

Методы окислительно-восстановительного титрования (ОВТ)

- перманганатометрия – в качестве титранта используется раствор

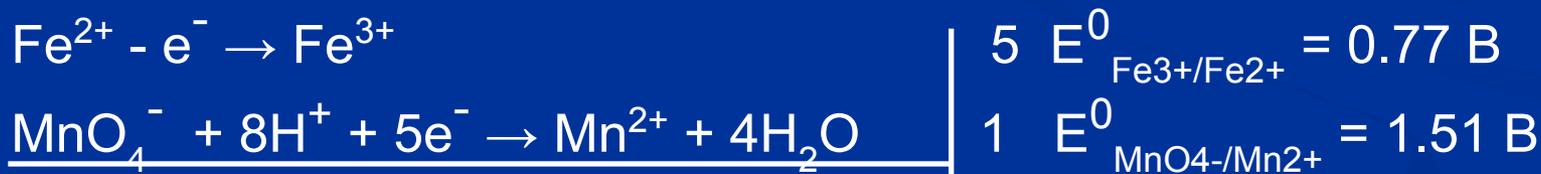


- хроматометрия - в качестве титранта используется раствор



- йодометрия - в качестве титранта используется раствор I_2

Пример 1. Определение ионов Fe^{2+} раствором KMnO_4 .



1) До точки эквивалентности $\tau < 1$ (в растворе ОВ-пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$):

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Обозначим C_0 – начальная концентрация Fe^{2+}

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = C_0 - C_0 \cdot \tau, \quad C_{\text{Fe}^{3+}} = C_0 \cdot \tau,$$

тогда:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 + 0.059 \cdot \lg \frac{C_0 \cdot \tau}{C_0 \cdot (1 - \tau)}$$

2) В точке эквивалентности $\underline{T = 1}$:

$$E_{\text{т.э.}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

3) После точки эквивалентности $\underline{T > 1}$ (в растворе присутствует ОВ-пара $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$):

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Пусть $C_{\text{MnO}_4^-} = C_0 - C_0 \cdot T = C_0 \cdot (1 - T)$, $C_{\text{Mn}^{2+}} = C_0$, тогда:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 + 0.0118 \cdot \lg (T - 1)$$

Пример 2. Построить кривую титрования Fe^{2+} раствором KMnO_4 , исходя из следующих условий: $C_{\text{H}^+} = 1$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = C(1/5\text{KMnO}_4) = 0.1$ моль/л, $V(\text{Fe}^{2+}) = 10.0$ мл

№ п/п	V_{KMnO_4} , мл	$T = \frac{V_{(\text{KMnO}_4)\text{оттитр.}}}{V_{(\text{KMnO}_4)\text{экв.}}}$	E, В
До точки эквивалентности:			
$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 + 0.059 \cdot \lg \frac{T}{1 - T}$			
1	0	0	-
2	0.10	$0.1/10 = 0.010$	$E = 0.77 + 0.059 \cdot \lg (0.01/0.001) = 0.700$
3	5.00	$5.0/10 = 0.500$	$E = 0.77 + 0.059 \cdot \lg (0.5/0.5) = 0.770$

4	9.00	9.0/10 = 0.900 недотитровано на 10 %	$E = 0.77 + 0.059 \cdot \lg (0.9/0.1) = 0.830$
5	9.90	9.9/10 = 0.990 недотитровано на 1 %	$E = 0.77 + 0.059 \cdot \lg (0.99/0.01) = 0.880$
6	9.95	9.95/10 = 0.995 недотитровано на 1 каплю	$E = 0.77 + 0.059 \cdot \lg (0.995/0.005) = 0.910$

В точке эквивалентности.

$$E_{\text{т.э.}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

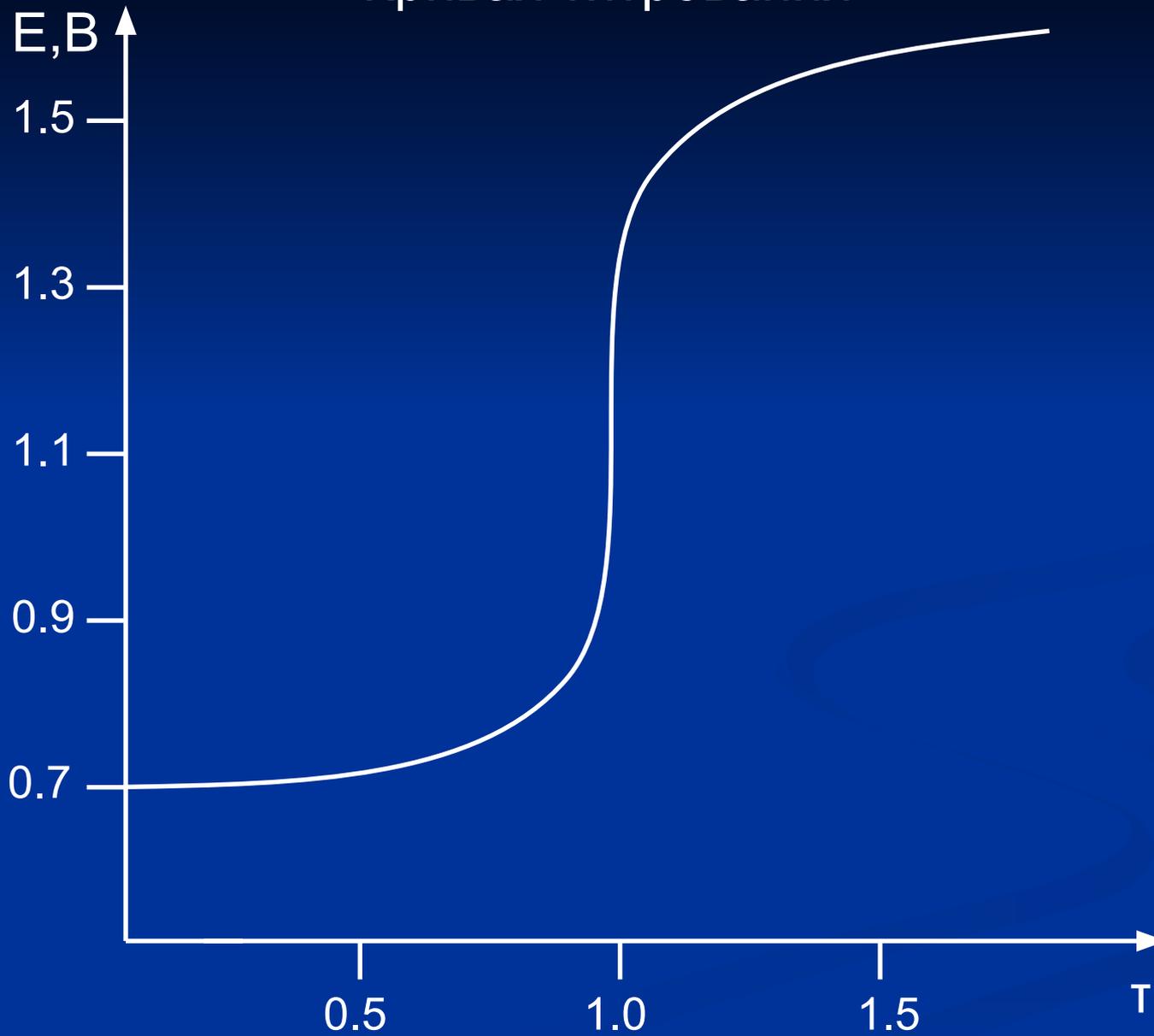
7	10.00	10.0/10 = 1.000	$E = [(1 \cdot 0.77 + 5 \cdot 1.51)]/[1 + 5] = 1.397$
---	-------	-----------------	---

После точки эквивалентности

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + (0.0118 \cdot \lg (T - 1))$$

8	10.05	10.05/10 = 1.005 перетитровано на 1 каплю	$E = 1.51 + (0.01185 \cdot \lg (1.005 - 1)) = 1.400$
9	10.10	10.10/10 = 1.010 перетитровано на 1 %	$E = 1.51 + (0.01185 \cdot \lg (1.010 - 1)) = 1.490$
10	11.00	11.00/10 = 1.100 перетитровано на 10 %	$E = 1.51 + (0.01185 \cdot \lg (1.100 - 1)) = 1.508$
11	15.00	15.00/10 = 1.500	$E = 1.51 + (0.01185 \cdot \lg (1.500 - 1)) = 1.509$

Кривая титрования



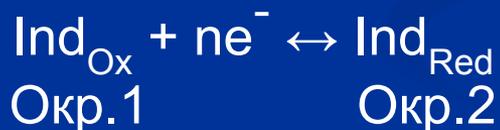
Скачок титрования:

$$\Delta E = E_{\Delta=1.01} - E_{\Delta=0.99} = E_2^0 + \frac{0.059}{n_2} \cdot \lg 10^{-2} - E_1^0 - \frac{0.059}{n_1} \cdot \lg 10^{-2} =$$

$$= E_2^0 - E_1^0 - 0.118/n_2 - 0.118/n_1$$

Если $n_1 = n_2 = 1$, то $\Delta E = E_2^0 - E_1^0 = 0.24$

Окислительно-восстановительные индикаторы



$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Ind}}^0 + \frac{-0.059}{n} \cdot \lg \frac{C_{\text{IndOx}}}{C_{\text{IndOx}}}$$

Интервал перехода окраски индикатора:

$$\Delta E = E_{\text{Ind}}^0 \pm \frac{0.059}{n}$$

Уравнение реакции образования комплекса:



Константа равновесия реакции - константа устойчивости комплексного соединения:

$$K_{\text{уст.}} = \frac{C_{ML_n}}{C_M \cdot C_{Ln}}$$

Уравнение диссоциации комплекса:



$$K_{\text{нестойкости}} = \frac{C_M \cdot C_{Ln}}{C_{ML_n}}; \quad K_{\text{уст.}} = \frac{1}{K_{\text{нестойкости}}}$$

Лиганды:

-OH – гидроксильная группа, -SH – сульфгидрильная (меркапто-) группа,

-COOH – карбоксильная группа

-NH₂- аминогруппа, =N-OH – оксимная группа, O=C< – карбонильная группа

Диметилглиоксим (реактив Чугаева):

