

Окислительно- восстановительное титрование

План

- Сущность метода ОВТ
- Классификация методов ОВТ
- Требования к реакциям
- Кривые окислительно-восстановительного титрования
- Перманганатометрия
- Возможности метода

Сущность метода



ИЛИ



Классификация

Оксидиметрия – титрантом является раствор окислителя:

- - перманганатометрия (KMnO_4);
- - дихроматометрия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);
- - броматометрия (KBrO_3);
- - цериметрия (раствор солей церия(IV));
- - йодхлорметрия (ICl);
- - нитритометрия (NaNO_2).

Редуктометрия – титрантом является раствор восстановителя:

- - титанометрия (раствор солей титана(III));
- - феррометрия (FeSO_4);
- - аскорбинометрия ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$).

Требования к реакциям

- Реакции должны протекать практически до конца. ($K_p \geq 10^8$)

$$K_p = 10^{\frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n_1 \cdot n_2}{0,059}} \quad \lg K_p = \frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n_1 \cdot n_2}{0,059}$$

E_1^0 и E_2^0 - стандартные ОВ потенциалы редокс-пар, участвующих в реакции;

n_1 и n_2 – количество перераспределяемых электронов.

Реальные потенциалы редокс-пар рассчитывают по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

E^0 - стандартный окислительно-восстановительный потенциал данной редокс-пары;

n - количество электронов, принимающих участие в ОВР;

R - универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$);

F - постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);

T - температура по шкале Кельвина (К);

a_{Ox} и a_{Red} - активность окисленной и восстановленной

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

- Реакции должны протекать достаточно быстро.
- Конечная точка титрования должна определяться четко и однозначно.

Если схематично обозначить окисленную и восстановленную формы индикатора в виде Ind_{Ox} и Ind_{Red} , то полуреакцию, отвечающую изменению окраски можно представить:



ОВ потенциал редокс-пары $\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}$ описывается уравнением Нернста:

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

интервал перехода окраски индикатора:

$$E = E^0 \pm \frac{0,059}{n}$$

Кривые окислительно-восстановительного титрования

Кривая титрования в редокс-метрии – это графическое изображение изменения потенциала от объема прибавленного титранта.

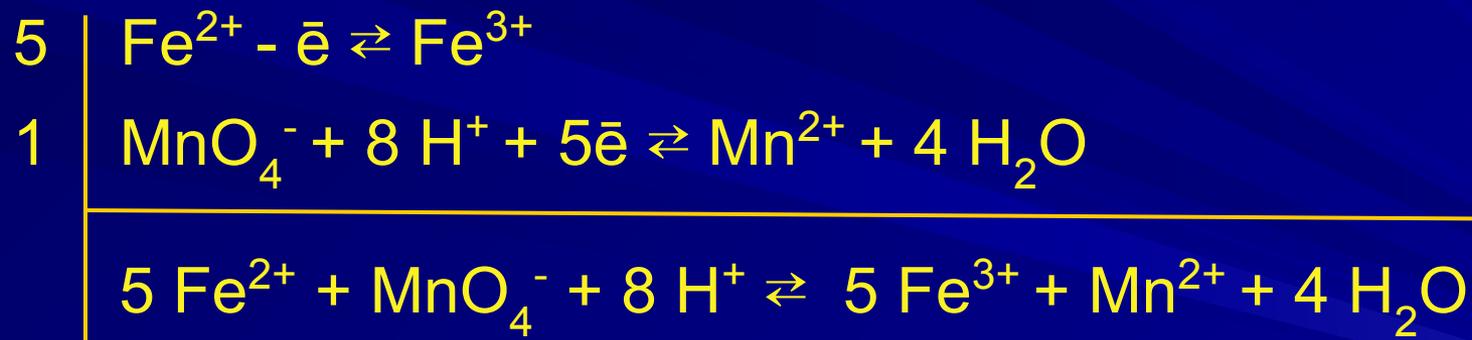
- До точки эквивалентности потенциал рассчитывают по определяемой редокс-паре.
- В точке эквивалентности потенциал раствора рассчитывают по формуле:

$$E = \frac{n_1 E^0_{\text{ox}} + n_2 E^0_{\text{red}}}{n_1 + n_2}$$

- После точки эквивалентности потенциал раствора рассчитывают по редокс-паре титранта.

Кривая титрования железа(II) калия перманганатом

100,0 мл 0,1 н. раствора FeSO_4 титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 с концентрацией ионов водорода $[\text{H}^+]=1$ моль/л.



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

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

До ТЭ

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Точка начала скачка титрования:

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{99,9}{0,1} = 0,77 + 0,059 \cdot 3 = 0,944$$

ТЭ

$$E = \frac{\pi_1 E^0_{\text{ox}} + \pi_2 E^0_{\text{red}}}{\pi_1 + \pi_2} = \frac{5 \cdot 1,51 + 0,77}{5 + 1} = 1,387$$

После ТЭ:

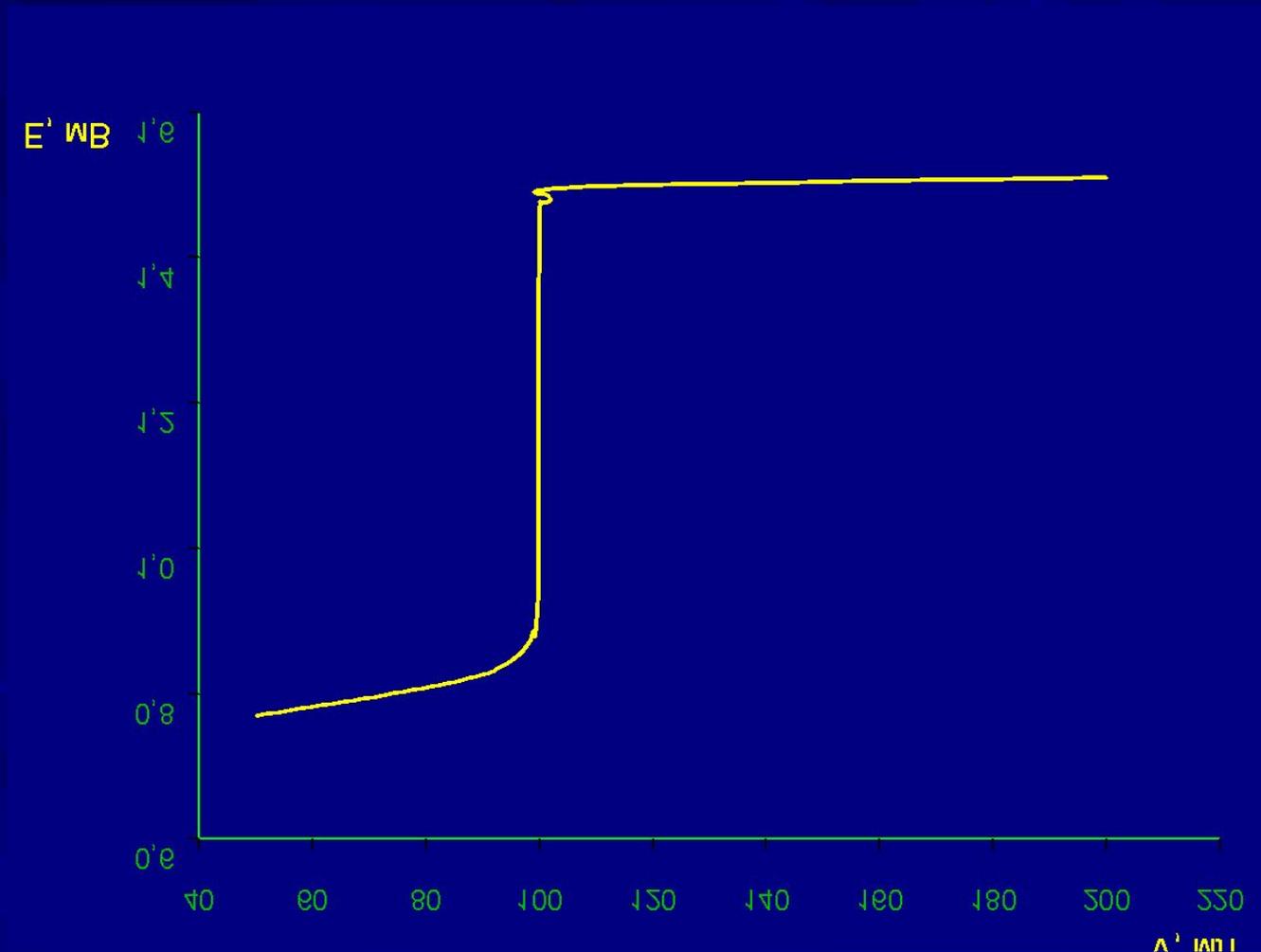
$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Точка конца скачка титрования:

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,1 \cdot 1^8}{100} = 1,475$$

Скачок на кривой титрования находится в пределах потенциала 0,94-1,48 В.

Кривая титрования железа(II) калия перманганатом



В сильноокислой среде в присутствии серной кислоты:



$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}$$

$$f_{\bar{e}} = 1/5$$

В нейтральной:



$$E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2\downarrow, \text{OH}^-} = 0,59 \text{ В}$$

$$f_{\bar{e}} = 1/3$$

В щелочной среде:



$$E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}} = 0,56 \text{ В}$$

$$f_{\bar{e}} = 1$$

В КТТ розовая окраска частично обесцвечивается вследствие реакции:



реакция Гаярда



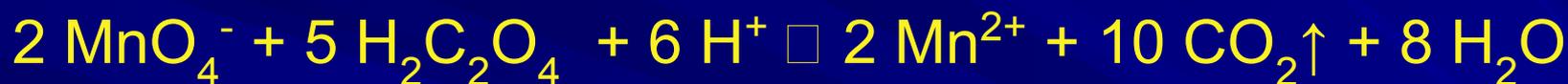
Стандартизацию раствора KMnO_4

проводят по

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , Fe(мет.),

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Стандартизация по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



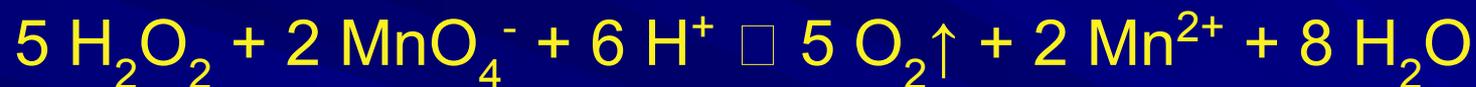
$$f_{\text{э}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = 1/2$$



Возможности метода

- **восстановители:** ионы низших степеней окисления (Fe^{2+} , Cr^{2+} , Sn^{2+} , As^{III} и др.), анионы (Cl^- , Br^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , SCN^- , NO_2^- и др.), поли- и оксикарбоновые кислоты, альдегиды, сахара и др. чаще прямым способом титрования;
- **окислители:** Fe^{3+} , Ce^{IV} , Cr^{VI} , BrO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и др. способом обратного титрования;
- **вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами (индифферентные вещества):** Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} способом обратного и заместительного титрования.

Определение H_2O_2



$$f_{\text{э}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 1/2$$

Определение железа(II) в соли Мора
 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



$$f_{\text{e}}(\text{Fe}) = 1$$

Преимущества метода:

- Калия перманганат доступный и относительно недорогой реагент.
- KMnO_4 отличается высоким редокс-потенциалом, является сильным окислителем.
- Безындикаторное титрование.
- Титрование проводят преимущественно в кислой среде, но возможно проведение в любых средах.

Недостатки:

- Титрант готовят по установленному титру.
- Растворы KMnO_4 неустойчивы при хранении. Необходимо проверять титр.
- Титрование не рекомендуется проводить в присутствии HCl .
- Иногда необходимо нагревание, а это недопустимо при титровании термолабильных веществ.