

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ЛЕКЦИЯ 8, часть  
1

Реакции окисления-восстановления в химическом анализе    Лектор   Семенова Ирина Николаевна



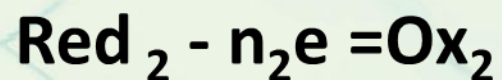
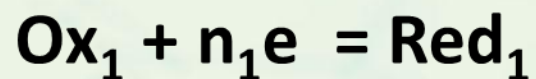
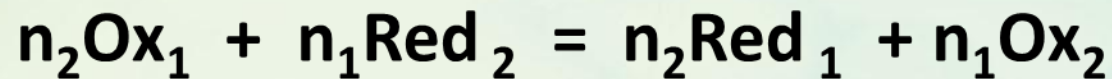
# Окислительно- восстановительное титрование

Кривая окислительно-восстановительного титрования

*Кривая окислительно-восстановительного титрования – это графическая зависимость величины потенциала системы от объёма добавленного титранта.*

Построение кривой титрования позволяет оценить границы окислительно-восстановительного потенциала, в которых наблюдается участок эквивалентности, что необходимо для выбора подходящего индикатора.





До момента достижения точки эквивалентности в титруемом растворе  $\text{Ox}_1$  находится в избытке, следовательно, потенциал системы будет определяться согласно уравнению Нернста:

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

Потенциал в точке эквивалентности определяют, полагая, что реагирующие вещества находятся в ней в равных количествах.

С учетом стехиометрии реакции можно записать:

$$\frac{[\text{Ox}_1]_{\text{т.э.}}}{[\text{Red}_1]_{\text{т.э.}}} = \frac{[\text{Red}_2]_{\text{т.э.}}}{[\text{Ox}_2]_{\text{т.э.}}}$$





**В точке эквивалентности:**

$$E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_2/Red_2} = E_{Т.э.}$$

$$E_{Т.э.} = E_{Ox_1/Red_1}^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[Ox_1]_{Т.э.}}{[Red_1]_{Т.э.}}$$

$$E_{Т.э.} = E_{Ox_2/Red_2}^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[Ox_2]_{Т.э.}}{[Red_2]_{Т.э.}}$$

$$n_1 E_{Т.э.} + n_2 E_{Т.э.} = n_1 E_{Ox_1/Red_1}^0 + 0,059 \lg \frac{[Ox_1]_{Т.э.}}{[Red_1]_{Т.э.}} + \\ + n_2 E_{Ox_2/Red_2}^0 + 0,059 \lg \frac{[Ox_2]_{Т.э.}}{[Red_2]_{Т.э.}}$$



- $$(n_1 + n_2) E_{\text{Т.э.}} = n_1 E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + n_2 E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0$$

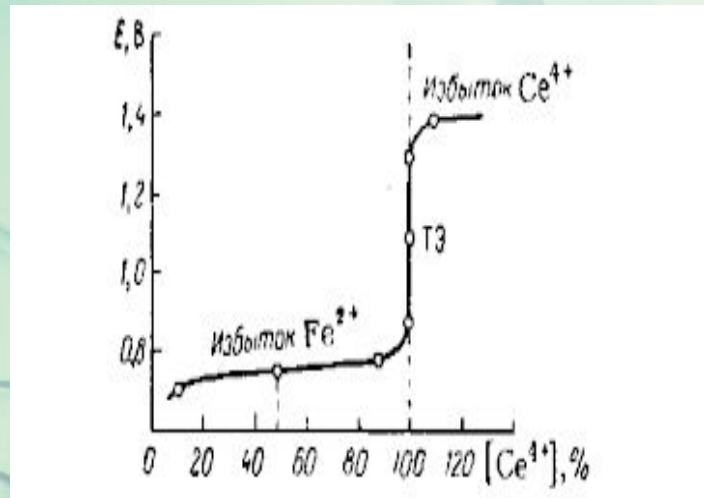
После точки эквивалентности в титруемом растворе присутствует избыток титранта  $\text{Red}_2$ , поэтому потенциал системы будет определяться отношением  $[\text{Ox}_2]/[\text{Red}_2]$ .

$$E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$



**Особенностью кривой окислительно-восстановительного титрования является то, что кривая не всегда симметрична относительно точки эквивалентности.**

Например:



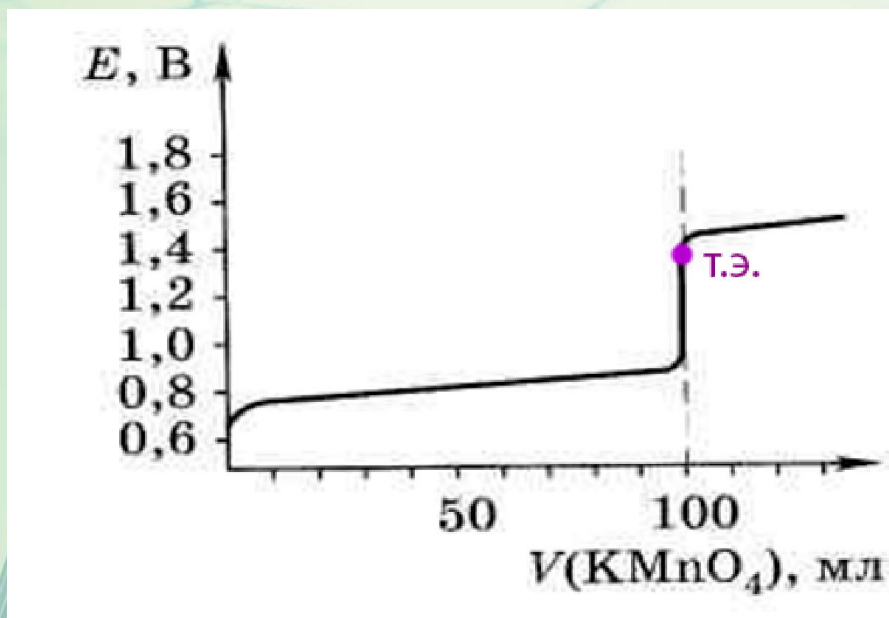
**При титровании раствора  $Fe^{2+}$  раствором  $Ce(IV)$  потенциал в точке эквивалентности равен:**

$$E_{Т.э.} = \frac{n_1 E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + n_2 E_{Ce(IV)/Ce(III)}^0}{n_1 + n_2} = \frac{0,77 + 1,61}{2} = 1,19В$$

**Кривая симметрична относительно точки эквивалентности.**



При титровании раствора  $\text{Fe}^{2+}$  раствором перманганата калия потенциал в точке эквивалентности равен:



$$E_{\text{Т.Э.}} = \frac{n_1 E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + n_2 E^0_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}}{n_1 + n_2} =$$
$$= \frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{6} = 1,39\text{В}$$

Кривая титрования несимметрична относительно точки эквивалентности.





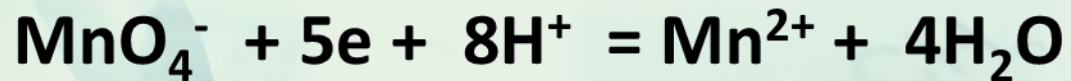
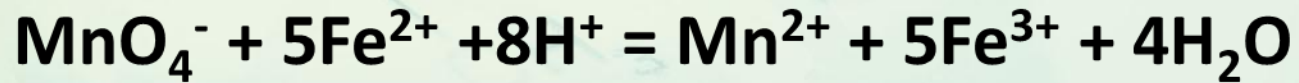
*Когда число электронов, участвующих в обеих полуреакциях равно  $n_1 = n_2$ , кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности. Чем больше различие между  $n_1$  и  $n_2$ , тем сильнее асимметрия кривой.*

**Если в титруемом растворе протекают реакции комплексообразования или осаждения с участием компонентов окислительно-восстановительных пар, или ионы водорода являются участниками реакции, то рассчитывать потенциал системы нужно через реальный потенциал окислительно-восстановительной пары, на потенциал которой оказывают влияние посторонние процессы.**





Пример. Рассчитайте потенциал в точке эквивалентности при титровании раствора  $\text{Fe}^{2+}$  раствором перманганата калия при  $\text{pH}=3$ .



$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^{0'} = E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg[\text{H}^+]^8 =$$

$$= 1,51 - \frac{0,059 \cdot 8}{5} \cdot 3 = 1,23\text{В}$$

$$E_{\text{Т.э.}} = \frac{n_1 E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 + n_2 E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^0}{n_1 + n_2} = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,23}{6} = 1,15\text{В}$$



# Окислительно-восстановительные индикаторы

**Способы индикации точки эквивалентности:**

1. **Химические** ( безиндикаторные, с помощью индикаторов)
2. **Инструментальные** ( потенциометрические)

**Типы индикаторов:**

1. **Специфические индикаторы – *вещества, вступающие в химическую реакцию с одним из участников титрования ( крахмал с иодом образует комплекс синего цвета, который в точке эквивалентности полностью разрушается);***



**2. Истинные окислительно-восстановительные индикаторы – органические вещества, обладающие окислительно-восстановительными свойствами, у которых окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску.**



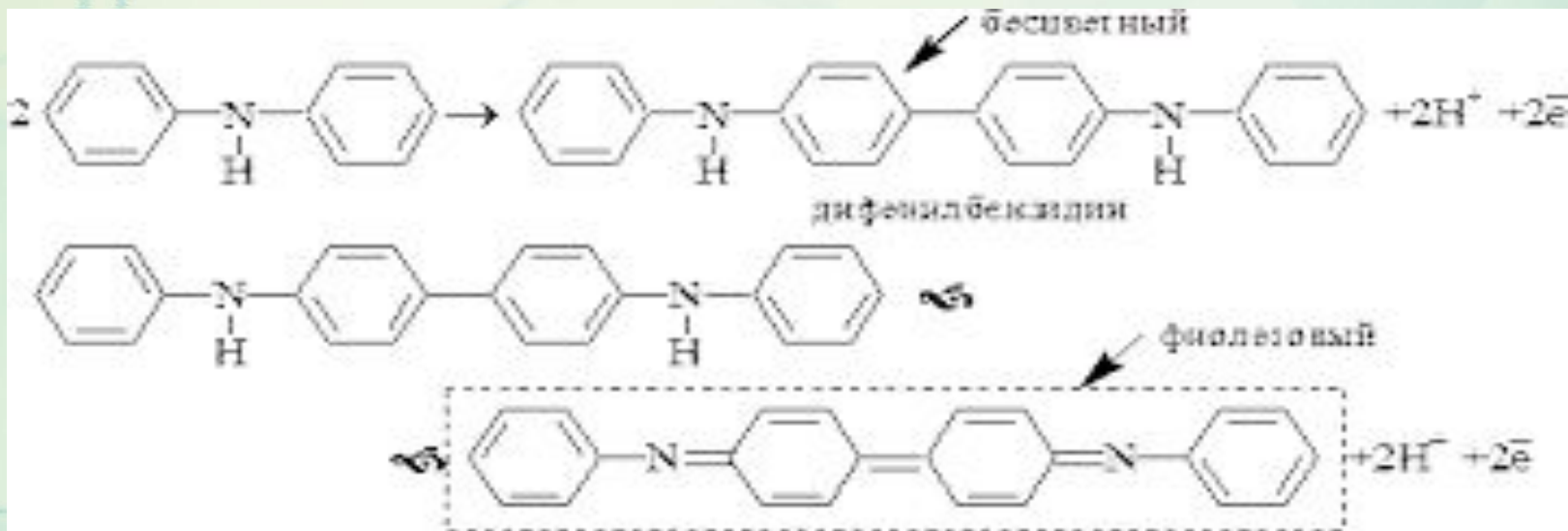
$$E_{\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}} = E_{\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]}$$

$$0,1 \leq \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]} \leq 10$$





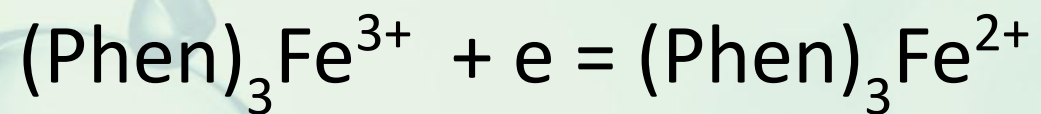
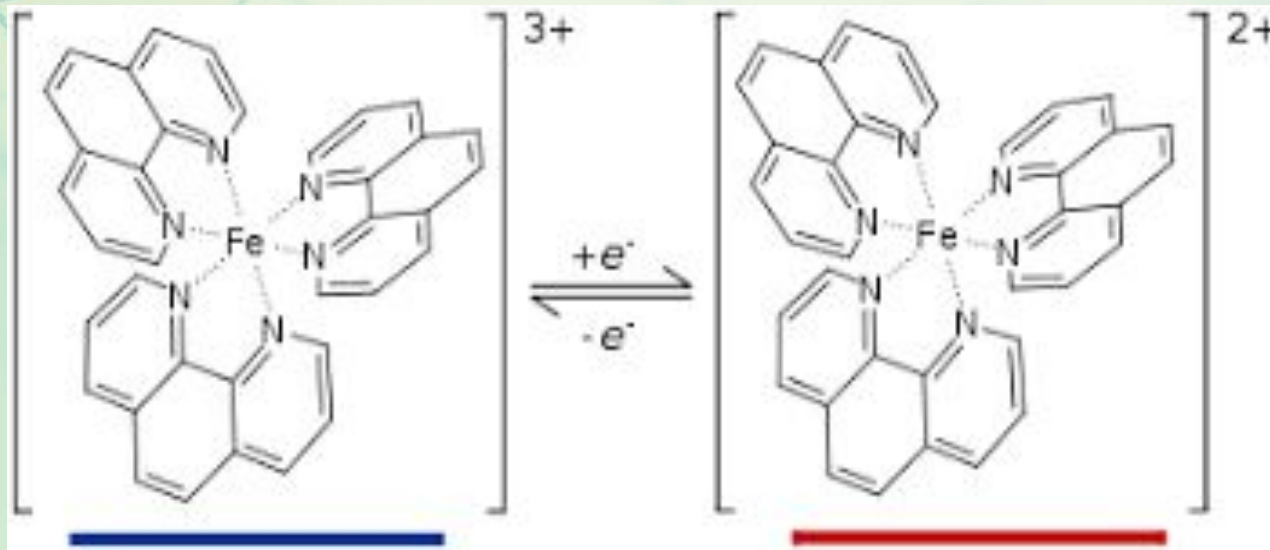
## Дифениламин (одноцветный индикатор)



$$E^0 = 0,76 \text{ В}; \quad n = 2$$



## Ферроин (двухцветный индикатор)



$$E^0 = 1,05 \text{ V}; \quad n = 1$$



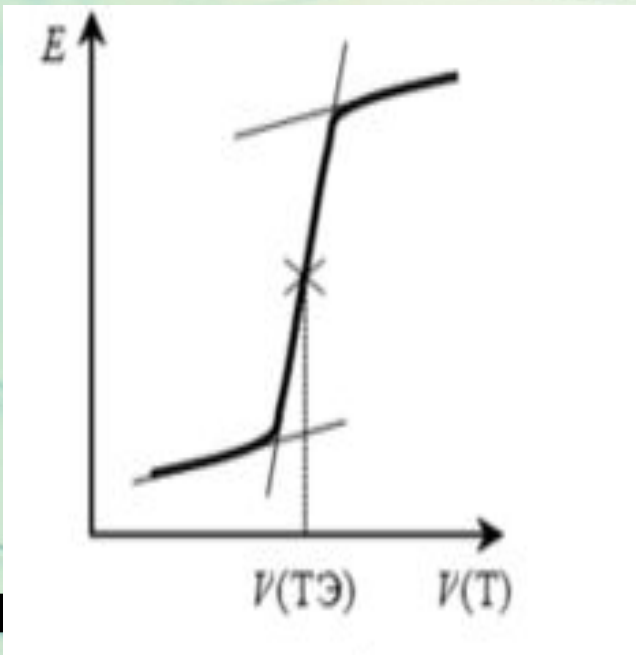
## Правило выбора окислительно - восстановительного индикатора

*Окислительно-восстановительный индикатор выбирают таким образом, чтобы интервал потенциалов перехода окраски индикатора совпадал со скачком на кривой титрования, и стандартный потенциал индикатора ( $E^0$ ) был максимально приближен к потенциалу в точке эквивалентности*



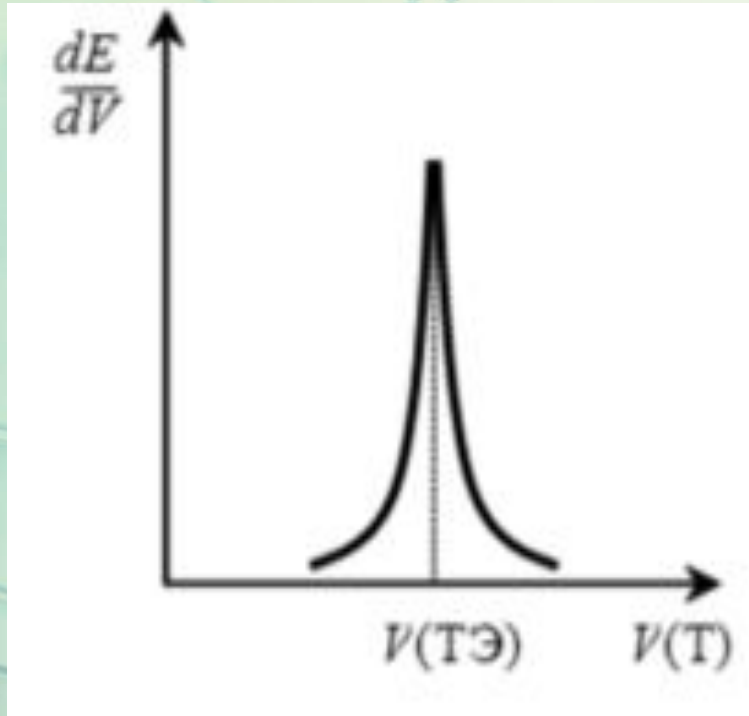


# Потенциометрический метод индикации точки эквивалентности



Окислительно-восстановительное титрование проводят с двумя электродами, один из которых индикаторный (инертный металл), второй - электрод сравнения (электрод). Потенциал электрода сравнения - постоянная величина.





Для нахождения точки эквивалентности часто строят дифференциальную кривую в координатах  $dE/dV - V$ . На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой. Определение точки эквивалентности по дифференциальной кривой значительно точнее, чем по простой зависимости  $E - V$ .

