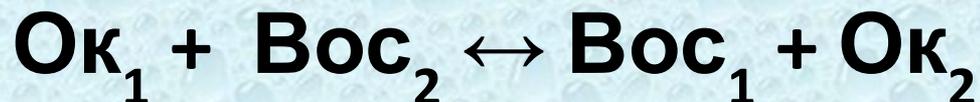


ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬН ОЕ ТИТРОВАНИЕ (ОВТ)

– 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

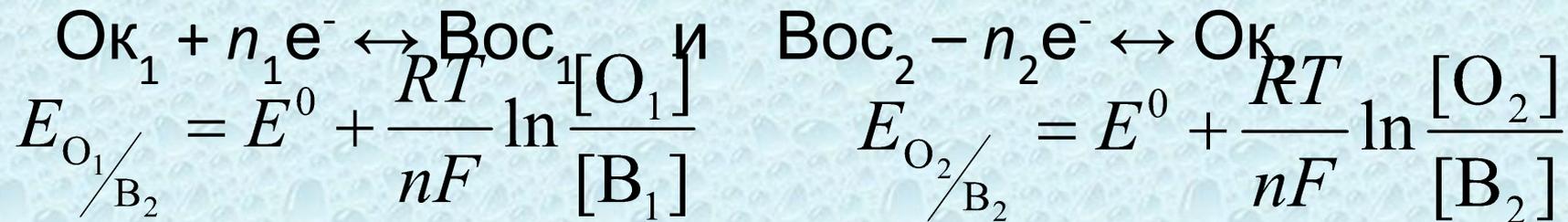
пары: **Ок₁/Вос₁** и **Вос₂/Ок₂**

Ок₁ и Вос₁ - окисленная и восстановленная формы окислителя;

Вос₂ и Ок₂ - 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

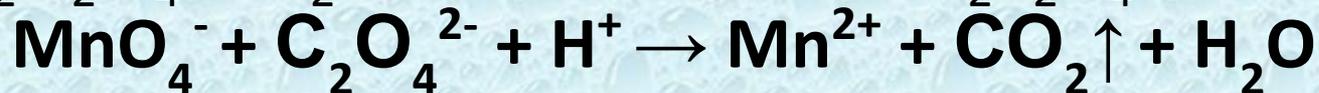
Метод	Титрант
Перманганатометрия	KMnO_4
Дихроматометрия	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Церийметрия 	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$
Броматометрия	KBrO_3
Йодо(и)метрия	$\text{I}_2, \text{KI}, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Ванадатометрия	NH_4VO_3
Аскорбинометрия	аскорбиновая кислота

Перманганатометрия

□ **Титрант** – KMnO_4 - не является первичным стандартом, т.к. он - сильный окислитель (окисляет H_2O 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** 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 KMnO_4 интенсивно малинового цвета)

Автокаталитический эффект

Автокатализ – образующийся продукт реакции ускоряет саму реакцию.

Катализатором реакции восстановления KMnO_4 являются образующиеся ионы Mn^{2+} (в кислой ср.)



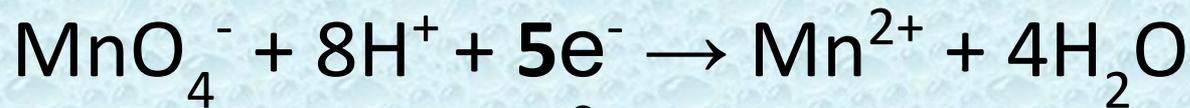
или диоксид MnO_2 (в нейтр.среде).



Перманганатометрия

Фактор эквивалентности 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:



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

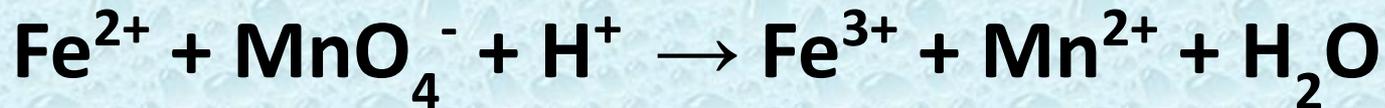
В щелочной среде:



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

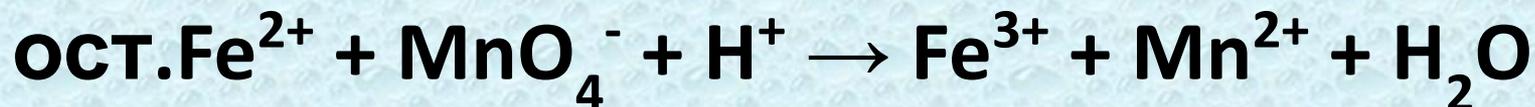
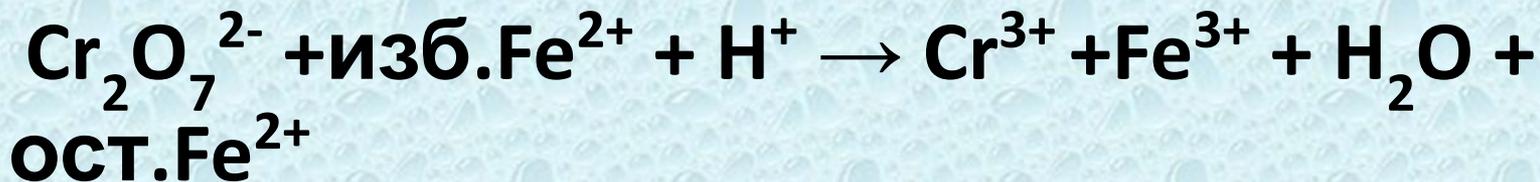
Перманганатометрия

□ Для определения восстановителей прямым титрованием:



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

□ Для определения окислителей обратным титрованием:

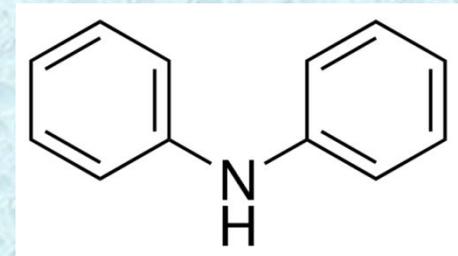


$$m_{\text{дихр}} = [(CV)_{\text{Fe}} - (C_{1/z} V)_{\text{перм}}] \cdot M_{1/z \text{ дихр}}$$

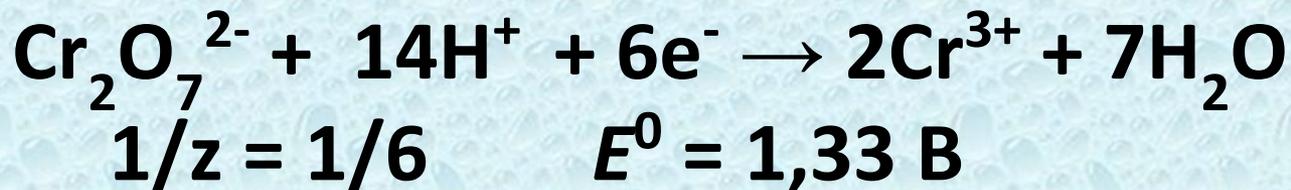
Дихроматометрия

- **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)

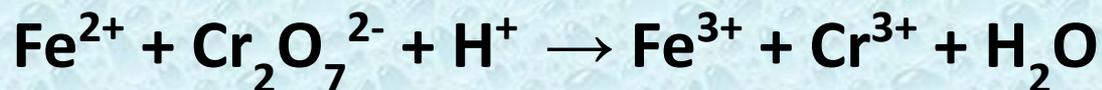


Дихроматометрия



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,

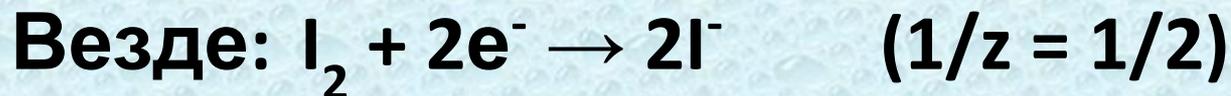
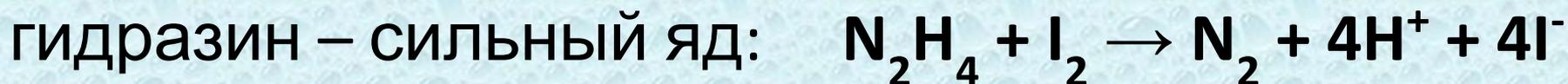
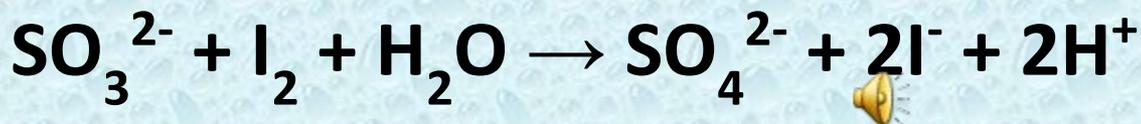
Йодиметрия (титрант I_2 – ок-ль)

- ❖ 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:

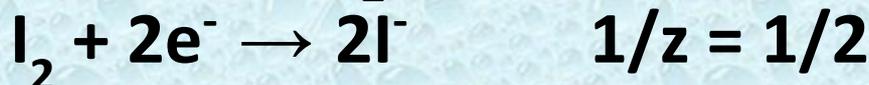
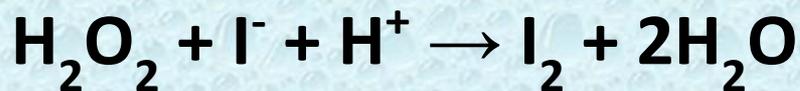
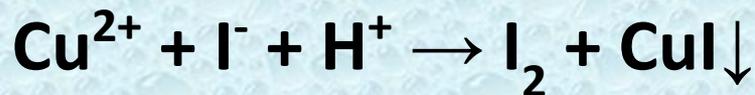
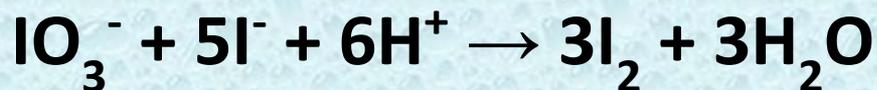
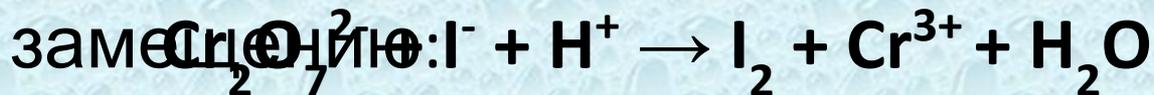


Йодометрия (титрант I^- – в-ль)

- ❖ 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⁻,
приходящихся
на 1 частицу*

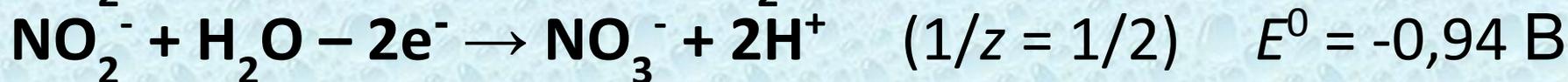
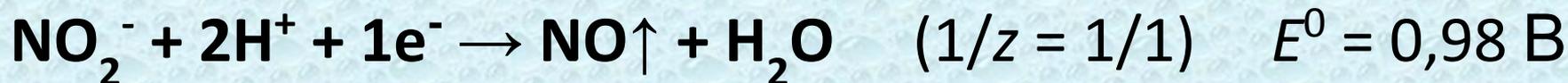
Броматометрия

Титрант – раствор бромата калия KBrO_3 (первичный стандарт). Титрование с использованием необратимого О-В индикатора – метилового красного. Основное уравнение метода для определения восстановителей:



Нитритометрия

Титрант – раствор нитрита натрия 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:

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

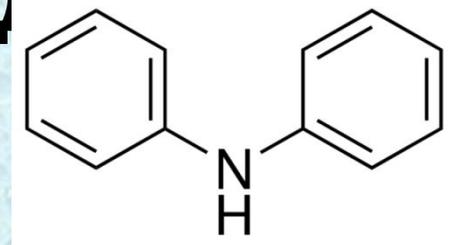
, т.к.

Например, для **ДФА**: **ДФА** – 2e⁻ → **ДФБ** + 2H⁺

Восст. форма – ДФА – фиол. цвета

Окисл. форма – ДФБ – бесцветный

E⁰ = 0,76 В, n = 2



Правила выбора О-В

индикаторов

- ❑ E^0 индикатора д. быть близок к E в ТЭ.
- ❑ Интервал перехода окраски индикатора (ΔE) 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 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)	$E = E_1^0 + (0,059/n_1) \lg(99,9/0,1)$
100 (ТЭ)	$E_{ТЭ} = (n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0)/(n_1 + n_2)$
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.