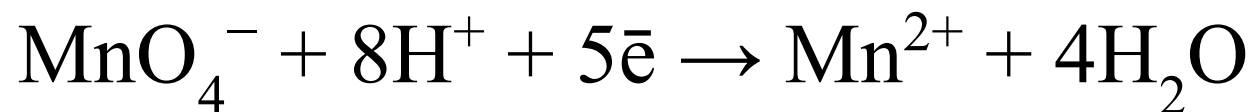
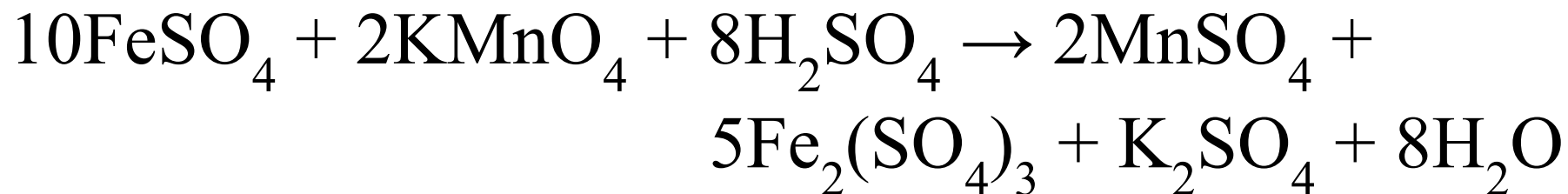


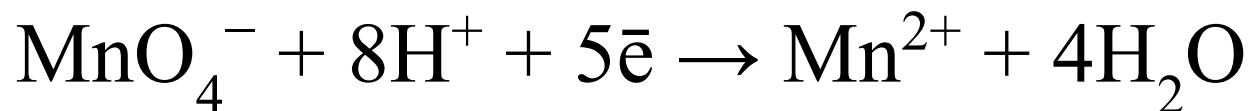
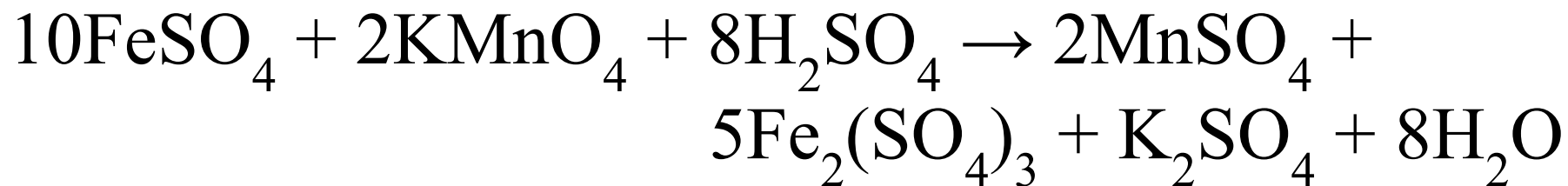
Окислительно-восстановительное титрование

$$M_{\text{ЭКВ}}(X) = f_{\text{ЭКВ}} \cdot M(X)$$

$$f = 1/z$$

z — число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции



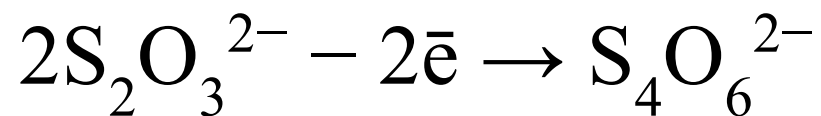
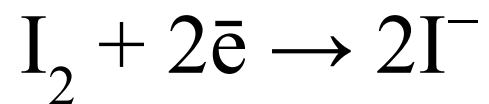
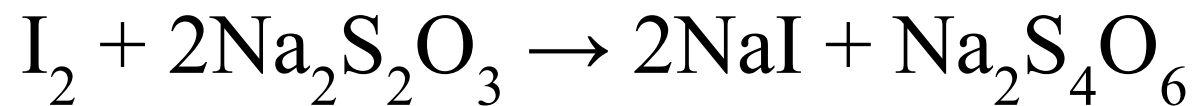


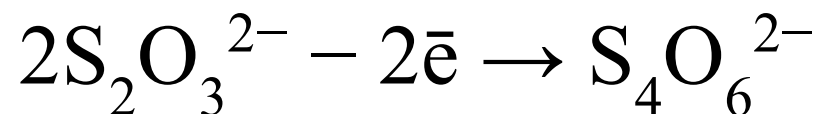
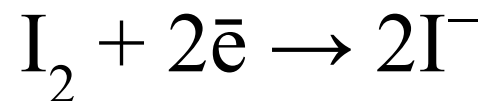
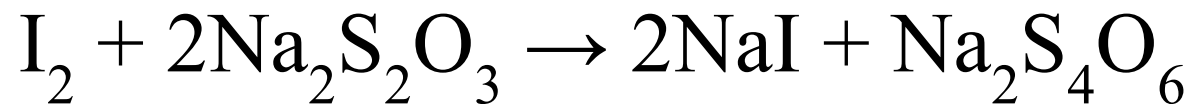
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1/5,$$

$$M(1/5\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) / 5;$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{FeSO}_4) = 1$$

$$M(\text{FeSO}_4) = M(\text{FeSO}_4)/1$$



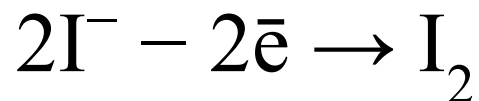
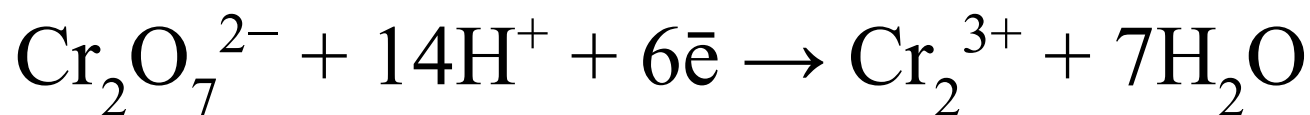
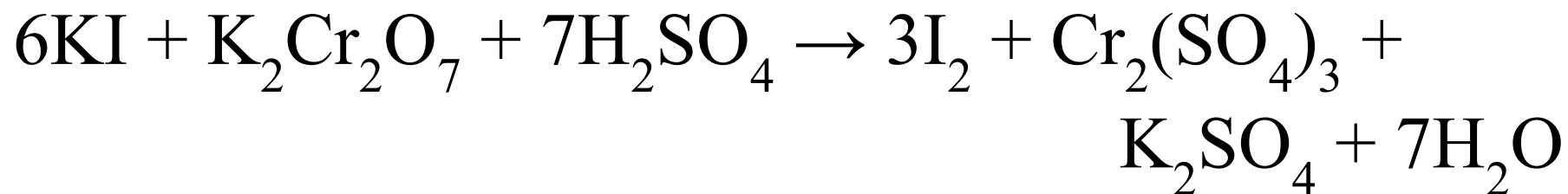


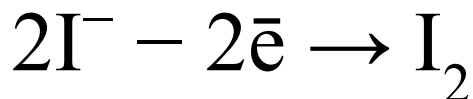
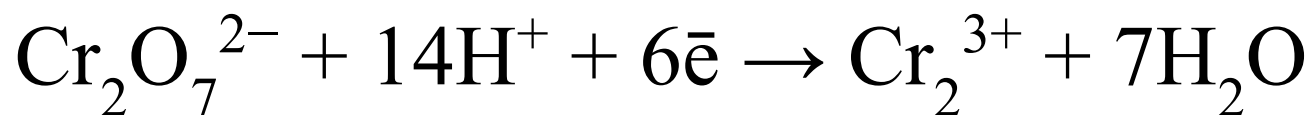
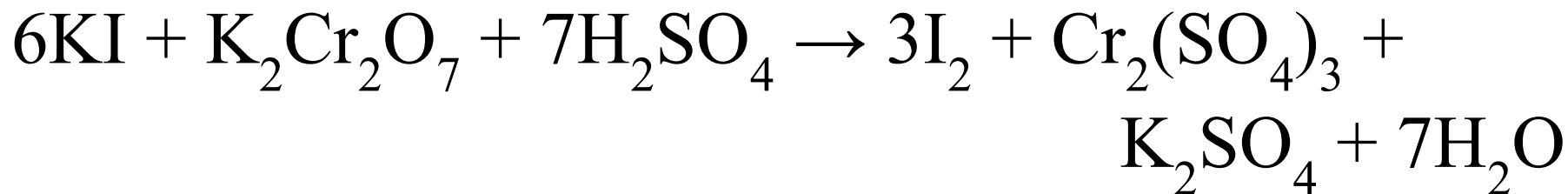
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{I}_2) = 1/2$$

$$M(1/2 \text{ I}_2) = M(\text{I}_2)/2;$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$$

$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/1$$



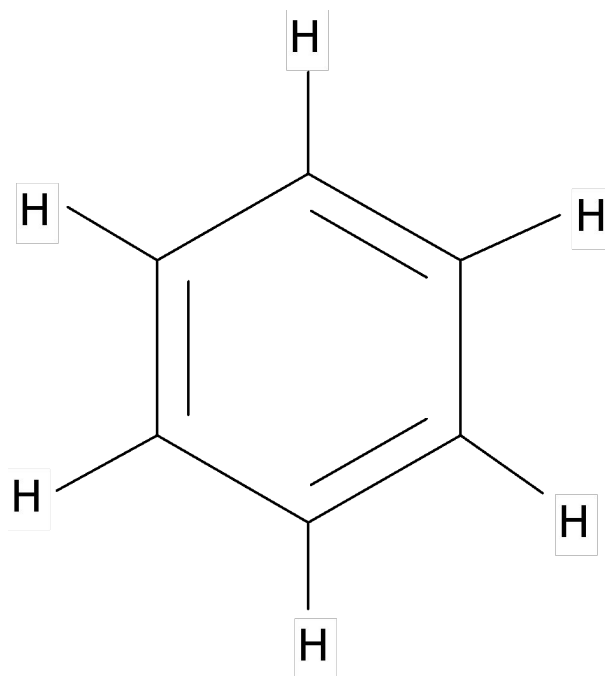
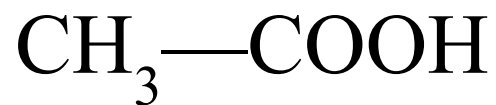
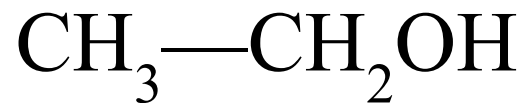
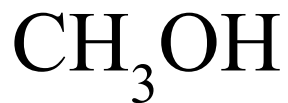
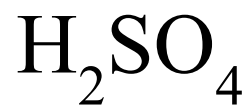


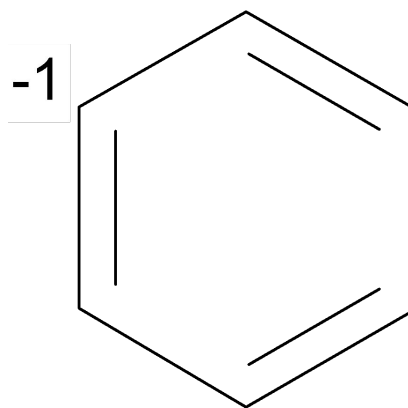
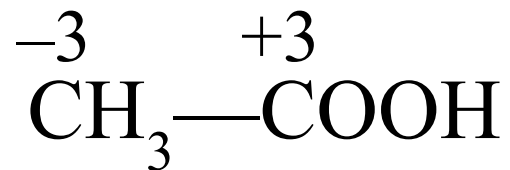
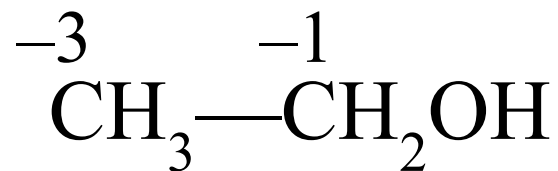
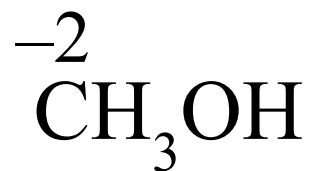
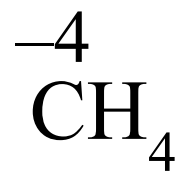
$$f_{\text{ЭKB}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6$$

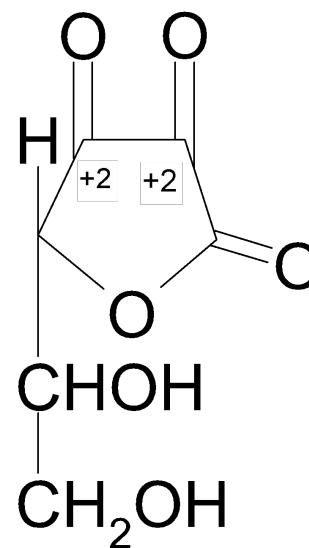
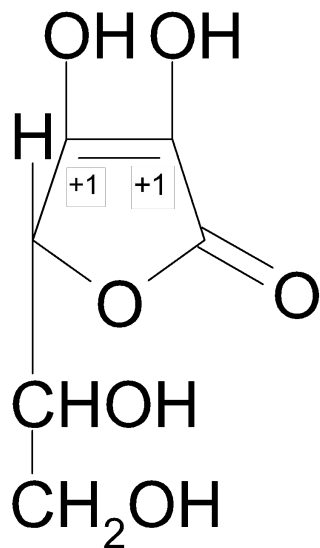
$$M_{\text{ЭKB}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/6$$

$$f_{\text{ЭKB}}(\text{KI}) = 1$$

$$M(\text{KI}) = M(\text{KI})/1$$







$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{АсК.К.}) = 1/2$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{АсК.К.}) = M(\text{АсК.К.})/2$$

Перманганатометрия

Титрант – 0,02 М или 0,1 М ($1/5 \text{ KMnO}_4$) или 0,1 н. раствор KMnO_4

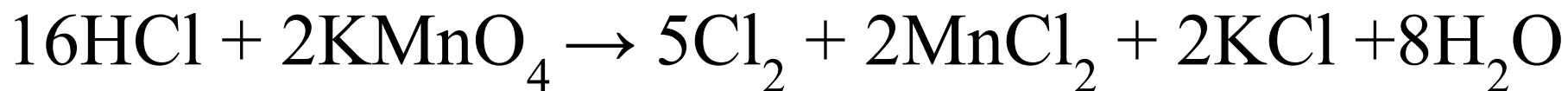
По точной навеске приготовить нельзя, т.к. сильный окислитель.

Готовят раствор приблизительно нужной концентрации, выдерживают 7-10 дней или кипятят 10 минут для окисления восстановителей, содержащихся в воде

Фильтруют через стеклянный фильтр.

Стандартизацию проводят по щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, оксиду мышьяка (III) As_2O_3 , металлическому железу.

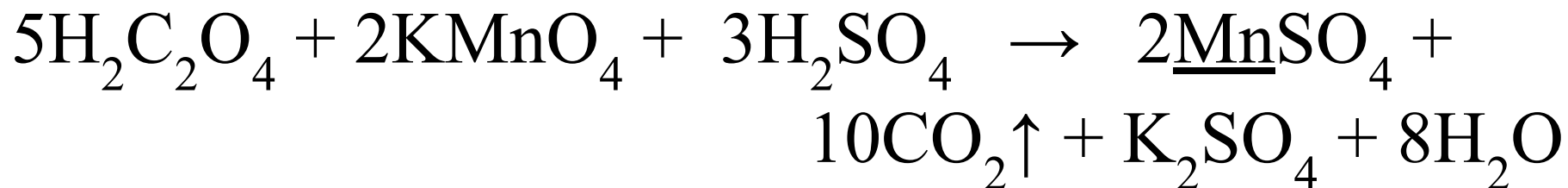
Стандартизацию проводят только в сернокислой среде.



Индикатор – сам титрант.

Стандартизация 0,1 н. по щавелевой кислоте

60-70 °C



Этикетка:

0,02 М или 0,1 М ($1/5\text{KMnO}_4$) или 0,1 н.

$$K = 0,9972$$

Хранят в темном месте, в склянках темного
стекла

свет

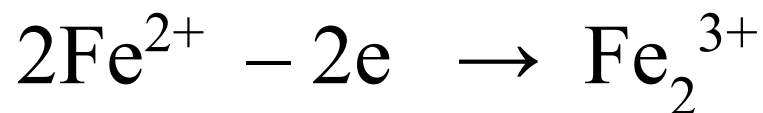
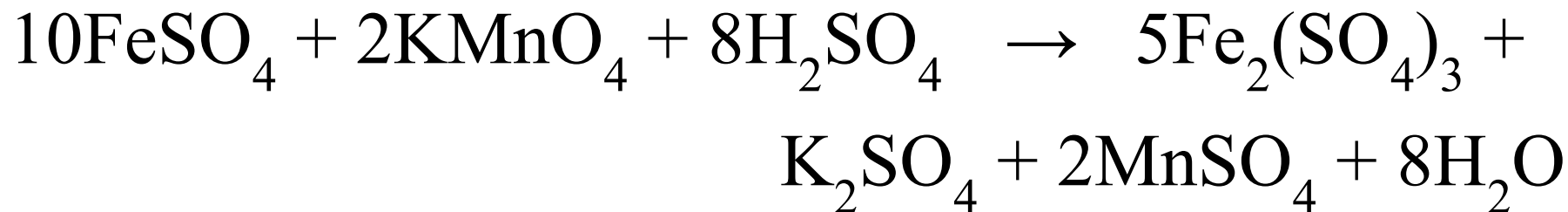


По ГФ XIII стандартизация по тиосульфату
натрия

Применение:

прямая перманганатометрия

Железа (II) сульфат:

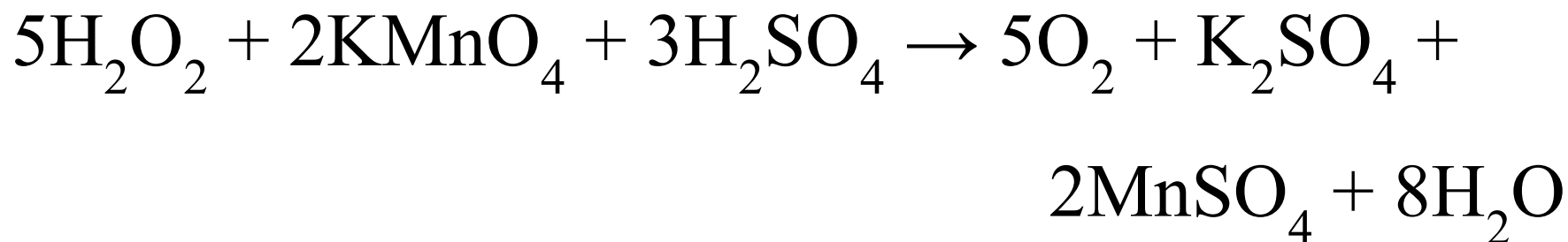


$$T(\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{FeSO}_4)}{1000}$$

$$m(\text{FeSO}_4) = V(\text{KMnO}_4) \cdot K \cdot T(\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4)$$

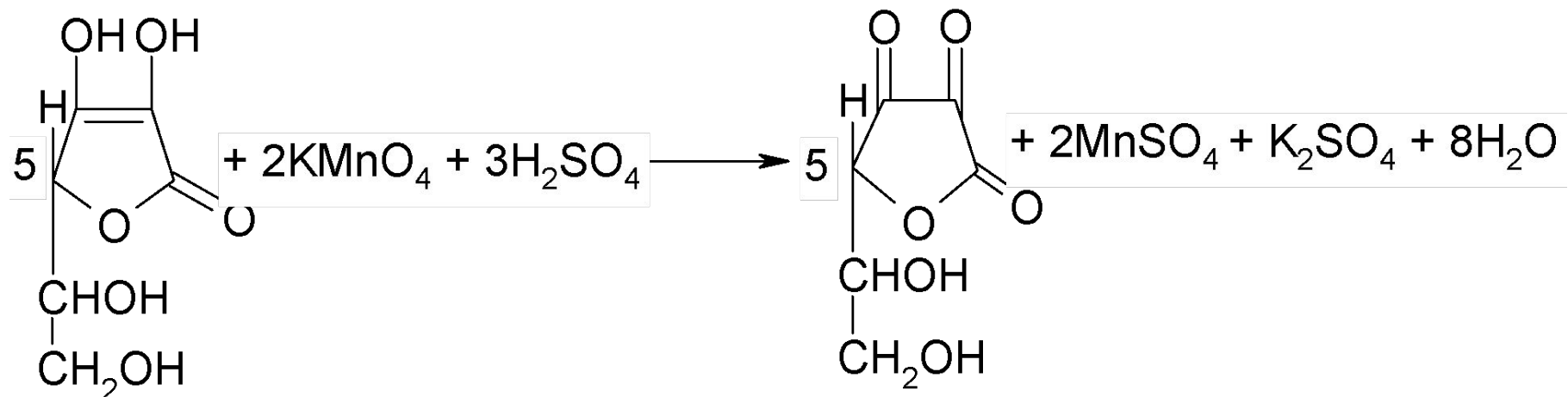
$$\omega(\text{FeSO}_4) = \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot K \cdot T(\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4) \cdot 100}{a(\text{FeSO}_4)}, \%$$

Перекись водорода:



$$T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{O}_2)}{1000}$$

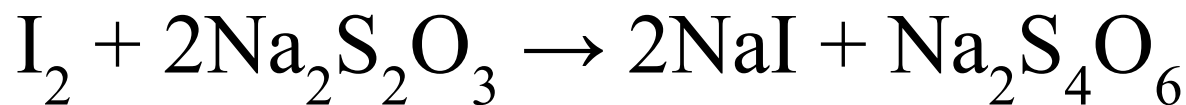
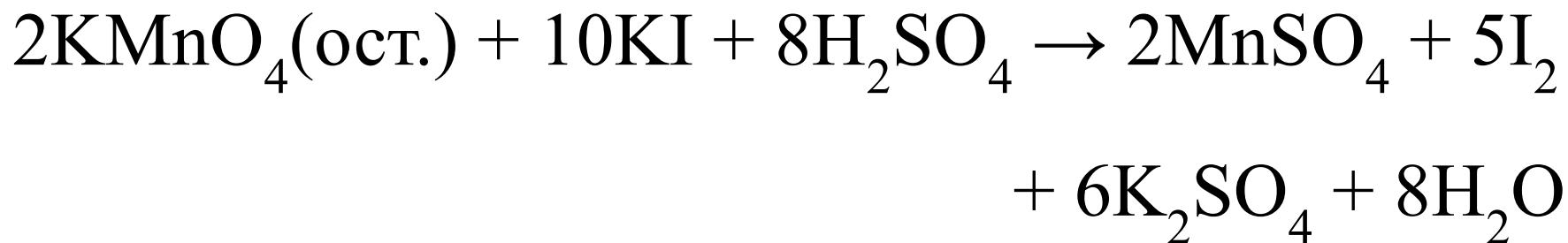
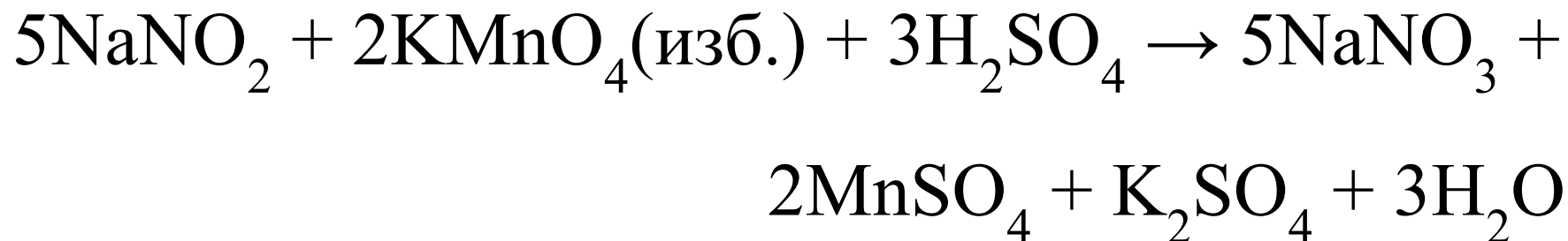
Аскорбиновая кислота:



$$T(\text{KMnO}_4/\text{Аск.к.}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Аск.к.})}{1000}$$

обратная перманганатометрия

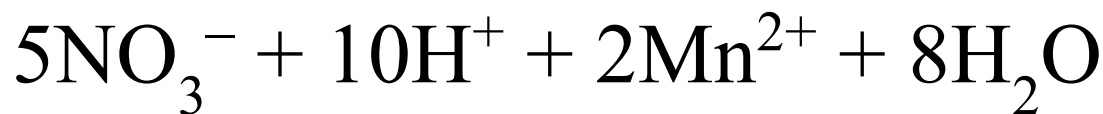
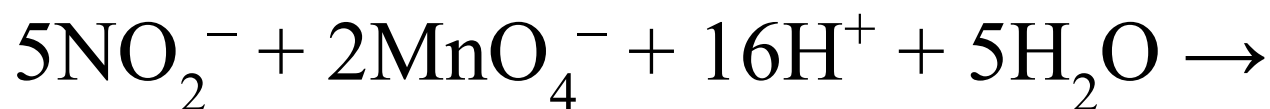
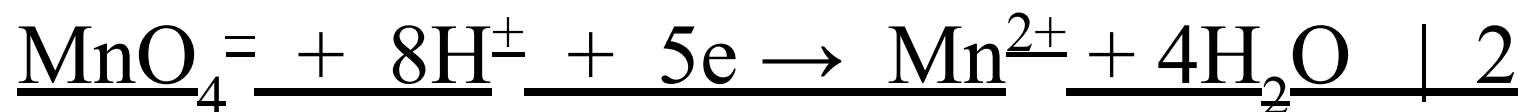
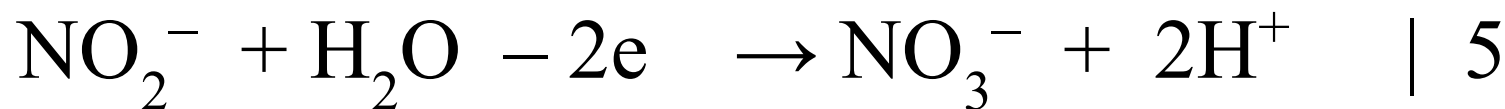
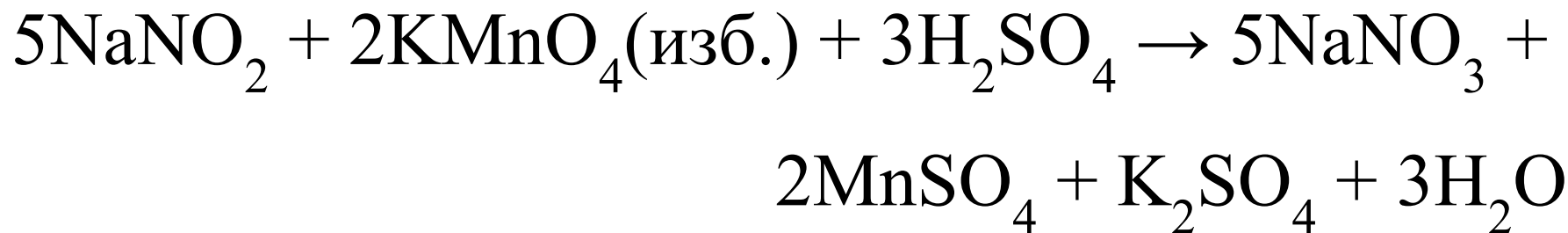
Натрия нитрит:



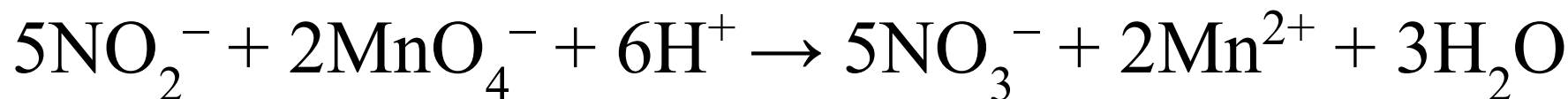
$$\omega(\text{NaNO}_2) = \frac{(V_{\text{KMnO}_4} \cdot K - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot K) \cdot T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{NaNO}_2) \cdot 100}{a(\text{NaNO}_2)} (\%)$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{NaNO}_2) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaNO}_2)}{1000}$$





ИЛИ



Кривые окислительно-восстановительного титрования

Выражают зависимость величины потенциала от концентрации титранта

Задача. Рассчитать и построить кривую титрования соли Fe (II) раствором перманганата калия, если

$$E^{\circ} (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ В};$$

$$E^{\circ} (\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}) = + 1,51 \text{ В}$$

Какой из индикаторов можно использовать в данном случае?

2,2 – Дипиридил (комплекс с рутением)

$$E^{\circ} = 1,33 \text{ В}$$

Дифениламин-2,2 –дикарбоновая кислота

$$E^{\circ} = 1,26 \text{ В}$$

Комплекс 1,10-фенантролина с Fe (II)

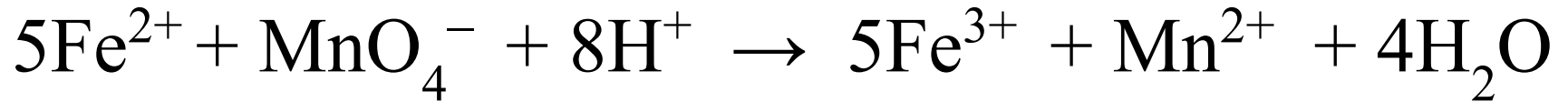
$$E^{\circ} = 1,14 \text{ В}$$

Фенилантраниловая кислота $E^{\circ} = 1,08 \text{ В}$

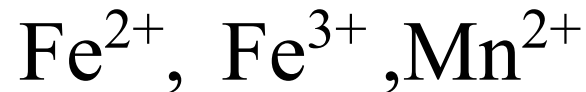
Дифениламин $E^{\circ} = 0,76 \text{ В}$

Метиленовый голубой $E^{\circ} = 0,53 \text{ В}$

Индиготетрасульфоновая кислота $E^{\circ} = 0,36 \text{ В}$



В начале титрования и до т.э. в растворе будут:



Потенциал системы будет определяться парой
восстановителя $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Величина потенциала может быть вычислена по
уравнения Нернста:

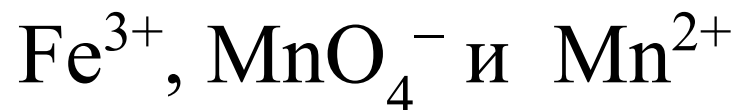
$$E = E^\circ + 0,059/1 \lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

В точке эквивалентности:

$$E = (mE^{\circ}_{\text{В-ЛЯ}} + nE^{\circ}_{\text{ОК-ЛЯ}})/(m + n)$$



за т. э. в растворе будут:



Потенциал будет определяться парой
окислителя $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

Величина потенциала вычисляется по
уравнению Нернста:

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

Пусть концентрация ионов водорода равна 1 М

Доб-но	От-но	$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$E = E^{\circ} + 0,059 / 1 \lg [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$
KMnO_4^-	в %			
9	9	$9/91 \approx 10^{-1}$	-1	$0,77 - 0,059 = 0,71 \text{ В}$
50	50	$50/50 = 1$	0	$0,77 \text{ В}$
99	99	$99/1 \approx 10^2$	2	$0,77 + 0,059 \cdot 2 = 0,89 \text{ В}$
99,9	99,9	$99,9/0,1 \approx 10^3$	3	$0,77 + 0,059 \cdot 3 = 0,95 \text{ В}$
100	$E = (mE^{\circ}_{\text{В-ЛЯ}} + nE^{\circ}_{\text{ОК-ЛЯ}}) / (m+n) = (1 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,51) / (1+5) = 1,39 \text{ В}$			

Доб-но	Изб-к	$\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$	$\lg_{\text{дробн}}$	$E = E^\circ + 0,059/5 \lg_{\text{др}}$
KMnO_4^-	в %			

100,1	0,1	$0,1/100 \approx 10^{-3}$	-3	$1,51 + (0,059/5) \cdot (-3) =$ $1,475 \text{ В}$
-------	-----	---------------------------	----	--

101	1	$1/100 = 10^{-2}$	-2	$1,51 + (0,059/5) \cdot (-2)$ $= 1,486 \text{ В}$
-----	---	-------------------	----	--

110	10	$10/100 = 10^{-1}$	-1	$1,51 + (0,059/5) \cdot (-1)$ $= 1,498 \text{ В}$
-----	----	--------------------	----	--

Скачок от 0,95 В до 1,475 В

2,2 – Дипиридил (комплекс с рутением)

$$E^{\circ} = 1,33 \text{ В}$$

Дифениламин-2,2 –дикарбоновая кислота

$$E^{\circ} = 1,26 \text{ В}$$

Комплекс 1,10-фенантролина с Fe (II)

$$E^{\circ} = 1,14 \text{ В}$$

Фенилантраниловая кислота $E^{\circ} = 1,08 \text{ В}$

Дифениламин $E^{\circ} = 0,76 \text{ В}$

Метиленовый голубой $E^{\circ} = 0,53 \text{ В}$

Индиготетрасульфоновая кислота $E^{\circ} = 0,36 \text{ В}$

Интервал изменения окраски индикаторов



$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind(ок)}]}{[\text{Ind(вос)}]}$$

$$\frac{[\text{Ind(ок)}]}{[\text{Ind(вос)}]} = 10 - \text{наблюдаем окраску окисленной формы}$$

$$E = E^{\circ} + 0,059/n \lg 10 = E^{\circ} + 0,059/n$$

$\frac{[\text{Ind(ок)}]}{[\text{Ind(вос)}]} = 0,1$ – наблюдаем окраску восстановл. формы

$$E = E^{\circ} + 0,059/n \lg 0,1 = E^{\circ} - 0,059/n$$

$$\Delta E = E^{\circ} \pm 0,059/n$$

Индикаторы окислительно-восстановительного титрования

1. Специфические – индикаторы, которые взаимодействуют с одной из форм окислительно-восстановительной пары с изменением окраски (крахмал)
2. Редокс-индикаторы - вещества, которые при определенном потенциале раствора окисляются или восстанавливаются с изменением окраски

Редокс-индикаторы:

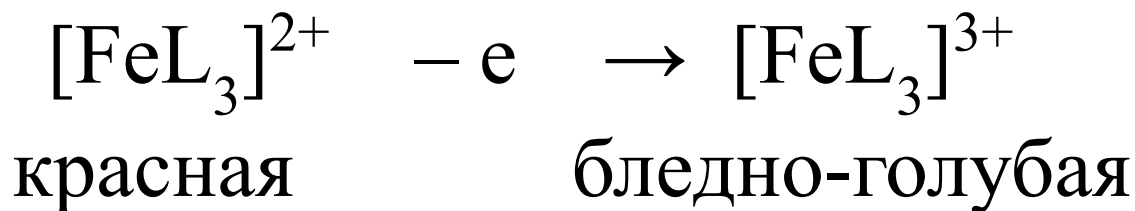
1. Обратимые $\Delta E = E^{\circ} \pm 0,059/n$

Дифениламин $E^{\circ} = 0,76 \text{ В}$

бесцветный – фиолетовый

м.р. в воде, готовят 1% р-р в концентр. H_2SO_4

Ферроин – комплекс Fe(II) с о-фенантролином
 $E^{\circ} = 1,14 \text{ В}$



Фенилантраниловая кислота ($E^{\circ} = 1,08 \text{ В}$) и др.

2. Необратимые

Метилловый оранжевый

Метилловый красный,

Нейтральный красный

При окислении необратимо исчезает окраска
раствора

Индикаторные ошибки окислительно-восстановительного титрования

Индикаторная ошибка рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{n'(X)}{n(X)} \cdot 100$$

$n'(X)$ – количество неоттитрованного вещества
(или избыточно прибавленного титранта)

$n(X)$ – количество вещества, взятого для
титрования

Задача. Рассчитать ошибку титрования железа сульфата (II) раствором KMnO_4 в сернокислой среде при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л с индикатором дифениламином ($E^\circ = 0,76 \text{ В}$).

Потенциал системы в т.э.:

$$E = \frac{(mE^\circ_{\text{В-ЛЯ}} + nE^\circ_{\text{ОК-ЛЯ}})}{(m+n)} = \frac{(1 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,51)}{(1+5)}$$

$$= 1,39 \text{ В}$$

Таким образом,

Изменение окраски произойдет при 0,76 В

Т.э. наступит при 1,39 В, следовательно,

раствор недотитрован.

Потенциал системы рассчитывался по паре

$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ ($E^\circ = 0,77 \text{ В}$) и закончили

титровать при 0,76 В

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

$$0,76 = 0,77 + 0,059/1 \lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

$$\lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = -0,169$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,68 = \frac{0,68}{1}$$

$$X = \frac{n'(X)}{n(X)} \cdot 100$$

$n'(X) = 1$ (количество неоттитрованного в-ва)

$n(X) = 1 + 0,68$ (количество вещества, взятого для титрования)

Ошибка титрования составит:

$$X = \frac{1}{1 + 0,68} \cdot 100 = 59,5 \%$$

Индикаторная ошибка д.б. не более 0,1 %.

Задача. Рассчитать и построить кривую титрования соли олова (II) раствором соли железа (III), если $E^{\circ} (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ В}$ и $E^{\circ} (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = + 0,15 \text{ В}$.

Какой из индикаторов вы выберете?

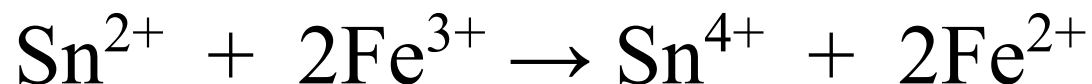
Дифениламин $E^{\circ} = 0,76 \text{ В}$

Метиленовый голубой $E^{\circ} = 0,53 \text{ В}$

Индиготетрасульфоновая кислота $E^{\circ} = 0,36 \text{ В}$

Нейтральный красный $E^{\circ} = 0,24 \text{ В}$

Рассчитать ошибку титрования с индикатором — метиленовый голубой



В начале титрования и до т.э. в растворе будут:



Потенциал системы будет определяться парой
восстановителя $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$,

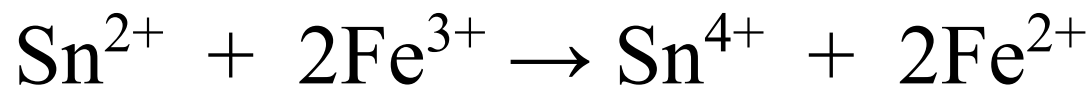
Величина потенциала вычисляется по
уравнению Нернста:

$$E = E^{\circ} + 0,059/2 \lg[\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]$$

В точке эквивалентности:

$$E = (mE^{\circ}_{\text{В-ЛЯ}} + nE^{\circ}_{\text{ОК-ЛЯ}}) / (m + n)$$

$$E = (2 \cdot 0,15 + 1 \cdot 0,77) / 3 = 0,36 \text{ В}$$



за т. э. в растворе будут:



Потенциал будет определяться парой
окислителя $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Величина потенциала вычисляется по
уравнению Нернста:

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

Доб-но Fe^{3+}	От-но в %	$\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$	$\lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$	E
9	9	$9/91 \approx 10^{-1}$	-1	0,12 В
50	50	$50/50 \approx 1$	0	0,15 В
90	90	$90/10 \approx 10^1$	1	0,18 В
99	99	$99/1 \approx 10^2$	2	0,21 В
99,9	99,9	$99,9/0,1 \approx 10^3$	3	0,24 В
100				0,36 В

Доб-но Fe^{3+}	Изб-к в %	$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	E
100,1	0,1	$0,1/100 \approx 10^{-3}$	-3	0,59 В
101	1	$1/100 = 10^{-2}$	-2	0,65 В
110	10	$10/100 = 10^{-1}$	-1	0,71 В

Скачок от 0,24 В до 0,59 В

Метиленовый голубой $E^{\circ} = 0,53 \text{ В}$

Индиготетрасульфоновая кислота $E^{\circ} = 0,36 \text{ В}$

Нейтральный красный $E^{\circ} = 0,24 \text{ В}$

Изменение окраски произойдет при 0,53 В
Т.э. наступит при 0,36 В, следовательно,
раствор перетитрован.

Потенциал системы рассчитывался по паре
окислителя $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ ($E^\circ = 0,77 \text{ В}$)

Закончили титровать при 0,53 В

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

$$0,53 = 0,77 + 0,059/1 \lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

$$\lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = -6,949$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1 \cdot 10^{-7} = \frac{1 \cdot 10^{-7}}{1}$$

$$X = \frac{1 \cdot 10^{-7}}{1} \cdot 100 = 1 \cdot 10^{-5} \%$$

$n'(X) = 1 \cdot 10^{-7}$ (количество избыточно прибавленного титранта)

$n(X) = 1 + 1 \cdot 10^{-7} \approx 1$ (количество вещества, взятого для титрования)

Дихроматометрия

Титрант – 0,0167 М или 0,1 М ($1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
или 0,1 н. раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Стандартный раствор можно приготовить по точной навеске



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/6$$

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – оранжевая окраска

Cr^{3+} – зеленоватая окраска, однако

интенсивности цвета не хватает для фиксации
конечной точки титрования

Ind – дифениламин, дифениламинсульфоновая
кислота и др.

$$a(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{теор}} = C_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M_{\text{экв}}$$

$$(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V \text{ (л)}$$

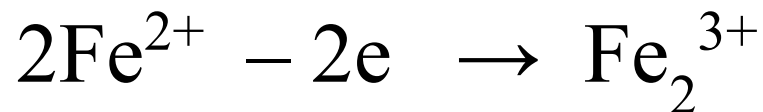
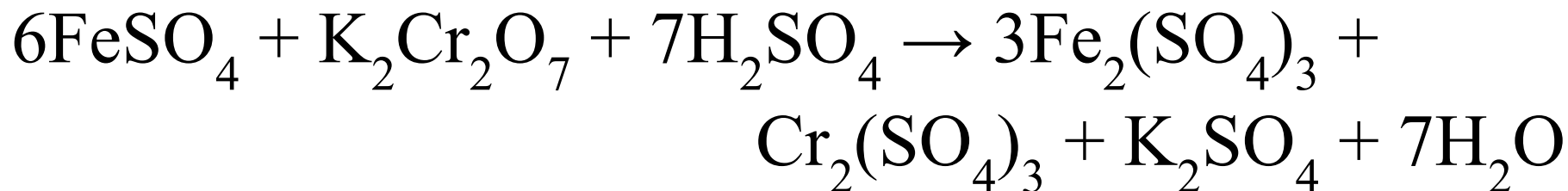
$$C_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{прак}} = \frac{a(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{прак}}}{M_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{л})}$$

$$K = \frac{C_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{прак}}}{C_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{теор}}}$$

Применение:

прямая дихроматометрия

Железа (II) сульфат:



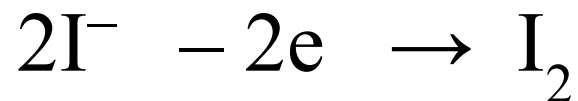
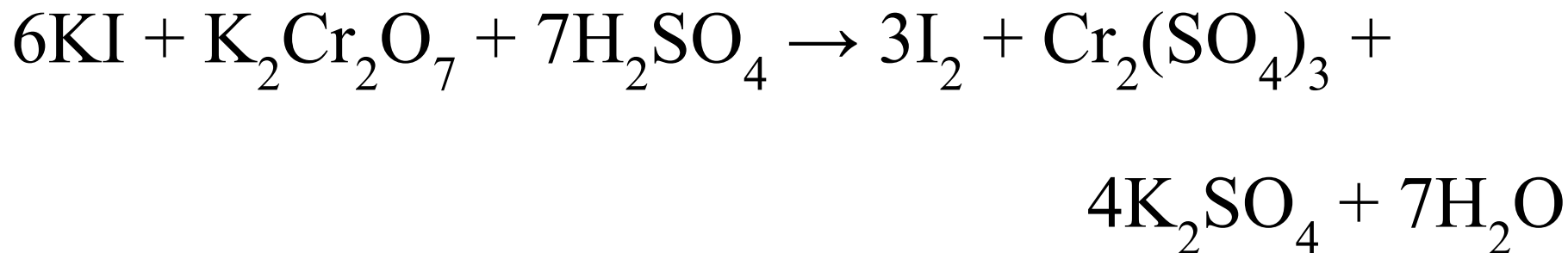
$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{FeSO}_4) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{FeSO}_4)}{1000}$$

Расчет массы и массовой доли (%)

$$m(\text{FeSO}_4) = V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot K \cdot T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{FeSO}_4)$$

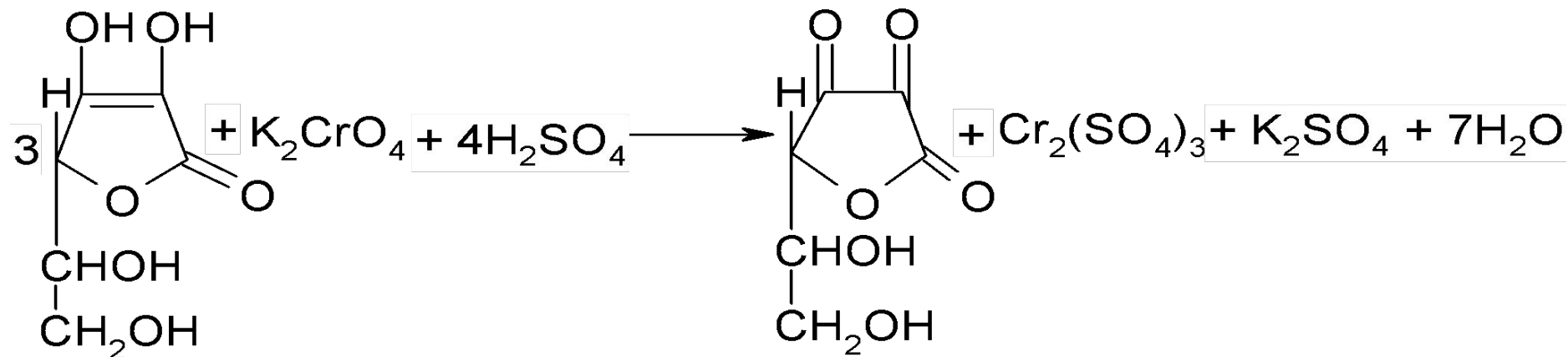
$$\omega(\text{FeSO}_4) = \frac{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot K \cdot T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{FeSO}_4) \cdot 100}{a(\text{FeSO}_4)}, \%$$

Калия иодид:



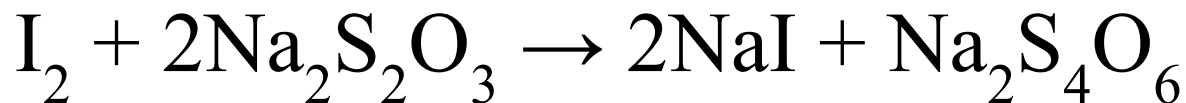
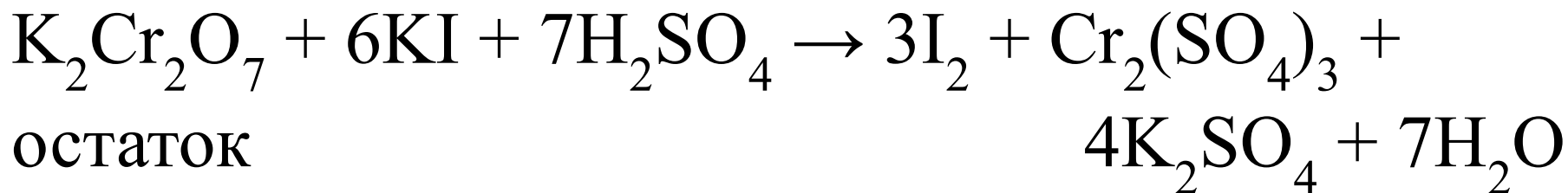
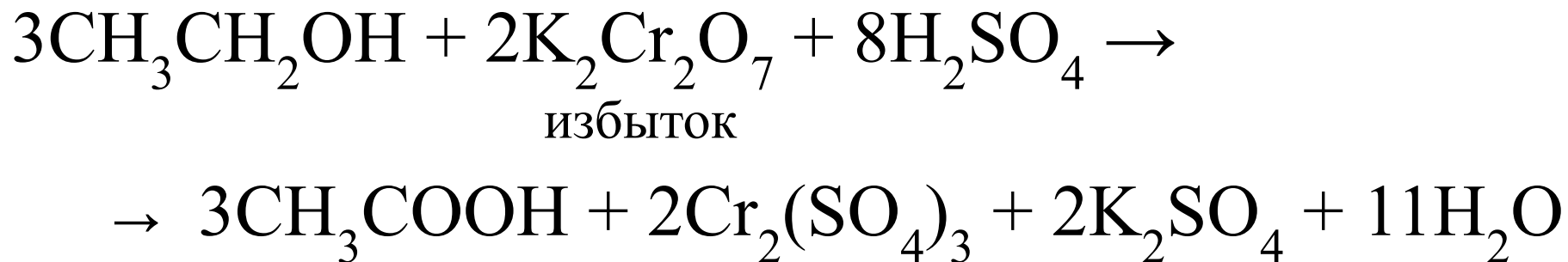
$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{KI}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{KI})}{1000}$$

Кислота аскорбиновая:



$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Аск.к.}) = \frac{C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(1/2\text{Аск.к.})}{1000}$$

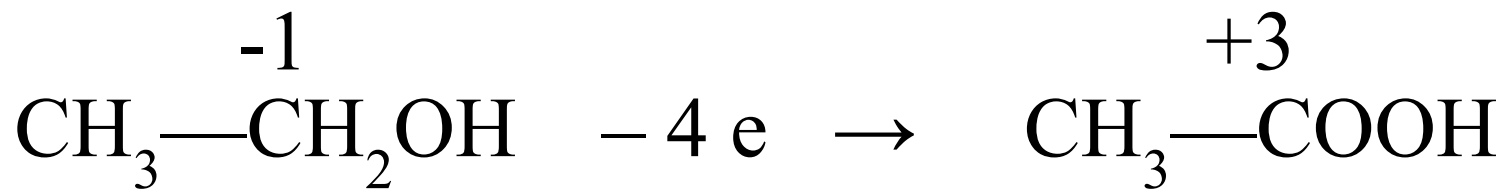
Обратная дихроматометрия применяется для определения спирта этилового:



Расчет массовой доли (%)

$$\omega(\text{Cп}) = \frac{(V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \text{K} - V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \text{K}) \cdot \text{T}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cп}) \cdot 100}{a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})} (\%)$$

$$\text{T}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cп}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cпитра})}{1000}$$



Преимущества дихроматометрии перед перманганатометрией

1. Титрант можно приготовить по точной навеске
2. Титрование можно проводить в присутствии HCl

$$E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В}$$

$$E^{\circ}(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^{-}) = 1,33 \text{ В}$$

При титровании Cl^{-} не окисляются $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -
ионами