2 - E^0_1 - 0,177 / z_2 - 0,177 / z_1\end{aligned}$$

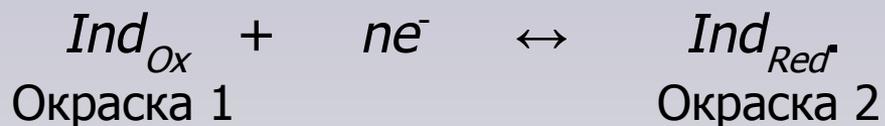
Следовательно, для обеспечения требуемой точности (0,1%)  
минимальная разность потенциалов при  $z_1 = z_2 = 1$   
должна составлять 0,354 В.

# Нахождение точки эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании

1. *Безиндикаторный метод* используется в том случае, когда титрант имеет интенсивную окраску. Окрашивание титруемого раствора от первой избыточной капли титранта ( $KMnO_4$  – розовая окраска,  $Ce^{4+}$  – желто-оранжевая окраска) свидетельствует о завершении процесса титрования (определяемое вещество полностью вступило в реакцию).

2. *Методы титрования с применением специфических индикаторов.* Специфические индикаторы – вещества, которые образуют окрашенные соединения с одним из реагирующих или образующихся веществ. В качестве примера можно привести использование крахмала в йодометрии. При концентрации йода на уровне  $10^{-5}$  моль/л наблюдается синее окрашивание за счет образования соответствующего йод-крахмального соединения.

3. Методы с использованием окислительно-восстановительных индикаторов. Окислительно-восстановительные индикаторы – вещества, которые могут существовать в окисленной и восстановленной формах, причем окраска этих форм различна:



Свойства окислительно-восстановительного индикатора можно охарактеризовать с помощью стандартного редокс-потенциала –  $E^0_{\text{Ind}}$ . Потенциал, устанавливающийся при равновесии системы будет равен:

$$E = E^0_{\text{Ind}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ind}_{\text{Ox}}}}{C_{\text{Ind}_{\text{Red}}}} = E^0_{\text{Ind}} \pm \frac{0,059}{n}$$

Индикатор выбирают таким образом, чтобы интервал перехода окраски индикатора включал потенциал системы в точке эквивалентности или, по крайней мере, попадал в пределы скачка на кривой титрования.