

Методы окислительно-восстановительного титрования. Индикаторы

В основе окислительно-восстановительного титрования лежит реакция **окисления-восстановления**.

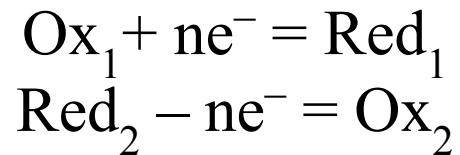
Сущность окислительно-восстановительного титрования заключается в окислении или восстановлении определяемого вещества под действием реагента.

В качестве стандартных растворов в методах О-В титрования используют растворы окислителей и восстановителей:

Окислители: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 и т.д.

Восстановители: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, FeSO_4 , SnCl_2 , TiCl_3 и т.д.

Каждую окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух полуреакций. Одна реакция отражает превращение окислителя, а вторая – восстановителя:



К недостатком окислительно-восстановительных реакций в большинстве случаев относится их невысокая скорость, что затрудняет процесс титрования. Для ускорения реакций применяют нагревание. Если нагревание использовать нельзя (вещество разлагается или улетучивается), то увеличивают концентрацию вещества или используют катализаторы.

Окислительно-восстановительный потенциал и факторы, влияющие на него

1. Зависимость равновесного электродного потенциала (E) от концентрации (активности) компонентов рассматриваемой редокс-системы описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{ок/восст}} = E_{\text{ок/восст}}^0 + (RT/nF) \ln C_{\text{ок}} / C_{\text{восст}}$$

где $E_{\text{ок/восст}}$ – электродный потенциал, В

$E_{\text{ок/восст}}^0$ - стандартный потенциал редокс-системы, когда концентрации (активности) всех участвующих в электрохимической реакции компонентов равны единице ($C_{\text{ок}} = C_{\text{восст}} = 1$), В; $E_{\text{ок/восст}}^0$ – величина справочная

R - универсальная газовая постоянная, 8,313 Дж/ моль·К;

T- абсолютная температура, К;

F- постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль;

n - число электронов, принимающее участие в электродной реакции;

$C_{\text{ок}}, C_{\text{восст}}$ - активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы, моль/л

Подставив числовые значения констант и коэффициент 2,303 для перехода от натуральных к десятичным логарифмам, получим при 25°C , уравнение примет вид:

$$E_{\text{ок/восст}} = E^0_{\text{ок/восст}} + (0,059/n) \lg C_{\text{ок}} / C_{\text{восст}}$$

Например, записать уравнение Нернста для окислительно-восстановительной системы $\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, если концентрации $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ г/моль}$ и $[\text{Fe}^{2+}] = 0,0001 \text{ моль/л}$. Для такой системы уравнение Нернста имеет следующий вид:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + (0,059/1) \lg [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

Так как $n=1$, $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$, тогда с учетом концентраций:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + (0,059/1) \lg [1]/[10^{-3}]$$

2. Зависимость равновесного электродного потенциала (E) от среды (ионов H⁺, OH⁻). При расчетах электродного потенциала учитывается среда раствора (концентрация ионов H⁺, OH⁻). В уравнениях **не фигурируют** те компоненты, активность которых постоянна или равна единице (к таким компонентам относится твердая фаза, газообразное вещество, вода).

Например, для уравнения $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, уравнение Нернста имеет следующий вид:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + (0,059/5) \lg [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]$$

для уравнения $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$, уравнение Нернста имеет следующий вид:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} + (0,059/3) \lg [\text{MnO}_4^-] / [\text{OH}^-]^4$$

Классификация методов редоксиметрии

По типу применяемого титранта методы окислительно-восстановительного титрования делятся на следующие виды:

- Перманганометрическое – титрант раствор KMnO_4 ;
- Иодометрическое титрование – титранты растворы I_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- Броматометрическое – титрант раствор KBrO_3 ;
- Бромометрическое – титрант раствор Br_2 ($\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$);
- Хроматометрическое – титрант раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.д.

Редокс-титрование может быть выполнено различными способами: прямое титрование, обратное титрование и заместительное титрование.

Кривые титрования в методе редоксиметрия

Графическая зависимость электродного потенциала (E) раствора от объема добавляемого титранта (V , мл), в процессе окислительно-восстановительного титрования называется *кривой титрования*.

При построении кривой титрования на оси абцисс откладывают объём титранта (V , мл), а на оси ординат – соответственно величину E (В).

Область резкого изменения параметра системы (E) наблюдается вблизи т.э. называют *скачком титрования*.

Величина скачка в точке эквивалентности зависит от разности потенциалов двух окислительно-восстановительных пар, участвующих в процессе.

В точке эквивалентности потенциал рассчитывают по формуле:

$$E = \frac{n_1 E_{\text{ок}}^0 + n_2 E_{\text{восст}}^0}{n_1 + n_2}$$

где $E_{\text{ок}}^0$ и $E_{\text{восст}}^0$ – стандартные потенциалы окислителя и восстановителя, n_1 и n_2 – число принятых или отданных электронов в полуреакциях

Окислительно-восстановительные индикаторы

Для определения точки эквивалентности в редоксиметрии используют различные индикаторы:

1) **безиндикаторное титрование** — фиксирование т.э. без индикатора. Используют в том случае, когда тит-рант окрашен, а продукт его реакции - бесцветный (перманганатометрия: при титровании раствором перманганата калия сам титрант играет роль индикатора, 1 капля KMnO_4 окрасит раствор в розовый цвет), или в том случае, когда продукт реакции имеет интенсивную окраску (броматометрия)

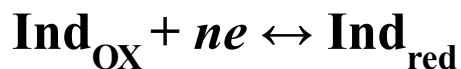
2) **специфические индикаторы** – в-ва, которые вступают в реакцию с окислителем или восстановителем, образуя окрашенные соединения, изменяющие свой цвет при появлении избытка титранта или исчезновении определяемого вещества:

а) при титровании йода используют специфический индикатор – **крахмал**, образующий с I_2 темно-синее соединение;

б) в аргентометрическом методе Мора индикатором служит **хромат-ион**, который образует с ионами титранта Ag^+ кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4 ;

в) в аргентометрическом методе в качестве индикатора используют **ион SCN^-** , при титровании солей железа(III), катионы Fe^{3+} с ионами SCN^- образуют соединение красного цвета.

3) **Окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы)** – это, в основном, органические соединения, способные к окислению или восстановлению, причем их окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску, т.е. изменяющие цвет при изменении окислительно-восстановительного потенциала системы:



Где Ind_{ox} - окисленная, а Ind_{red} - восстановленная формы индикатора; n - количество электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе.

Одним из наиболее широко известных редокс-индикаторов является **дифениламин** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_5$) - восстановленная форма бесцветная, окисленная - сине-фиолетовая. Свойствами редоксиндикаторов обладают также **фенилантраниловая кислота, ферроин** и др.

Пределы значений величины редокс-потенциала, в которых происходит изменение окраски редокс-индикатора, называют интервалом его перехода (pT). Интервал перехода pT описывается следующим уравнением:

$$pT = E^0_{\text{Indoxк/Indred}} \pm (0,059/n)$$

Основным недостатком редокс-индикаторов в том, что pT индикатора зависит от pH среды раствора и в ряде случаев изменение окраски происходит медленно через ряд промежуточных стадий

