*Кривые окислительно-восстановительного титрования.*

Кривые титрования окислительно-восстановительных реакций могут быть построены или в координатах ионный показатель как функция объёма добавленного титранта, или в координатах окислительно-восстановительный потенциал как функция объёма добавленного рабочего раствора. На практике обычно применяют второй способ.

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,1 н. FeSO4 раствором 0,1 н. KMnO4 (*f* = 1/5) в кислой среде при [H+] = 1,0 в соответствии с уравнением реакции

|  |  |
| --- | --- |
| 5Fe2+ + MnO4- + 8H+ = 5Fe3+ + Mn2+ + 4H2O | (3.46) |

Константа равновесия этой реакции по уравнению (3.41) равна

|  |
| --- |
| и *К* = 1062. |

Очень большое числовое значение константы показывает, что равновесие реакции, протекающей при титровании, практически целиком сдвинуто вправо.

После добавления первых же капель перманганата калия в растворе образуются две окислительно-восстановительные пары: MnO4-/Mn2+ и Fe3+/Fe2+, потенциал каждой из которых можно вычислить по уравнению Нернста:

|  |  |
| --- | --- |
| ; | (3.47) |
| . | (3.48) |

При расчёте по любому из этих уравнений получится одно и то же значение потенциала. Однако из соображений простоты расчёта до точки эквивалентности потенциал целесообразно рассчитывать по уравнению (3.48), а после точки эквивалентности – по уравнению (3.47). Количество вещества Fe3+  до точки эквивалентности будет равно количеству вещества эквивалентов добавленного KMnO4, поскольку высокое числовое значение константы равновесия говорит практически полном сдвиге равновесия вправо.

Если к 100.0 мл 0,1 н. FeSO4 добавить 1,0 мл 0.1 н. KMnO4 (*f* = 1/5), то в результате реакции (3.46) образуется эквивалентное количество Fe3+, концентрация которого в растворе будет равна

|  |
| --- |
| , |

а концентрация ионов Fe2+ составит 0,099 моль/л. Окислительно-восстановительный потенциал раствора рассчитывается по уравнению (3.48):

|  |
| --- |
| . |

Остальная часть кривой титрования до точки эквивалентности рассчитывается аналогично (табл.3.1).

Т а б л и ц а 3.1. **Изменение *Е* при добавлении 0,1 н. KMnO4 (*f* = 1/5) к 100 мл 0,1 н. FeSO4 при *с*(Н+) = 1 моль/л**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Добавлено  KMO4, мл | [Fe3+] | [Fe2+] | [Fe3+]  [Fe2+] | *E*, B |
| 50,0 | 0,05 | 0,05 | 1,0 | 0,77 |
| 91,0 | 0,091 | 0,009 | 10,0 | 0,83 |
| 99,0 | 0,099 | 1,0 . 10-3 | 1 . 102 | 0,89 |
| 99,9 | 0,0999 | 1,0 . 10-4 | 1 . 103 | 0,95 |

В точке эквивалентности концентрация вещества рассчитывается с помощью константы равновесия

|  |  |
| --- | --- |
| . | (3.49) |

Равновесную концентрацию MnO4- в точке эквивалентности обозначим *х*, тогда [Fe2+] = 5*x* и концентрации остальных ионов составят: [Fe3+] = 0,1 – 5*x* = 5(0,02 – *x*) и [Mn2+] = 0,02 – *x*, примем также, что [H+] = 1. Подставляем равновесные концентрации в (3.49) и вычисляем *х*:

|  |
| --- |
| . |

При расчёте получаем , следовательно [MnO4-] =

= 2 . 10-12 моль/л; [Fe2+] = 5*x* = 1,0 . 10-11 моль/л. По уравнению (3.47) получаем

|  |
| --- |
| В, |

а по уравнению (3.48):

|  |
| --- |
| В |

Небольшое расхождение в величине *Е* вполне объяснимо округлением при расчёте равновесных концентраций. Потенциал в точке эквивалентности можно рассчитать при [H+] = 1 моль/л также по уравнению

|  |
| --- |
| B, |

где *Е*10 и *Е*20 – стандартные потенциалы *n*1 и *n*2  – число принятых или отданных электронов в полуреакции.

Избыток KMnO4 в 0,1 мл при разбавлении до 100,0 мл создаст в растворе концентрацию перманганата , концентрация  остаётся практически без изменений такой же, какой она была в точке эквивалентности. Подстановка этих значений в уравнение (3.47) даёт . Если перетитровать на 1,0 мл, то  и , а если на 10,0 мл, то  и . Кривая титрования перманганатом калия представлена на рис. 3.2.

|  |
| --- |
|  |
| **Рис. 3.2.** Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М FeSO4 0,1 н. раствором KMnO4 (*f* = 1/5) при [H+] = 1,0 |

 В области точки эквивалентности при переходе от раствора, недотитрованного на 0,1%, к раствору перетитрованному на 0,1% , потенциал изменяется более чем на 0,5 В. Резкий скачок потенциала позволяет использовать для обнаружения точки эквивалентности непосредственно потенциометрические измерения или окислительно-восстановительные (редокс-) индикаторы, окраска которых изменяется при изменении потенциала. В виду необратимости системы в условиях титриметрического анализа реально наблюдаемый скачок титрования будет несколько меньше, чем рассчитанный. Равновесные концентрации веществ в точке эквивалентности и в других точках кривой титрования зависят от константы равновесия, которая, в свою очередь, определяется разностью стандартных потенциалов, как это можно видеть из уравнения (3.39). Чем больше разность стандартных потенциалов, тем больше скачок титрования. Если хотя бы один из компонентов пары связать в прочный комплекс, перевести в малорастворимое соединение и т. д., то образуется новая пара, стандартный потенциал которой связан с потенциалом исходной пары и логарифмом константы соответствующей химической реакции.