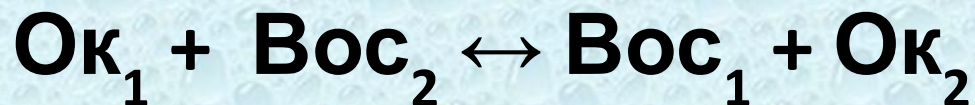


# **ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬН ОЕ ТИТРОВАНИЕ (ОВТ)**

– основано на проведении ОВР.  
*ОВР – реакции с участием электронов и  
изменением степеней окисления  
участников реакции*

# ОВТ

- Методы ОВТ применяют для определения окислителей и восстановителей.
- Окислитель – принимает электроны, сам восстанавливается:  $\text{Ок} + ne^- \leftrightarrow \text{Вос}$
- Восстановитель – отдает электроны, сам окисляется:  $\text{Вос} - ne^- \leftrightarrow \text{Ок}$
- Для протекания ОВР необходимо наличие одновременно и донора, и акцептора электронов, т. е. окислителя и восстановителя:





# ОВТ

❖ В ходе ОВР образуется две сопряженные О-В

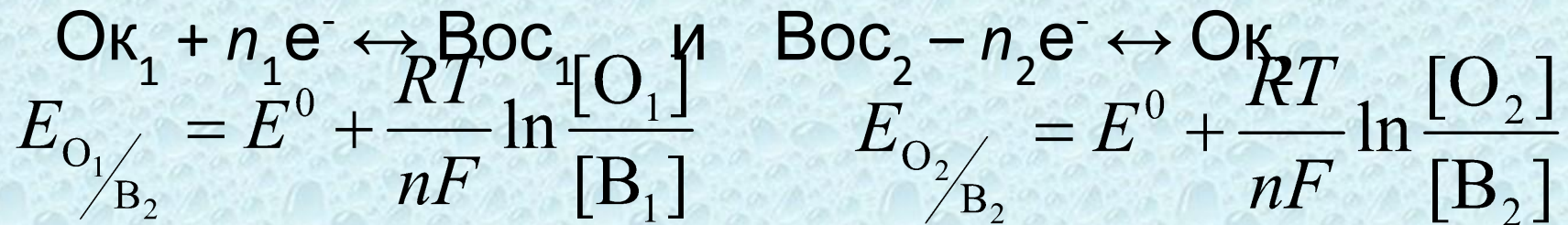
пары: **Ок<sub>1</sub>/Вос<sub>1</sub>** и **Вос<sub>2</sub>/Ок<sub>2</sub>**

Ок<sub>1</sub> и Вос<sub>1</sub> - окисленная и восстановленная формы окислителя;

Вос<sub>2</sub> и Ок<sub>2</sub> - восстановленная и окисленная формы восстановителя.

❖ Степень взаимодействия окисленных и восстановленных форм сопряженных О-В пар определяется их О-В потенциалами, вычисляемыми по уравнению Нернста.

❖ Для полуреакций:





# ОВТ

□ В уравнении Нернста  
(при 25°C)

$$\frac{RT}{nF} \ln = \frac{0,059}{n} \lg$$

$R$  – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль К)

$T$  – температура в град.Кельвина ( $t^{\circ}\text{C} + 273$ )

$n$  – число электронов в полуреакциях

$F$  – число Фарадея (96485 Кл/моль)



**По стандартным О-В потенциалам сопряженных пар можно рассчитать т/д константу равновесия ОВР.**

В условиях равновесия потенциалы О-В сопряженных пар равны.

$$E_{\text{O}_1/\text{B}_1}^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{O}_1]}{[\text{B}_1]} = E_{\text{O}_2/\text{B}_2}^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{O}_2]}{[\text{B}_2]}$$

Откуда:

$$\lg \frac{[\text{O}_2] \cdot [\text{B}_1]}{[\text{B}_2] \cdot [\text{O}_1]} = \lg K_{\text{равн}} = \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot (E_1^0 - E_2^0)}{0,059}$$



# ОВТ

- Для обеспечения полноты протекания ОВР,  $K_{\text{равн}}$  д.б. большой.
- Чем > разность стандартных потенциалов, тем >  $K_{\text{равн}}$ .
- $E^0$  окислителей д. быть наибольшими,  $E^0$  восстановителей – наименьшими.

**Окислители:**

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,61 \text{ В}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В}$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33 \text{ В}$$

**Восстановители:**



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

$$E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 = 0,15 \text{ В}$$

Соединения со средними  $E^0$  м. быть как окислителями, так и восстановителями:

$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0,54$$



# Условия полноты протекания

«Полнота протекания» – реакция протекает не менее, чем на 99,9 %. Значит  $C$  продуктов - 99,9 %, а  $C$  исходных веществ – 0,1%.

$$K = \frac{(99,9)^{n_2} \cdot (99,9)^{n_1}}{(0,1)^{n_2} \cdot (0,1)^{n_1}} = 10^{3n_1} \cdot 10^{3n_2} = 10^{3(n_1+n_2)}.$$

Необходимая минимальная разность потенциалов зависит от суммарного числа электронов, принимающих участие в реакции. В случае одноэлектронных полуреакций ( $n_1 = n_2 = 1$ ):

$$E_A^0 - E_B^0 = \frac{\lg K \cdot 0,059}{n_1 \cdot n_2} = \frac{3(n_1 + n_2) \cdot 0,059}{n_1 \cdot n_2}$$

$$\Delta E^0 = \frac{3(1+1) \cdot 0,059}{1 \cdot 1} = 0,354 \text{ В}$$

□ Т.е.  $K_{\text{равн}}$  д.быть  $\geq 10^{3(n_1+n_2)}$ , а  $\Delta E^0 \geq 0,354 \text{ В}$



# Фактор эквивалентности в ОВТ

Фактор эквивалентности ( $1/z$ ) показывает, какая часть молекулы вещества соответствует одному эквиваленту.

**В ОВТ  $z$  = числу  $e^-$  в ОВ полуреакции.**



$$C_{1/z} = z \cdot C$$

$$V_{1/z} = z \cdot V$$

$$M_{1/z} = \frac{1}{z} \cdot M$$

Как и в методах кислотно-основного титрования, в ОВТ применяют *способы прямого, обратного и косвенного титрования* (формулы те же).

# Классификация методов ОВТ

*по используемому титранту*

| Метод   | Титрант  |
|---|--|
| Перманганатометрия  | $\text{KMnO}_4$  |
| Дихроматометрия   | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$                        |
| Церийметрия  | $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$                               |
| Броматометрия   | $\text{KBrO}_3$  |
| Йодо(и)метрия   | $\text{I}_2, \text{KI}, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ |
| Ванадатометрия  | $\text{NH}_4\text{VO}_3$                                 |
| Аскорбинометрия   | аскорбиновая<br>кислота                                  |

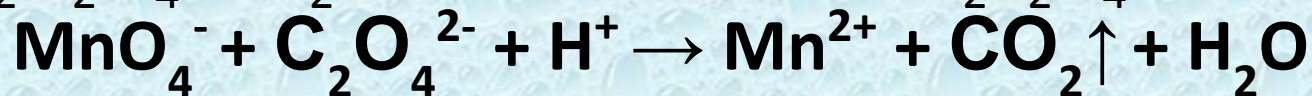


# Перманганатометрия

□ **Титрант** –  $\text{KMnO}_4$  - не является первичным стандартом, т.к. он - сильный окислитель (окисляет  $\text{H}_2\text{O}$  в растворе, водяной пар из воздуха, сам при этом восстанавливается до  $\text{MnO}_2\downarrow$ , и в сухом виде, и в растворе всегда есть примесь осадка).



□ **Стандарт** ~~О~~ **В** ~~ы~~ **у** ~~ю~~ **т**  $\text{KMnO}_4$  по щавелевой к-те ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) или ее соли ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ):



(для начала реакции титруют горячий раствор)

□ **Индикация КТТ** – с самоиндикацией

(сам раствор  $\text{KMnO}_4$  интенсивно малинового цвета)



# Автокаталитический эффект

Автокатализ – образующийся продукт реакции ускоряет саму реакцию.

Катализатором реакции восстановления  $\text{KMnO}_4$  являются образующиеся ионы  $\text{Mn}^{2+}$  (в кислой ср.)



или диоксид  $\text{MnO}_2$  (в нейтр.среде).

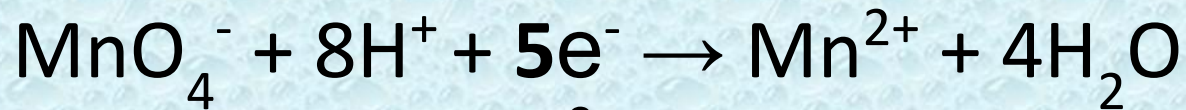




# Перманганатометрия

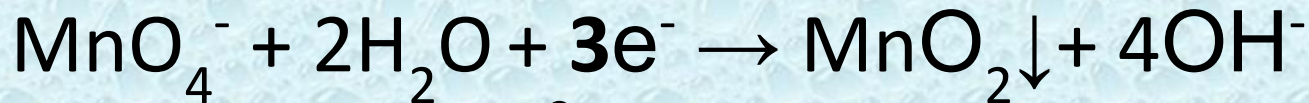
Фактор эквивалентности  $\text{KMnO}_4$  зависит от среды, в которой протекает реакция.

В кислой среде:



$$1/z = 1/5 \quad E^0 = 1,51 \text{ В}$$

В нейтральной среде:



$$1/z = 1/3 \quad E^0 = 0,60 \text{ В}$$

В щелочной среде:



$$1/z = 1/1 \quad E^0 = 0,56 \text{ В}$$



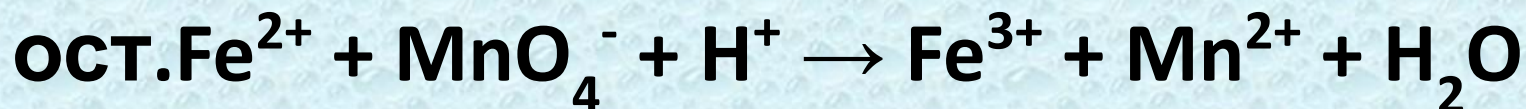
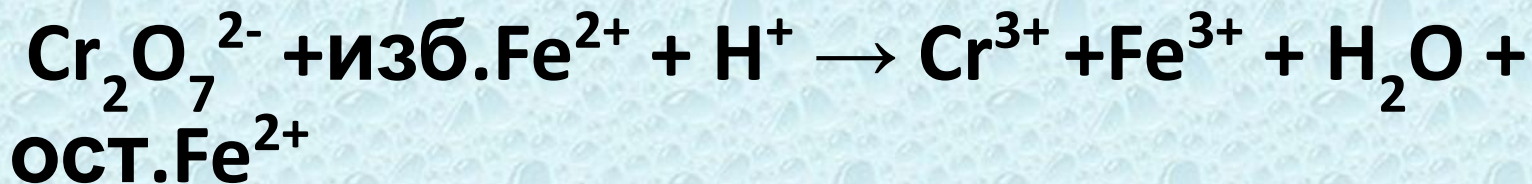
# Перманганатометрия

□ Для определения восстановителей прямым титрованием:



$$m_{\text{Fe}} = (C_{1/z} V)_{\text{перм}} \cdot M_{\text{Fe}}$$

□ Для определения окислителей обратным титрованием:



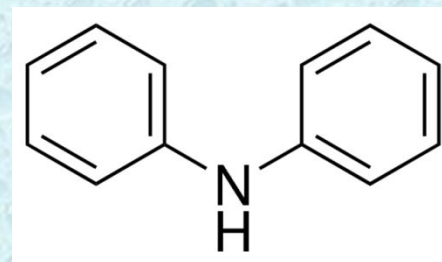
$$m_{\text{дихр}} = [(CV)_{\text{Fe}} - (C_{1/z} V)_{\text{перм}}] \cdot M_{1/z \text{ дихр}}$$



# Дихроматометрия

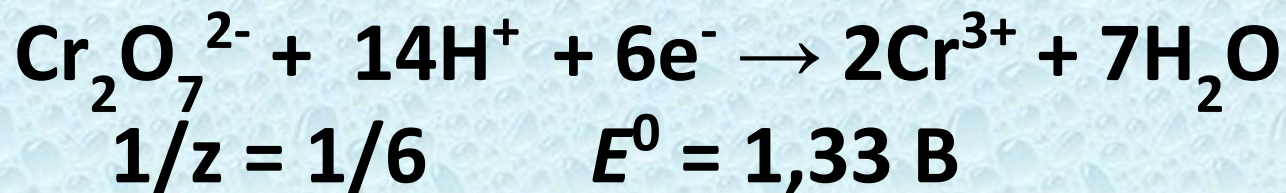
- **Титрант** –  $K_2Cr_2O_7$  (или  $KCrO_4$ ) - первичный стандарт, хорошо хранится и в сухом виде, и в виде раствора, легко можно получить в чистом виде после перекристаллизации.
- Раствор дихромата калия окрашен в желто-оранжевый цвет, но в разбавленном виде имеет слабую окраску.


- **Индикация ТЭ** – с использованием О-В индикаторов (например, дифениламин – ДФА)



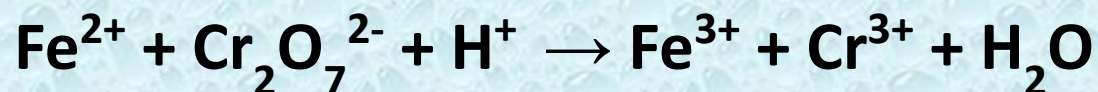


# Дихроматометрия



Дихромат калия – сильный окислитель, способен окислять многие органические и неорганические вещества (W(III), Mo(V), Ti(III), спирты, глицерин, аскорбиновую кислоту)

□ Для определения восстановителей прямым титрованием:



$$m_{\text{Fe}} = (C_{1/z} \cdot V)_{\text{дихр}} \cdot M_{\text{Fe}}$$

□ Для определения окислителей обратным титрованием:






# Иодиметрия/иодометр

## ИЯ

- ❖ Титранты - растворы  $I_2$  и  $KI$ ,  $Na_2S_2O_3$

$$E_{I_2/I^-}^0 = 0,54 \text{ В}$$

$$E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}^0 = 0,15 \text{ В}$$

- ❖ Растворы йода, йодида и тиосульфата **не являются** первичными стандартами, т.к.  $I_2$  – летучее вещество,  
 а  $Na_2S_2O_3$  при хранении окисляется, раствор мутнеет (выпадает коллоидная сера).

- ❖ Первичные стандарты:  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KBrO_3$ ,  $As_2O_3$  (после растворения в  $NaOH$  и нейтрализации).

- ❖ Специфический индикатор — **крахмал**, образующий с йодом комплекс синего цвета,



# Йодиметрия (титрант $I_2$ – ок-ль)

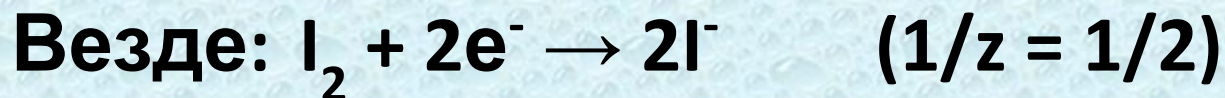
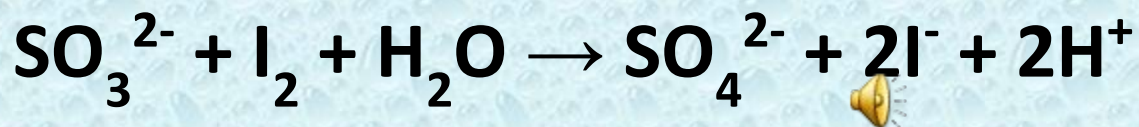
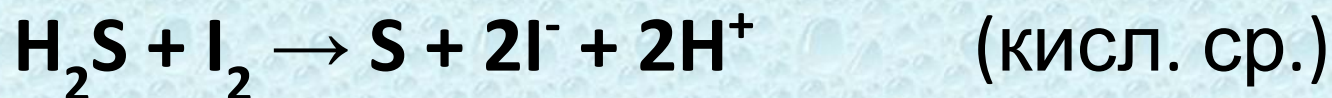
- ❖ Для анализа пищевых продуктов, фармпрепаратов и в промышленном анализе (например,  $SO_3^{2-}$  в вине).
- ❖ Йод плохо растворяется в воде, готовят раствор:  
 $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$  (фактический титрант)
- ❖ Индикатор крахмал добавляется в начале титрования (титрование до появления синей окраски)
- ❖ Йодиметрию используют в слабокислых, слабощелочных и нейтральных средах.  
В сильнощелочной среде:  $I_2 \rightarrow IO^- + I^-$ .  
В сильноокислой среде: гидролизуется крахмал, образующиеся  $I^-$ -ионы окисляются до  $I_2$ , меняется направление реакции



# Йодиметрия (титрант $I_2$ – ок-ль)


## ПРИМЕРЫ

определения восстановителей прямым титрованием:





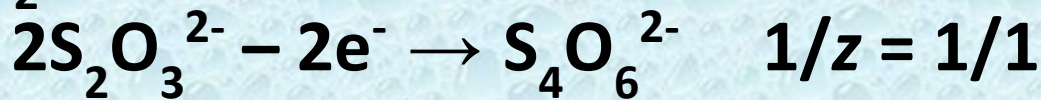
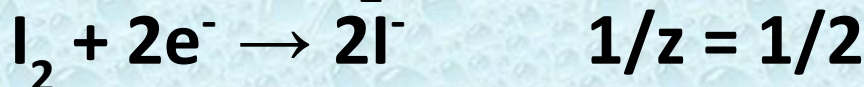
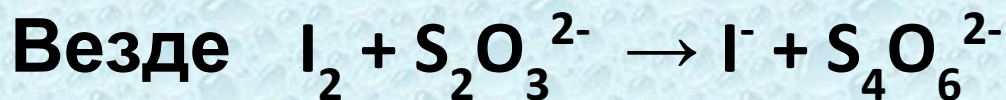
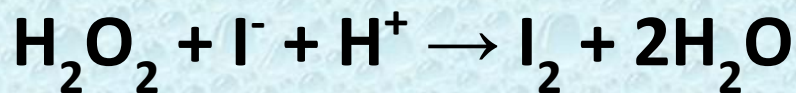
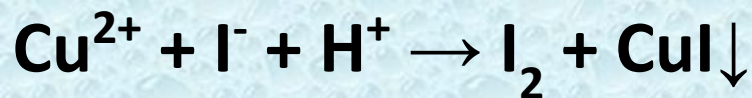
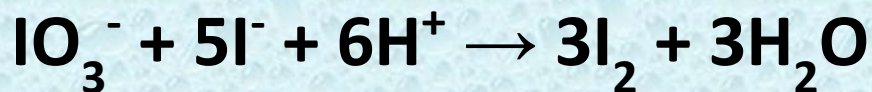
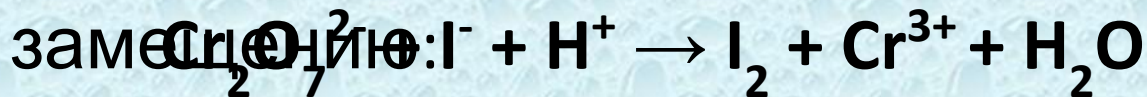
# Йодометрия (титрант $I^-$ – в-ль)

- ❖ Для титрования сильных окислителей.
- ❖ Для реакций с  $I^-$  нет способа фиксирования КТТ (!!!), поэтому проводят **титрование по замещению**:  
к ОВ добавляют избыток реагента  $KI$ , а образующийся продукт  $I_2$   оттитровывают титрантом тиосульфатом натрия  $Na_2S_2O_3$ .
- ❖ Крахмал добавляют **вблизи ТЭ**, когда в растворе мало йода (из-за возможности занижения результата, т.к. крахмал образует прочный комплекс с йодом). Титрование до исчезновения синей окраски.
- ❖ Йодометрию проводят на холоду и закрывая колбу для титрования часовым стеклом для исключения



# Йодометрия

**ПРИМЕРЫ** титрования по

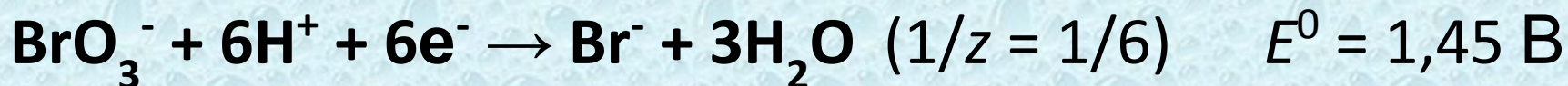


*z - число e<sup>-</sup>,  
приходящихся  
на 1 частицу*



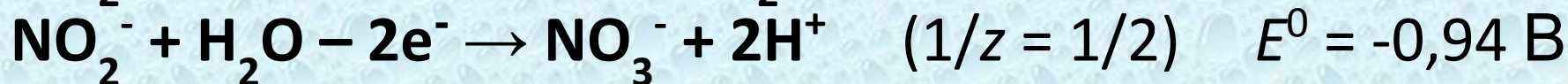
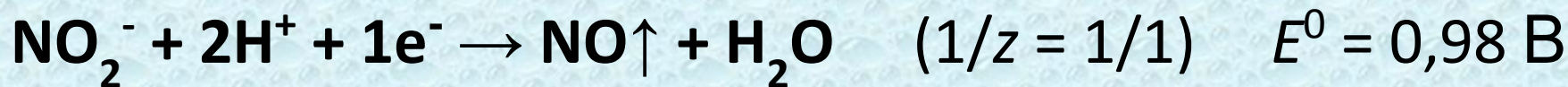
# Броматометрия

Титрант – раствор бромата калия  $\text{KBrO}_3$  (первичный стандарт). Титрование с использованием необратимого О-В индикатора – метилового красного. Основное уравнение метода для определения восстановителей:



# Нитритометрия

Титрант – раствор нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  (втор. стандарт, станд-ия по сульфаниловой к-те). Титрование с использованием внутренних (О-В индикаторы) и внешних (йодкрахмальная бумага) индикаторов. Основные уравнения метода для определения восстановителей и окислителей :





ОВР д. удовлетворять всем требованиям, предъявляемым к реакциям в титриметрии: быстрота, полнота, стехиометричность и возможность удобного фиксирования КТТ. Но, часто ОВР протекают медленно.

## Способы ускорения ОВР

- Нагревание
- Изменение кислотности среды 
- Введение катализатора

## Кривые О-В титрования

- Это зависимости  $E$  от  $V_T$
- До ТЭ:  $E$  рассчитывают по системе титруемого вещества (ОВ).
- После ТЭ:  $E$  рассчитывают по системе титранта




# Способы индикации

## КТТ

- ❑ С использованием приборов для измерения  $E$  (потенциометров)
- ❑ С самоиндикацией (перманганатометрия)
- ❑ С использованием индикаторов

## Индикаторы в ОВТ

- ❑ **Специфические** (крахмал  в йодометрии)
- ❑ **Окислительно-восстановительные**
  - Необратимые О-В индикаторы – необратимо окисляются и обесцвечиваются (метил.-красный в броматометрии)
  - Обратимые О-В индикаторы – имеют окисленную и восстановленную формы, легко переходящие одна в другую (ДФА в дихроматометрии)



# Обратимые О-В индикаторы



Ок. и вос. формы индикатора окрашены по-разному.

$$E_{\text{Ind}_{\text{ок}}/\text{Ind}_{\text{вос}}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ок}}]}{[\text{Ind}_{\text{вос}}]}$$



Интервал перехода окраски О-В индикатора:

$$\Delta E = E^0 \pm \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ок}}]}{[\text{Ind}_{\text{вос}}]} = \frac{1}{10} \text{ ИЛИ } \frac{1}{10}$$

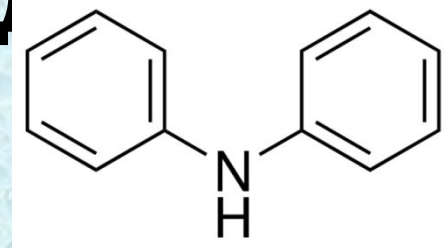
, т.к.

Например, для **ДФА**: **ДФА** – 2e<sup>-</sup> → **ДФБ** + 2H<sup>+</sup>

Восст. форма – ДФА – фиол. цвета

Окисл. форма – ДФБ – бесцветный

E<sup>0</sup> = 0,76 В, n = 2





# Правила выбора О-В

## индикаторов

- ❑  $E^0$  индикатора д. быть близок к  $E$  в ТЭ.
- ❑ Интервал перехода окраски индикатора ( $\Delta E$ ) д. входить в скачок титрования.

Если не удастся подобрать такой индикатор, то изменяют потенциал О-В системы.


## Приемы изменения О-В

### потенциала

- ❑ **Осаждение** (в лаб. работе по йодометрическому определению меди)
- ❑ **Изменение рН среды** (на примере окислительной способности перманганата калия)
- ❑ **Комплексообразование** (в лаб. работе по перманганатометрическому определению



# Кривые О-В титрования

- Для построения кривых ОВТ рассчитывают значения  $E$  системы в разные моменты титрования: до скачка титрования, в НСТ ( $f = 99,9 \%$ ), в ТЭ ( $f = 100 \%$ ), в КСТ ( $f = 100,1 \%$ )  и после скачка титрования.
- До начала титрования  $E$  не рассчитывают, т.к. в растворе нет сопряженных О-В пар.
- Вблизи ТЭ  $E$  системы изменяется скачком.
- В ТЭ  $E$  рассчитывают без учета концентраций участников титрования.



# Расчет кривых ОВТ

| Степень<br>оттитрованности, $f$ , % | Потенциал системы, $E$ , В                     |
|-------------------------------------|--|
| 50                                  | $E = E_1^0 + (0,059/n_1) \lg(50/50) = E_1^0$   |
| 99                                  | $E = E_1^0 + (0,059/n_1) \lg(99/1)$            |
| 99,9 (НСТ)                          | $E = E_1^0 + (0,059/n_1) \lg(99,9/0,1)$        |
| <b>100 (ТЭ)</b>                     | $E_{ТЭ} = (n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0)/(n_1 + n_2)$ |
| 100,1 (КСТ)                         | $E = E_2^0 + (0,059/n_2) \lg(0,1/100)$         |
| 101                                 | $E = E_2^0 + (0,059/n_2) \lg(1/100)$           |
| 150                                 | $E = E_2^0 + (0,059/n_2) \lg(50/100)$          |



# Достоинства ОВТ

- Методы ОВТ наиболее многочисленны и разнообразны.
- Большая точность и хорошая воспроизводимость результатов.
- Многие окислители и восстановители можно получить в чистом виде и использовать для приготовления первичных стандартов.
- ОВТ можно осуществлять во всех средах.
- Возможность титрования в автоматическом режиме с инструментальной индикацией ТЭ (потенциометр).
- Возможность титрования прямым, обратным и косвенным способом.
- Возможность титрования веществ, не проявляющих О-В свойств.